

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

**VAGNER DOS SANTOS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PLATINA  
INCORPORADAS AO POLÍMERO CLORETO DE 3-n-PROPILPIRIDÍNIO  
SILSESQUIOXANO**

**PONTA GROSSA**  
**2009**

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**VAGNER DOS SANTOS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PLATINA  
INCORPORADAS AO POLÍMERO CLORETO DE 3-n-PROPILPIRIDÍNIO  
SILSESQUIOXANO**

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

**Orientador: *Prof. Dra. Karen Wohnrath***

**Co-orientador: *Prof. Dra. Christiana A.  
Pessoa***

**PONTA GROSSA**

**2009**

## Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

Santos, Vagner dos

S237p Preparação e caracterização de nanopartículas de platina incorporadas ao polímero cloreto de 3-n-Propilpiridínio silsesquioxano. / Vagner dos Santos. Ponta Grossa, 2009

121f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa .

Orientadora: Profa. Dra. Karen Wohnrath

Co-orientadora : Profa. Dra. Christiana A. Pessoa

1. Silsesquioxano. 2. Nanopartículas de platina.

3. Filmes automontados 4. Voltametria cíclica e dopamina.

I. Wohnrath, Karen. II. Pessoa, Christiana A. III. T

CDD: 547

## *D*edicatória

*“A mente que se abre a uma nova idéia, jamais voltará ao seu tamanho original”.*

*“Albert Einstein”*

*Aos meus queridos Pais Orlando e Carmensi,  
aos meus irmãos Eieser e Monalisa,  
e a minha esposa Cíntia.*

# Agradecimentos

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

- Principalmente a Deus por ter me proporcionado oportunidade e pela presença constante em todos os momentos da minha vida.
- A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Karen Wohnrath pela orientação, pela amizade, por seu exemplo de dedicação, ética e seus ensinamentos durante a realização do Mestrado.
- A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Christiana Andrade Pessoa pela coorientação, pela amizade e pela contribuição com seus conhecimentos e sugestões.
- Ao Prof. Dr. Jaren Raul Garcia pela amizade, por me auxiliar no laboratório, pelas sugestões e pelas discussões dos resultados que foram fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa e elaboração desta dissertação.
- Aos meus familiares pela compreensão, apoio e incentivo na realização deste Mestrado, em especial meus pais por sempre confiarem no meu potencial dando força e amor nas horas que precisei.
- A minha esposa Cíntia por me compreender nas horas que fiquei distante no decorrer deste trabalho, pelo apoio, incentivo e por todo seu amor e carinho.
- Ao grande amigo Jean Marcelo Pasetti, por acreditar em mim desde o início de minha carreira como professor, pelo incentivo e formação na minha profissão.
- Ao Prof. Dr. Valtencir Zucolotto (IFSC-USP) pelo fornecimento de materiais utilizados na pesquisa.
- Ao Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara (DQ-UNICENTRO), pelo fornecimento do polímero SiPy+Cl<sup>-</sup>.
- A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Lucimara Stolz Roman (DF-UFPR) e a Doutoranda Carla Canestraro (UFPR) pelas medidas de AFM.
- A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Célia Guadalupe T. J. Andrade (Departamento de Biologia Geral da UEL) pelas medidas de MET.
- Aos meus amigos Dyovani Coelho e Adir Kalinke, pelo apoio, auxílio no laboratório e tratamento de dados.

- À amiga Cliciane pela troca de informações e conhecimentos.
- Ao grande amigo Jorge Delezuck pela amizade desde o tempo de graduação, pela troca de informações e conhecimentos.

## RESUMO

Este trabalho descreve a preparação de nanopartículas de platina utilizando o polímero inorgânico cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano ( $SiPy^+Cl^-$ ) como nanoreator e estabilizante. O sistema composto pela nanopartícula metálica e o  $SiPy^+Cl^-$  (chamado de *híbrido Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>*) foi obtido via redução química do  $H_2PtCl_6$  na presença de  $SiPy^+Cl^-$ , usando ácido fórmico como agente redutor. A formação das nanopartículas de platina foi monitorada por espectroscopia de UV-vis medindo-se o decréscimo da intensidade da banda de 375 nm atribuída à absorção eletrônica dos íons  $PtCl_6^{2-}$ . O tamanho médio das nanopartículas foi determinado por medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e estão entre 3 e 40 nm. O *híbrido Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>* foi utilizado como um polication na preparação de filmes automontados sobre substrato FTO (óxido de estanho dopado com flúor) por meio da técnica *Layer-by-Layer* (LbL), sozinho, ou sendo alternado com o poliânion ácido polivinilsulfônico (PVS). Medidas de voltametria cíclica obtidas a partir dos filmes preparados confirmaram a incorporação de platina metálica no interior do polímero  $SiPy^+Cl^-$ , já que se pode observar o processo de adsorção e dessorção do hidrogênio em regiões de potencial características da platina. Os eletrodos formados com filmes automontados de Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>/PVS e PVS/Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foram testados como catalisador para a oxidação da dopamina (DA) em diferentes concentrações ( $1,0 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> a  $2,17 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>). O filme LbL contendo 12 bicamadas de PVS/Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foi o que apresentou uma melhor homogeneidade na distribuição do material sobre o substrato, conforme determinado por medidas de microscopia de força atômica (AFM). Este último, também foi o que apresentou uma melhor reposta eletroquímica na determinação de DA em concentrações abaixo de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> (maior sensibilidade) em relação aos eletrodos constituídos por: um filme LbL formado apenas com o híbrido, uma placa de platina e uma placa de FTO. Além disso, o limite de detecção (LOD) para a DA utilizando o filme LbL contendo 12 bicamadas de PVS/Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foi da ordem de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, enquanto que os demais eletrodos apresentaram valores maiores. Estes resultados indicam que a aplicação desse eletrodo, formado por filmes LbL, mostram um novo material para detecção eletroquímica da DA criando a possibilidade de substituir os eletrodos convencionais de platina. Além da possibilidade, no futuro, da aplicação dos eletrodos LbL nas detecções de dopamina *in vivo*.

Palavras-Chave: Silsesquioxano, Nanopartículas de platina, Filmes automontados, voltametria cíclica e dopamina



## ABSTRACT

This work describes the preparation of platinum nanoparticles using the inorganic polymer 3-n-propylpyridine silysesquioxane chloride ( $SiPy^+Cl$ ) as nanoreactor and stabilizer. The system comprising the metallic nanoparticle and the  $SiPy^+Cl$  (called hybrid  $Pt-SiPy^+Cl$ ) was obtained by chemical reduction of  $H_2PtCl_6$  in the presence of  $SiPy^+Cl$ , using formic acid as reducing agent. The formation of platinum nanoparticles was monitored by UV-vis spectroscopy by measuring the decrease in the intensity of the band in ca. 375 nm attributed to the electronic absorption of  $PtCl_6^{2-}$  ions. The average size of the nanoparticles was determined by transmission electron microscopy (TEM) and is between 3 and 40 nm. The hybrid  $Pt-SiPy^+Cl$  was used as a polycation in the preparation of layer-by-layer (LbL) films on FTO substrate (tin oxide doped with fluorine), alone, or being alternated with polyanion polyvinylsulphonic acid (PVS). Measurements of cyclic voltammetry obtained from prepared films confirmed the incorporation of metallic platinum in the polymer  $SiPy^+Cl$ , as can be seen by the adsorption and desorption of hydrogen in potential regions characteristics for platinum. The electrodes containing LbL films of  $Pt-SiPy^+Cl/PVS$  and  $PVS/Pt-SiPy^+Cl$  were tested as catalyst for dopamine (DA) oxidation at different concentrations ( $1.0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> to  $2.17 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>). The film containing 12 LbL bilayers of  $PVS/Pt-SiPy^+Cl$  presented the greater homogeneity in the distribution of material on substrate, as determined by atomic force microscopy (AFM). The former also has the better response for the electrochemical determination of DA in concentrations lower than  $1.0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (greater sensitivity) when compared to electrodes made of: a LbL film containing only the hybrid, a platinum plate and a FTO plate. Moreover, the limit of detection (LOD) for DA using the LbL film containing 12 bilayers of  $PVS/Pt-SiPy^+Cl$  was in the order of  $1.0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, while the other electrodes showed higher values. These results indicate that the application of this electrode formed by LbL films illustrate a new material for DA electrochemical detection, generating the possibility of replacing the conventional platinum electrodes. Moreover, in the future, there is the possibility of the application of this LbL film electrode as a sensor for *in vivo* DA detection.

Key-Words: silysesquioxane, platinum nanoparticles, LbL films, cyclic voltammetry and dopamine

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> -	Esquema da síntese de nanopartículas de ouro no PAMAM [1].....	<b>07</b>
<b>Figura 2</b> -	Ilustração esquemática do método Langmuir-Blodgett para a fabricação de filmes. a) orientação das moléculas na subfase; transferência das monocamadas para um substrato sendo: b) retirada do substrato e deposição da 1ª monocamada e c) imersão do substrato e deposição da 2ª monocamada [47].....	<b>14</b>
<b>Figura 3</b> -	Imagem de MET de nanopartículas de ouro [50].....	<b>16</b>
<b>Figura 4</b> -	Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pela técnica de automontagem [4].....	<b>17</b>
<b>Figura 5</b> -	Esquema de formação do filme LbL contendo bicamadas de HA e PAH [56].....	<b>20</b>
<b>Figura 6</b> -	Esquema da formação de bicamadas do híbrido PVS e PAMAM-Pt (adaptado de [21]).....	<b>22</b>
<b>Figura 7</b> -	Imagem de MET para uma camada de PAMAM-Pt. (a) imagem de nanopartículas com resolução de tamanho de 200 nm (b) imagem de nanopartículas com redução de tamanho de 5 nm [36].....	<b>24</b>
<b>Figura 8</b> -	Imagens de MET de nanopartículas de platina na presença de poliacrilato de sódio. [69].....	<b>25</b>
<b>Figura 9</b> -	MEV de um filme automontado de nanopartículas de HexFeCu/PAH cuja camada superficial é constituída por PAH. [8].....	<b>25</b>

- Figura 10** - Diagrama ilustrativo de um equipamento de AFM [70]..... **27**
- Figura 11** - Curva de força pela distância de separação entre a agulha e a amostra [70]..... **27**
- Figura 12** - Imagem de microscopia de força atômica (AFM) de um filme LbL com 10 bicamadas de PAMAM-Pt/PVS sobre substrato de vidro [36].. **28**
- Figura 13** - Espectro de absorção de UV-vis de uma solução de solução de  $\text{KAuCl}_4$  (—); espectro de absorção da suspensão PAMAM-Au (—). A figura inserida mostra a imagem MET após 200 minutos de reação de 1 camada de nanopartículas de ouro bem organizadas sobre grade de cobre com uma resolução de 5 nm [21]..... **30**
- Figura 14** - Espectros de absorção na região do UV-vis para filmes automontados de QNiTsPc [4]..... **30**
- Figura 15** - Espectros de FTIR de PAMAM e do filme LbL PAMAM-Au depositados sobre substrato de silício [21]..... **32**
- Figura 16** - Voltamogramas Cíclicos de um filme LbL contendo 10 bicamadas de Pt-PAMAM/PVS depositado em ITO, em uma solução de (a) ácido sulfúrico (pH = 1) sem metanol e (b) ácido sulfúrico (pH = 1) com metanol [36]..... **36**
- Figura 17** - (a) Esquema da preparação do eletrodo para determinação de terbutalina obtido a partir da técnica SAM e LbL. (b) Voltamograma de pulso diferencial da terbutalina com eletrodo modificado em PBS (pH = 7) e ,1 mol/L de  $\text{LiClO}_4$  com o eletrodo modificado Au/BDT/Nanopartículas de Au/Fc; (1)  $0,32 \cdot 10^{-5}$  mol/L, (2)  $0,75 \cdot 10^{-5}$  mol/L, (3)  $1,12 \cdot 10^{-5}$  mol/L, (4)  $2,08 \cdot 10^{-5}$  mol/L, (5)  $4,35 \cdot 10^{-5}$  mol/L

	(terbutalina) [adaptado referência 50].....	37
<b>Figura 18 -</b>	Voltamograma de onda quadrada do 4-clorofenol ( $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, 0,1 mol/L de tampão com pH 6, $f = 100$ s <sup>-1</sup> , $v_s = 50$ Mv, $\Delta E_s = 2$ mV). A) corrente resultante; b) corrente direta; c) corrente reversa [77].....	38
<b>Figura 19 -</b>	Reação de oxidação da dopamina para dopaminaquinona [88].....	39
<b>Figura 20 -</b>	Figura idealizada mostrando os grupos cloreto de 3-n-propilpiridínio ligados a um esqueleto de silsesquioxano. [6] <i>Patente: BR9803053-A</i>	41
<b>Figura 21 -</b>	Estrutura do polímero ácido polivinilsulfônico (PVS).....	45
<b>Figura 22 -</b>	Esquema de formação de um filme LbL PVS/HIB sobre substrato de ITO e FTO (adaptado de [36]).....	45
<b>Figura 23 -</b>	Esquema da incorporação das nanopartículas de platina no $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ .	48
<b>Figura 24 -</b>	Espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções aquosas de (a) $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ 1 mmol.L <sup>-1</sup> ; (b) ácido fórmico 0,5 mol.L <sup>-1</sup> ; (c) $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 3 mmol.L <sup>-1</sup> .....	49
<b>Figura 25 -</b>	Sobreposição dos espectros de UV-vis de $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ 1 mmol.L <sup>-1</sup> , ácido fórmico 0,5 mol/L e $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 3 mmol/L.....	50
<b>Figura 26 -</b>	Espectros de absorção na região do UV-vis da solução contendo a mistura de $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , ácido fórmico e $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ na proporção 1:1:1 dissolvidos em água.....	51
<b>Figura 27 -</b>	Cinética de formação de partículas de platina a partir da redução dos íons $\text{Pt}^{4+}$ do ácido cloroplático ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) 1 mmol/L, e uma solução	

	contendo $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , ácido fórmico e $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ na proporção de 1:1:1.....	52
<b>Figura 28 -</b>	Imagens de MET do Híbrido com $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ $1\text{mmol.L}^{-1}$ . Aumento de (A) 26500 vezes (B) 37000 vezes; (C) 97000 vezes; (D) 235000 vezes.....	53
<b>Figura 29 -</b>	Imagens de MET do Híbrido com $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ $3\text{mmol.L}^{-1}$ . Aumento de (A) 3900 vezes (A1) 23000 vezes; (B) 135000 vezes; (C) 46000 vezes....	54
<b>Figura 30 -</b>	Espectro de FTIR do polímero $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ em pastilha de KBr.....	56
<b>Figura 31 -</b>	Sobreposição de espectros de FTIR de (a) Filmes automontados contendo 16, 30, 40 camadas de PVS e um filme cast; (b) Filmes automontados contendo 16, 30, 40 camadas de $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ e um filme cast; (c) Filmes automontados contendo 16, 30, 40 camadas de Pt- $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ e dois filmes cast.....	57
<b>Figura 32 -</b>	Espectros de FTIR para filme automontado contendo 40 bicamadas PVS/Pt- $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , filme cast de Pt- $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , filme cast de $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ e filme Cast de PVS.....	58
<b>Figura 33 -</b>	Imagens de AFM de filmes contendo 1 camada de PVS (a); 1 camada de híbrido (b); 1 camada de $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ (c) e FTO (d). A janela de varredura para as imagens foi de 10. 10 $\mu\text{m}$ .....	59
<b>Figura 34 -</b>	Imagens de AFM de filmes contendo 1 bicamada de PVS/HIB (a); 5 bicamada de híbrido PVS/HIB (b); 12 bicamada de PVS/HIB (c); 20 bicamadas de PVS/HIB (d); 30 bicamadas de PVS/HIB (e) e 5 bicamadas de HIB/PVS (f). A janela de varredura para as imagens foi de 10. 10 $\mu\text{m}$ .....	61

- Figura 35** - Voltamogramas cíclicos do filmes sobre substrato de ITO realizados com velocidade de  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ mol/L}$  vs  $\text{H}^+/\text{H}^2$  de: (A) branco (ITO); (B) filme LbL contendo 5 camadas de  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ ; (C) filme LbL contendo 5 camadas de PVS; (D) filme LbL contendo 5 camadas do híbrido  $\text{Pt}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ ; (E) filme LbL contendo 5 bicamadas do compósito  $\text{PVS}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Pt}$  ; (F) filme LbL contendo 5 camadas do compósito  $\text{Pt}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{PVS}$ ..... **64**
- Figura 36** - Esquema de formação de duas bicamadas do filme automontado pela técnica LbL do  $\text{PVS}/\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$ , destacando o poliânion e o polication (adaptado de [1] )..... **66**
- Figura 37** - Voltamogramas Cíclicos de (a) Platina pura medida em varredura de  $30\text{ mV/s}$  e (b) filme LbL contendo 5 camadas de Híbrido ( $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$ ) sobre substrato ITO medida em varredura de  $100\text{ mV/s}$  utilizando eletrólito suporte  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ mol/L}$ ..... **67**
- Figura 38** - Voltamogramas Cíclicos de (a) FTO na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ mol/L}$  e (b) FTO na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ mol/L}$  sobreposto ao FTO na presença de  $\text{DA}$   $2,17 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$  utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ mol/L}$  como eletrólito suporte e velocidade de varredura de  $30\text{ mV/s}$ ..... **68**
- Figura 39** - Representação esquemática da oxidação da dopamina para dopaminaquinona [88]..... **69**
- Figura 40** - Voltamogramas Cíclicos do filme de híbrido com 1, 4, 8, 12 e 16 camadas sobrepostos na presença de  $\text{DA}$   $3,57 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$  utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ mol/L}$  como eletrólito suporte e velocidade de varredura de  $30\text{ mV/s}$ ..... **70**
- Figura 41** - Voltamogramas Cíclicos do filmes LbL de HIB/PVS com 1, 4, 8, 12 e

- 16 bicamadas sobrepostos na presença de DA  $3,57 \cdot 10^{-4}$  mol/L..... **70**
- Figura 42 -** Voltamogramas Cíclicos do filmes LbL de PVS/HIB com 1, 4, 8, 12 e 16 camadas sobrepostos na presença de DA  $3,57 \cdot 10^{-4}$  mol/L utilizando  $H_2SO_4$  0,5 mol/L como eletrólito suporte e velocidade de varredura de 30 mV/s..... **71**
- Figura 43 -** Sobreposição dos voltamogramas cíclicos obtidos com FTO, platina, 12 camadas de Híbrido, 12 bicamadas de PVS/HIB e 12 bicamadas de HIB/PVS utilizando  $H_2SO_4$  0,5 mol/L como eletrólito suporte e velocidade de varredura de 30 mV/s..... **72**
- Figura 44 -** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos FTO (A) e Platina (B) em diferentes concentrações de dopamina ( $1,0 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> a  $2,17 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) no eletrólito de  $H_2SO_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> estudado na velocidade de varredura de 30 mV/s. Curvas analíticas para dopamina obtida com os eletrodos FTO (A1) e Platina (B1)..... **74**
- Figura 45 -** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de filme contendo 12 camadas de Híbrido (C) e 12 bicamadas de HIB/PVS (D) em diferentes concentrações de dopamina ( $1,0 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> à  $2,17 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) no eletrólito de  $H_2SO_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura de 30 mV/s. Curvas analíticas para dopamina obtida com os eletrodos 12 camadas de Híbrido (C1) e 12 bicamadas de HIB/PVS (D1)..... **75**
- Figura 46 -** (E) Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de filme contendo 12 bicamadas de PVS/HIB em diferentes concentrações de dopamina ( $1,0 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> à  $2,17 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) no eletrólito de  $H_2SO_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura de 30 mV/s. Curva analítica para dopamina obtida com os eletrodos 12 bicamadas de PVS/HIB (E1)... **76**

- Figura 47 -** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de filmes em diferentes velocidades de varredura (30, 60, 90 e 120  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ); (A) Filme LbL contendo 12 camadas de Híbrido; (B) Filme LbL contendo 12 bicamadas de HIB/PV; (C) Filme LbL contendo 12 bicamadas de PVS/HIB ; (D) Relação entre a corrente ( $I_{pa}$ ) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) na presença de  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de DA para eletrodos de (1) Híbrido, (2) HIB/PVS e (3) PVS/HIB. Eletrólito suporte  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ..... **81**
- Figura 48 -** Gráficos de  $I_{pa}/v^{1/2}$  em função da velocidade de varredura dos eletrodos modificados com 12 bicamadas de HIB/PVS (A) 12 camadas de Híbrido (B) e 12 bicamadas de PVS/HIB . Dados obtidos dos voltamogramas cíclicos registrados em diferentes velocidades de varredura (30, 60, 90, e 120  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  contendo  $2,6 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de dopamina..... **83**
- Figura 49 -** Voltamogramas Cíclicos de (A) Híbrido, (B) HIB/PVS e (C) PVS/HIB, sem DA, com DA  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e após lavagem. Eletrólito suporte  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  ..... **84**
- Figura 50 -** Voltamogramas cíclicos de (A) Híbrido, (B) HIB/PVS e (C) PVS/HIB, em  $2,6 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de dopamina, no eletrólito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  , velocidade de varredura 50  $\text{mV/s}$ . Gráficos à direita: correlação entre a corrente de pico anódica e o número de ciclos, e potencial de pico anódico e número de ciclos para os eletrodos de Filmes LbL de Híbrido, HIB/PVS e PVS/HIB..... **86**



**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1 -</b>	Rugosidade média dos grãos (nm) da superfície do FTO e dos filmes contendo 1 camada de PVS, 1 camada de Híbrido e 1 camada de SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .....	<b>60</b>
<b>Tabela 2 -</b>	Rugosidade média dos grãos (nm) da superfície dos filmes contendo 5 bicamadas de HIB/PVS; 1, 5, 12, 20 e 30 bicamadas de PVS/HIB...	<b>62</b>
<b>Tabela 3 -</b>	Figuras de mérito analítico (equação de calibração, coeficiente de correlação (R), sensibilidade e limite de detecção dos eletrodos para determinação de DA).....	<b>77</b>
<b>Tabela 4 -</b>	Figuras de mérito analítico (potencial, desvio padrão).....	<b>78</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

DA .....	dopamina
AA .....	ácido ascórbico
$\Delta E$ .....	diferença de potencial
$E_{pa}$ .....	POTENCIAL DE PICO ANÓDICO
$E_{pc}$ .....	POTENCIAL DE PICO CATÓDICO
LOD .....	LIMITE DE DETECÇÃO
MET .....	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO
MEV .....	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
AFM .....	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA
PAMAM .....	POLIAMINOAMIDA
VC .....	VOLTAMETRIA CÍCLICA
FTIR .....	INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER
LbL .....	LAYER BY LAYER
SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .....	3-n-PROPILPIRIDÍNIO SILSESQUIOXANO
Pt- SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .....	HÍBRIDO OU NANOHÍBRIDO
PVS .....	ÁCIDO POLIVINILSULFÔNICO
VPN .....	VOLTAMETRIA DE PULSO NORMAL
VPD .....	VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL
VPND .....	VOLTAMETRIA DE PULSO NORMAL DIFERENCIAL
SAM .....	AUTOMONTAGEM DE MONOCAMADA
LB .....	LANGMUIR-BLODGETT
PVS/HIB .....	FILME AUTOMONTADO NA ORDEM PVS/ HÍBRIDO
HIB/PVS .....	FILME AUTOMONTADO NA ORDEM HÍBRIDO/ PVS
ITO .....	ÓXIDO DE ESTANHO DOPADO COM ÍNDIO
FTO .....	ÓXIDO DE ESTANHO DOPADO COM FLÚOR

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
1.1 APRESENTAÇÃO.....	01
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	02
1.2.1 NANOTECNOLOGIA E NANOCIÊNCIA.....	02
1.2.2 NANOMATERIAIS.....	03
1.2.3 NANOPARTÍCULAS.....	04
1.2.4 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	06
1.2.5 NANOPARTÍCULAS DE PLATINA.....	07
1.2.6 MÉTODO DE OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS METÁLICAS.....	08
1.2.7 IMOBILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS PARA CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS NANOESTRUTURADOS.....	12
1.2.8 FABRICAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS COM A TÉCNICA LbL.....	16
1.2.9 PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM FILMES LbL.....	18
1.2.10 FILMES AUTOMONTADOS EMPREGADOS EM SENSORES.....	19
1.2.11 FILMES AUTOMONTADOS UTILIZADOS EM BIOSSENSORES.....	20
1.2.12 FILMES AUTOMONTADOS CONTENDO DENDRÍMEROS.....	21
1.2.13 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E FILMES AUTOMONTADOS.....	23
1.2.14 TÉCNICAS MORFOLÓGICAS.....	23
1.2.15 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	28

1.2.16	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	32
1.2.17	OXIDAÇÃO DA DOPAMINA.....	38
1.2.18	PROPRIEDADES DO POLÍMERO CLORETO DE 3-N-PROPILPIRIDÍNIO SILSESQUIOXANO (SIPY <sup>+</sup> CL <sup>-</sup> ).....	40
	<b>CAPÍTULO 2 - DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA.....</b>	<b>42</b>
	<b>CAPÍTULO 3 – OBJETIVOS.....</b>	<b>43</b>
	<b>CAPÍTULO 4- PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>44</b>
4.1	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PLATINA NA MATRIZ ORGÂNICA (SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ).....	44
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PLATINA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	44
4.3	FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES <i>LAYER BY LAYER</i> .....	44
4.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	46
4.5	ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS FILMES POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA .....	46
4.6	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	46
	<b>CAPÍTULO 5- RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>48</b>
5.1	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PLATINA.....	48
5.2	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-Vis.....	48
5.2.1	CINÉTICA DA SÍNTESE.....	51
5.3	CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	52

5.4	FORMAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS (LbL).....	55
5.5	CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> UTILIZANDO FTIR.....	56
5.6	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES LbL UTILIZANDO FTIR.....	56
5.7	ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS FILMES LbL POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA .....	59
5.8	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES LbL POR VOLTAMETRIA CÍCLICA .....	63
5.9	OXIDAÇÃO DA DOPAMINA .....	68
5.10	CARACTERIZAÇÃO DO TRANSPORTE DE CARGA.....	80
5.11	CONFIRMAÇÃO DA ELETROCATÁLISE.....	82
	<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>88</b>
	<b>CAPÍTULO 7 - PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>90</b>
	<b>CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>91</b>

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 APRESENTAÇÃO

O grande interesse nas propriedades que surgem quando um determinado material atinge a escala nanométrica, faz com que muitos pesquisadores busquem formas alternativas para sintetizar nanomateriais. Essas novas propriedades podem ser aproveitadas em diversos setores como a indústria, meio ambiente, medicina e ciência de superfícies [1]. Por exemplo, na medicina, o fato do material nanométrico ser suficientemente grande para se combinar com diversos tipos de moléculas, mas suficientemente pequeno para se alojar no interior de uma célula, tem impulsionado o avanço nas pesquisas dentro deste campo [2].

Sabe-se que materiais com a escala nanométrica proporcionam um grande aumento na área superficial [3], isso possibilita a aplicação de certos nanomateriais como a platina, na fabricação de eletrodos modificados para que estes sejam utilizados, por exemplo, no processo redox de oxidação da dopamina (DA) [4].

Uma forma atrativa de conferir materiais com uma área superficial com alta organização molecular em escala nanométrica é através da técnica de automontagem ou LbL (*do inglês Layer-by-Layer*). Esta técnica além de se caracterizar por permitir um alto controle de parâmetros como espessura e arquitetura molecular, é uma alternativa viável para a produção de filmes finos orgânicos e inorgânicos devido à sua simplicidade experimental e baixo custo [5].

No presente trabalho, a técnica LbL será explorada para a fabricação de filmes finos obtidos a partir da incorporação de nanopartículas de platina ao polímero inorgânico cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano ( $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ ). O polímero  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  será utilizado devido ao fato de apresentar excelentes propriedades de formação de filmes [6] e possuir cavidades internas que podem servir de moldes para formação de nanopartículas, atuando como uma espécie dendrítica. O híbrido formado pelas nanopartículas de platina e o polímero  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  é considerado um compósito. Compósitos são formados pela combinação

de duas ou mais substâncias de natureza diferentes. Cada substância mantém suas propriedades individuais, mas quando misturadas novas propriedades físicas, químicas e biológicas podem surgir [7]. O híbrido SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>/Pt será utilizado para preparação de filmes automontados alternado com o PVS (ácido polivinilsulfônico), outro polímero que também possui propriedades de formação de filmes [1]. As propriedades do compósito formado serão avaliadas por técnicas espectroscópicas, morfológicas e eletroquímicas. Os filmes automontados depositados no substrato FTO terão seu comportamento eletroquímico analisados na presença de dopamina.

## 1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.2.1 NANOTECNOLOGIA E NANOCIÊNCIA

Em resposta às necessidades de superação e de melhora das propriedades dos materiais surgiram a nanociência e a nanotecnologia como uma evolução natural da ciência [8]. São várias as definições encontradas para nanociência e nanotecnologia, entre elas as reportadas pela Royal Society e pela Royal Academy of Engineering (2004) [9]: “Nanociência é o estudo do fenômeno e da manipulação de materiais nas escalas atômica, molecular e macromolecular, onde as propriedades diferem significativamente daquelas em maior escala” e “Nanotecnologias são os projetos, as caracterizações, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas com controle de forma e tamanho na escala nanométrica”. Embora a nanociência e a nanotecnologia possuam definições diferentes, em muitos casos, quando se menciona a palavra nanotecnologia, ela pode ser entendida como pesquisa científica, ou seja, o termo nanotecnologia geralmente significa nanociência [3].

A nanotecnologia envolve a pesquisa de materiais que possuem uma dimensão de até 100 nm, que sejam manipulados por processos que possibilitem o controle de suas propriedades físicas e químicas e possam ser combinados para formarem estruturas maiores [10]. A investigação de materiais em escala

nanométrica desempenha importante papel na moderna ciência dos materiais, como exemplo pode ser citado o uso de nanopartículas na indústria, meio ambiente, medicina e ciência de superfícies [1].

Na nanoescala surgem novos fenômenos que não aparecem na macroescala, portanto as novas propriedades que surgem na nanoescala são exploradas através de dispositivos em níveis atômicos e moleculares [11].

Entre os efeitos que surgem quando se manipula materiais na ordem nanoescalar se destacam os efeitos de tamanho e efeitos induzidos pelo aumento na área superficial. Quando se reduz o tamanho de um material ocorre uma substituição da estrutura eletrônica normal por uma série de níveis eletrônicos discretos, além disso, o aumento na área superficial aumenta o número de sítios reacionais. O aumento da reatividade pode proporcionar uma diminuição na temperatura de processamento de alguns materiais reduzindo, portanto, gastos com energia, e possibilitando a moldagem a frio de vários materiais tradicionais [3].

As propriedades físicas dos materiais nanoestruturados estão diretamente relacionadas com os efeitos de tamanho e as propriedades químicas estão relacionadas com os efeitos provocados pelo aumento na área superficial, especialmente em catálises heterogêneas e sensores. Os efeitos de tamanho podem ser observados em medidas de propriedades mecânicas, ópticas, elétricas, magnéticas etc., enquanto que os efeitos provocados pelo aumento na área superficial podem ser observados por meio de medidas das propriedades termodinâmicas como pressão de vapor, calor específico, condutividade, estabilidade térmica e ponto de fusão [12].

### 1.2.2 NANOMATERIAIS

Por definição nanomateriais são estruturas que possuem pelo menos uma de suas dimensões menor que 100 nm. Como exemplos podemos citar os filmes finos com duas dimensões [13], fios e tubos com uma dimensão [14] e as partículas com três dimensões [15].



Há uma grande variedade de nanomateriais, mas o destaque pode ser dado aos nanotubos de carbono descobertos em 1991 por Sumio Iijima [14]. Em 1985 Kroto e colaboradores sintetizaram os fulerenos, uma forma de bloco de construção de carbono também chamada de *buckminster* [16]. Os fulerenos conduziram à descoberta dos nanotubos de carbono, basicamente constituído por uma folha de carbono enrolada de modo a conectar suas extremidades formando um tubo. Os nanotubos de carbonos são 100 mil vezes mais finos que um fio de cabelo, possuem alta resistência mecânica, e não quebram nem deformam quando submetidos a alta pressão [14]. Dependendo da forma com que os anéis hexagonais são arranjados na superfície tubular, os nanotubos podem ser condutores ou semicondutores [17], além de serem excelentes condutores de calor. Devido às suas propriedades extraordinárias os nanotubos de carbono podem ser utilizados para diversas aplicações nanotecnológicas [18].

Outra classe de nanomateriais muito estudada são os dendrímeros, macromoléculas conhecidas como moléculas cascatas que foram sintetizados acidentalmente por Tomalia [19]. Essas macromoléculas são monodispersas, altamente ramificadas que apresentam estruturas bem definidas e uma massa molar uniforme, e tem sido utilizadas como nanoreator com estabilização efetiva de nanopartículas [20]. Os dendrímeros apresentam cavidades internas que podem servir de moldes para o crescimento de nanopartículas metálicas. Como estas cavidades apresentam tamanho nanométrico, elas impedem o crescimento das partículas fazendo com que estas permaneçam na nanoescala [21].

### 1.2.3 NANOPARTÍCULAS

Nanopartículas são um tipo de nanomaterial [3] que como já mencionado, devido a diminuição de tamanho apresentam propriedades físico-químicas totalmente diferentes dos materiais com proporções maiores. São essas novas propriedades que surgem na nanoescala que despertam interesse nesses tipos de materiais. Por exemplo, nanopartículas de óxido de zinco e dióxido de titânio se

tornam transparentes e são capazes de absorver e refletir radiação UV, por isso podem ser utilizadas em protetores solares [8].

Outra propriedade interessante das nanopartículas é a relação do tamanho da partícula com sua condutividade. O que define se um material é condutor, isolante ou semicondutor, é a diferença nas respectivas energias de GAP, ou seja, entre as bandas de valência e de condução. Para materiais nanoestruturados, um pequeno número de átomos confinados no retículo cristalino faz com que sua estrutura atômica com níveis eletrônicos discretos (onde antes eram bandas) dê origem a novos fenômenos como o supermagnetismo, mudanças nas propriedades mecânicas [22] e ópticas [23].

As nanopartículas metálicas têm também suas propriedades modificadas em relação ao metal na macroescala. Um exemplo é a mudança de cor do ouro quando se encontra na nanoescala, que passa de amarelo para vermelho, roxo ou azul dependendo do tamanho [24]. Para metais essa mudança se deve a oscilação de elétrons na banda de condução, conhecida como oscilação plasmônica [25]. A luz penetra nas partículas, pois o diâmetro das partículas é da ordem da profundidade da penetração das ondas eletromagnéticas nos metais. Há um deslocamento dos elétrons da banda de condução pelo campo existente dentro das partículas com respeito às cargas positivas, gerando cargas opostas em lados opostos da partícula e conseqüentemente uma atração eletrostática entre as mesmas. Se a freqüência de oscilação da luz entra em ressonância com a freqüência de oscilação coletiva de elétrons, ela pode provocar intensas oscilações até mesmo um campo incidente de baixa intensidade. Essa freqüência de oscilação está relacionada com a separação de cargas e conseqüentemente com o tamanho das partículas, sendo perceptível então, mudança de cores quando o tamanho da partícula muda [26]. No caso do ouro, essa oscilação se encontra na região visível do espectro. Embora o ouro apresente características inertes, sua diminuição de tamanho possibilita sua atuação como catalisador. Um exemplo é a alta atividade catalítica apresentada pelas nanopartículas de ouro na oxidação química e eletroquímica do monóxido de carbono e metanol [27].

#### 1.2.4 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Os métodos de síntese de nanopartículas metálicas se dividem em métodos físicos e métodos químicos [28]. Os físicos são conhecidos como *top down*, e vão da escala macro para a micro, constituem a quebra de partículas maiores para que fiquem com tamanhos nanométricos. Os métodos químicos são conhecidos como *bottom up*, são baseados em reações químicas com a utilização de precursores moleculares ou atômicos que permitem um maior controle sobre as características das nanopartículas que se deseja obter, além de sua maior simplicidade e eficácia.

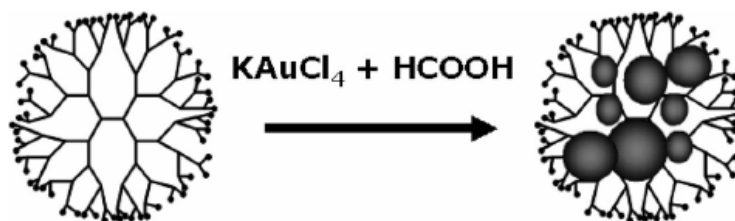
Geralmente a formação do material *bulk* fornece energia que favorece o crescimento da partícula, sendo que a retirada desta energia de ativação (pela diminuição da temperatura do sistema, por exemplo) resulta num crescimento “interrompido” e desta forma, permite o controle cinético do tamanho da partícula [29].

Um método de crescimento de nanopartículas é a evaporação de um metal por aquecimento ou com radiação laser, formando o chamado feixe de clusters (*aglomerados de pontos, átomos ou nanopartículas*). A desvantagem deste método é que as nanopartículas metálicas são geradas sem recobrimento, tendo uma alta energia superficial, se agregando na forma de um pó policristalino, favorecido termodinamicamente pelas ligações metal-metal [30].

Um método químico, bastante utilizado, consiste na redução de um sal metálico apropriado na presença de um estabilizador [31]. Esses estabilizadores ou passivadores são moléculas que servem para estabilizar termodinamicamente as nanopartículas metálicas, formando uma cobertura, geralmente uma monocamada, auto-organizada sobre a superfície impedindo o crescimento e a coalescência. Os estabilizadores controlam a forma e o tamanho das nanopartículas e também podem funcionalizá-las, modificando seu comportamento químico [32].

Há também o método de síntese que impede a aglomeração e evita o crescimento das partículas, que consiste na utilização de partículas eletricamente carregadas, que por repulsão entre as cargas não se aglomeram [8].

Atualmente, investigam-se propriedades de nanocompósitos híbridos de partículas metálicas incorporadas a matrizes orgânicas. Em alguns casos, a matriz escolhida é um dendrímero. Esta macromolécula pode sofrer algumas modificações e suas cavidades podem servir de moldes para a síntese de nanopartículas metálicas [21]. Nesta técnica inovadora de crescimento de nanopartículas, íons metálicos são complexados no interior do dendrímero com adição de um forte agente redutor que faz com que os íons sejam convertidos a metais com proporções nanométricas [8]. Um exemplo é a síntese de nanopartículas de ouro no dendrímero poliamidoamina (PAMAM) que utiliza como redutor o ácido fórmico para converter os íons áuricos presentes no sal  $\text{KAuCl}_4$  em nanopartículas metálicas de ouro, conforme representado na Figura 1 [1].



**Figura 1** - Esquema da síntese de nanopartículas de ouro no PAMAM [1].

Outros redutores que podem ser utilizados para crescimento de uma grande variedade de nanopartículas como Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Rh e Ru em matrizes orgânicas como os dendrímeros são  $\text{H}_2$  e  $\text{NaBH}_4$  [33].

### 1.2.5 NANOPARTÍCULAS DE PLATINA

As principais fontes de energia utilizadas em diversas aplicações são os combustíveis fósseis. O grande problema é que, além de não renováveis, estes combustíveis liberam uma grande quantidade de poluentes como o  $\text{CO}_2$ , CO, NO,  $\text{SO}_2$ , hidrocarbonetos e particulados, extremamente nocivos para a saúde e

responsáveis por fenômenos atmosféricos indesejáveis como, por exemplo, o efeito estufa e a chuva ácida [34].

Tendo em vista o controle da poluição ambiental, vem sendo muito importante o investimento na pesquisa de sistemas de geração de energia mais eficientes, menos poluentes e menos nocivos à saúde do homem. As células a combustível têm-se mostrado uma alternativa interessante e promissora na solução dos problemas da geração de energia elétrica limpa e com alta eficiência, e apresentam grandes possibilidades para a conversão de energia no futuro. As células atuais mais eficientes operam reduzindo oxigênio no cátodo e oxidando hidrogênio no ânodo [34].

A importância da platina para o processo eletrocatalítico em células combustíveis fez com que surgissem várias técnicas de preparação de nanopartículas deste metal nobre [91].

Ye e Crooks [35] mostraram que o híbrido formado por nanopartículas de platina incorporadas à matriz orgânica poliamidoamina (Pt-PAMAM) é um bom catalisador para eletroredução de oxigênio. Crespilho et al [36] enfatiza a importância da platina como eletrocatalisador para oxidação de metanol e redução de oxigênio em células combustíveis. Siqueira Jr [4], mostra a importância da platina no processo da oxidação de dopamina.

#### 1.2.6 MÉTODO DE OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS METÁLICAS

O método convencional de obtenção de partículas metálicas consiste na impregnação de sais metálicos num suporte onde na seqüência é feita a redução do sal, frequentemente, com fluxo de hidrogênio em alta temperatura. Esse método tem a desvantagem de não possibilitar um controle satisfatório do tamanho, da composição e da dispersão das partículas metálicas formadas. Por essa razão, métodos que não apresentam essas desvantagens têm sido muito utilizados para obtenção de nanopartículas metálicas. Alguns métodos são descritos por Spinacé et al [34], entre eles, o método do ácido fórmico, método de Bönemann, método da deposição espontânea, método da redução por álcool e o

método de preparação de eletrocatalisadores a partir da decomposição de precursores moleculares.

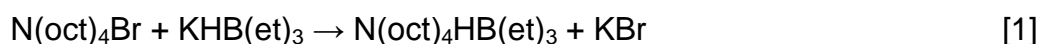
➤ Método do ácido fórmico

Foi desenvolvido no Instituto de Química de São Carlos-USP (Grupo de Eletroquímica) para preparação de catalisadores de platina dispersas. Esses catalisadores são suportados em carbono (Pt/C). Esse método consiste na preparação de eletrocatalisadores *via* redução química, visando alta atividade catalítica e quantidade reduzida de metal nobre. O método de preparação de eletrocatalisadores pelo método do ácido fórmico é bastante simples: inicialmente o pó de carbono de alta área superficial (Vulcan XC-72, Cabot,  $240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) é adicionado a uma solução de ácido fórmico e a mistura é aquecida a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Uma solução contendo os sais de platina e de co-catalisador é adicionada em etapas. Para controlar a redução, utiliza-se o iodeto de potássio como reagente externo, com a finalidade de indicar a presença de platina em solução (vermelho intenso), pois este sal proporciona a formação de um complexo (responsável pela mudança na coloração da solução) concomitante com a redução da platina. Depois da redução total da platina não se observa mais o tom avermelhado e novas adições da solução contendo os íons metálicos podem ser realizadas. Após a redução total da platina, o catalisador é filtrado, seco e triturado [37].

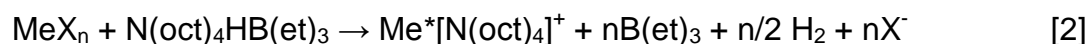
➤ Método de Bönnemann

Também conhecido como método coloidal, este método pode ser utilizado para a obtenção de catalisadores mistos ou sistemas de catalisadores, ternários e quaternários, sobre carvão ativo e carvão ativo grafitizado. Esta metodologia pode ser aplicada com sucesso para a obtenção de eletrocatalisadores à base de platina e ligas contendo metais (e/ou óxidos de metais), em particular, V, Sn, W e Mo e demais elementos de transição, como Fe, Cu, Co e Ni. Também pode ser utilizado, numa versão modificada, para preparação de um sistema coloidal em

atmosfera inerte, utilizando-se solventes e sais desidratados, o que torna o método caro. Os sais anidros dos metais são dissolvidos nas proporções desejadas em tetraidrofurano (THF) anidro ( $[H_2O] < 0,005\%$ ) junto com uma quantidade apropriada de brometo de tetraoctilamônio ( $N(oct)_4Br$ ). O agente redutor é preparado com a mistura de soluções de  $N(oct)_4Br$  em THF e uma solução de trietilidrobórato de potássio ( $KHB(et)_3$ ) em THF. Forma-se então uma solução de trietilidrobórato de tetraoctilamônio ( $N(oct)_4HB(et)_3$ ), um forte redutor, como indicado pela Equação 1:



No processo de redução dos íons metálicos utiliza-se uma vez e meia a quantidade estequiométrica da solução de  $N(oct)_4HB(et)_3$ , que é adicionada à solução dos sais dos metais a  $40^\circ C$  sob agitação. A redução pode ser observada pelo escurecimento e geração de hidrogênio como mostrado na Equação 2:



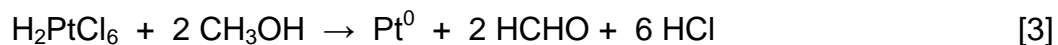
Depois disso a dispersão coloidal é agitada à temperatura ambiente e o colóide é formado pela adsorção do íon  $[N(oct)_4]^+$  na superfície do metal/liga dos metais, o que garante a dimensão nanométrica das partículas e sua grande solubilidade em solventes orgânicos. Todas as etapas até a formação do colóide são realizadas em atmosfera controlada. Após a agitação, a dispersão coloidal é vagarosamente adicionada à suspensão de pó de carbono (suporte) em THF. Uma vez preparado catalisador suportado, resíduos de íons  $[N(oct)_4]^+$  ainda permanecem ligados às nanopartículas, prejudicando o desempenho eletroquímico. Os íons  $[N(oct)_4]^+$  podem ser eliminados por oxidação, submetendo o catalisador à passagem de um fluxo de oxigênio/nitrogênio na proporção 10%:90%, seguido de um fluxo de hidrogênio a  $300^\circ C$  [38].

➤ Método de deposição espontânea

Um exemplo deste método é a preparação de um eletrocatalisador que envolve a deposição espontânea de platina sobre nanopartículas de rutênio suportadas em carbono, sem a aplicação de um potencial externo. Inicialmente, as nanopartículas de rutênio suportadas no carbono Vulcan XC-72 são tratadas em atmosfera de hidrogênio a 300 °C por 2 h. Posteriormente, são esfriadas à temperatura ambiente e imersas em uma solução contendo íons  $[PtCl_6]^{2-}$ . O procedimento completo é realizado em atmosfera de hidrogênio e/ou argônio e a quantidade de platina disponível para a deposição espontânea é controlada pela concentração e volume da solução de imersão. Dessa forma ocorre a formação de depósitos de platina desde frações de monocamadas até multicamadas, sem a aplicação de um campo externo [39].

➤ Método da redução por álcool

O método da redução por álcool consiste na preparação de dispersões coloidais de nanopartículas apresentando tamanho e distribuição bem uniformes. Neste método, o refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas correspondentes. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas de acordo com a Equação [3].



O método apresenta algumas vantagens como a simplicidade e reprodutibilidade do procedimento, o pequeno tamanho e a boa distribuição das nanopartículas. O tamanho das nanopartículas pode ser controlado alterando as condições de preparação, como escolha do álcool, temperatura de redução, quantidade e variedade do agente estabilizante, concentração do íon metálico e



uso de aditivos, as dispersões coloidais das nanopartículas apresentam alta atividade catalítica e as dispersões obtidas são bastante estáveis [40].

- Método de preparação de eletrocatalisadores a partir da decomposição de precursores moleculares

Para possibilitar um controle satisfatório do tamanho, da dispersão e, principalmente, da composição das partículas metálicas resultantes, uma alternativa é o uso de clusters ou complexos bimetálicos como precursores. Dessa maneira, espera-se que a composição das nanopartículas que resultam da ativação dessas moléculas sejam semelhantes à de seus precursores, pois suas agregações e crescimento devem ser diferentes daqueles feitos a partir da mistura de sais metálicos [34].

### 1.2.7 IMOBILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS PARA CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS NANOESTRUTURADOS

Para a construção de dispositivos nanoestruturados é muito importante a imobilização das nanopartículas em um substrato. Porém o grande desafio deste processo é incorporar as nanopartículas, sem prejudicar seu caráter nano, impedindo sua aglomeração.

Algumas técnicas de imobilização podem ser citadas como:

- *Deposição física de vapor*: os precursores da nanoestrutura desejada são vaporizados e então depositados por adsorção e solidificação no substrato [41]. Três etapas ocorrem durante a obtenção dos filmes: i) geração dos vapores por evaporação ou sublimação; ii) transporte do material em fase gasosa, por atmosfera reduzida, da fonte até o substrato e iii) condensação e deposição no substrato.

A cinética de deposição dos filmes apresenta alguns parâmetros críticos como: temperaturas do material desejado para a deposição, substrato, pureza do material e composição do gás residual.

Dentre as técnicas utilizadas por *deposição física de vapor* a mais utilizada é a *molecular beam epitaxy (MEB)*, na qual feixes atômicos ou moleculares, termicamente gerados a partir de uma fonte sólida, são cristalizados na superfície de um substrato. No entanto, esta técnica utiliza ultra-vácuo encarecendo sua utilização [42].

- *Deposição química de vapor*: os precursores da nanoestrutura desejada são vaporizados de formas diferentes e depositados num substrato formando o cristal desejado na qual estão apenas envolvidos processos químicos [43]. Esse é o método que leva a formação de filmes, tendo uma reação química intermediária. Nesta técnica os componentes da fase vapor reagem quimicamente para formar filmes finos sólidos, como da reação que se condensa no substrato, sendo que a reação desejada deve ocorrer próxima ou na superfície do substrato e não em fase gasosa para evitar que o material se deposite em forma de pó.

Alguns parâmetros como temperatura de substrato, pressão de gás, concentração de reagentes, fluxo de transporte de massa, geometria e gradientes de temperatura de forno, entre outros, influenciam nas propriedades dos filmes. Além disso, existem diversas reações controláveis que podem ser empregadas na fabricação dos filmes, as duas mais comuns são as reações de decomposição e as reações de oxidação/redução.

A grande vantagem dos filmes depositados por deposição química de vapor são as baixas temperaturas de deposição, podendo ser utilizadas na obtenção de filmes óxidos, nitretos, oxinitretos. Os materiais mais utilizados na obtenção desses filmes são alcóxidos metálicos, alquil metálicos, haletos, acetilacetatos, hidretos e carbonilos [42].

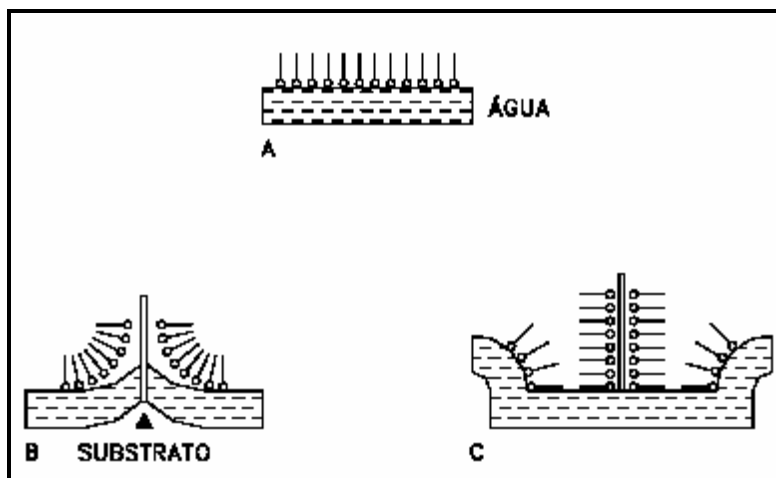
- *casting*: o material que será depositado é dissolvido num solvente, colocado sobre o substrato e depois evaporado para formação do filme [44].

- *spin-coating*: deposita-se gotas da solução inicial sobre um substrato que apresente um movimento de rotação [44].

- *deposição eletroforética*: é aplicado um campo elétrico para fazer com que as partículas carregadas em suspensão sejam atraídas para a superfície do eletrodo [45].

- *deposição eletrostática camada por camada*: mais conhecida como LbL, nesta técnica, nanopartículas e polieletrólitos com cargas opostas são depositados alternadamente sobre um eletrodo, através de atração eletrostática, formando bicamadas consecutivas [46]. Esta técnica será abordada com mais detalhes no item 1.2.8.

- *técnica de Langmuir-Blodgett*: inicialmente o material é dissolvido em solvente volátil, e espalhado sobre uma subfase aquosa. Após a evaporação do solvente e com a utilização de barreiras móveis, a camada monomolecular na interface água/ar denominada filme de Langmuir é comprimida até um substrato sólido, formando o chamado filme LB (*Langmuir-Blodgett*), por meio da imersão e retirada deste substrato [13] O processo de formação e deposição do filme LB está representado pela Figura 2.



**Figura 2** - Ilustração esquemática do método *Langmuir-Blodgett* para a fabricação de filmes. a) orientação das moléculas na subfase; transferência das monocamadas para um substrato sendo: b) retirada do substrato e deposição da 1ª monocamada e c) imersão do substrato e deposição da 2ª monocamada [47].

Para a fabricação de filmes ultrafinos nanoestruturados de materiais orgânicos (ou híbridos metálicos e compósitos orgânicos), as técnicas que mais se destacam entre as mencionadas, são as técnicas de Langmuir-Blodgett [13] e de Automontagem ou *Layer by Layer* [46]. As duas técnicas se caracterizam por

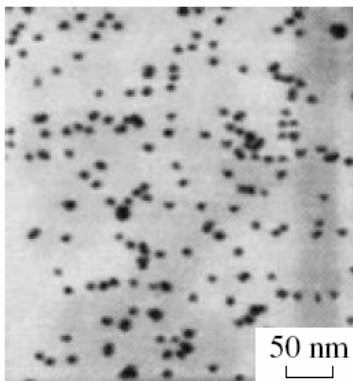
permitir um alto controle de parâmetros como espessura e arquitetura molecular. A produção de filmes LB, tem a desvantagem do elevado custo experimental necessário. Em busca de uma alternativa mais viável para a produção de filmes finos orgânicos e inorgânicos, se encontra a técnica de automontagem, principalmente devido à sua simplicidade experimental.

Segundo Zucolotto [48], a possibilidade de obter uma estrutura de camadas ultrafinas, faz com que haja um grande interesse na aplicação da técnica LbL na fabricação de nanocompósitos. Isto surge da possibilidade de obter uma estrutura de camadas ultrafinas que podem chegar a 1 nm dependendo do tipo de interação, que pode promover a maximização das interações entre os materiais constituintes dos nanocompósitos. Esta maximização pode fazer com que o filme apresente propriedades específicas que não seriam verificadas em filmes mais espessos dos mesmos constituintes, produzidos por outra técnica, como *casting* ou *spin-coating*.

Crespilho et al [36] utilizaram o dendrímero PAMAM para incorporar nanopartículas de platina a partir da técnica LbL. As nanopartículas de platina foram obtidas pela redução química de ácido cloroplátinico ( $H_2PtCl_6$ ), em presença de PAMAM e do ácido fórmico como agente redutor. A formação de nanopartículas de Pt foi monitorada por espectroscopia de UV-VIS onde se observou um decréscimo na intensidade da banda em 375 nm, associada à absorção eletrônica de íons  $PtCl_6^{2-}$ . Estes filmes LbL mostraram ser completamente sensíveis à oxidação de metanol em potenciais abaixo de 1,0 V, fato este atribuído à presença da platina. Foi estimado um tamanho de 3 nm para as nanopartículas de platina verificado pela difração de raios-X e confirmado pela microscopia eletrônica de transmissão.

Deng et al [50], descreveram a utilização de eletrodos formados por filmes LbL contendo 1,4-benzenodimetanotiol (BDT), nanopartículas de ouro alternados com aminoferroceno (FcAl) e depositados sobre uma monocamada do composto ditiol (BDT) utilizando a técnica SAM (automontagem de monocamada). O eletrodo foi testado para determinação de terbutalina, uma substância utilizada em tratamento de asma bronquial e outros tipos de doenças alérgicas adquiridas pelo

ar. O tamanho médio de 5 nm das nanopartículas de ouro foi verificado pela técnica MET (Figura 3).



**Figura 3** – Imagem de MET de nanopartículas de ouro [50].

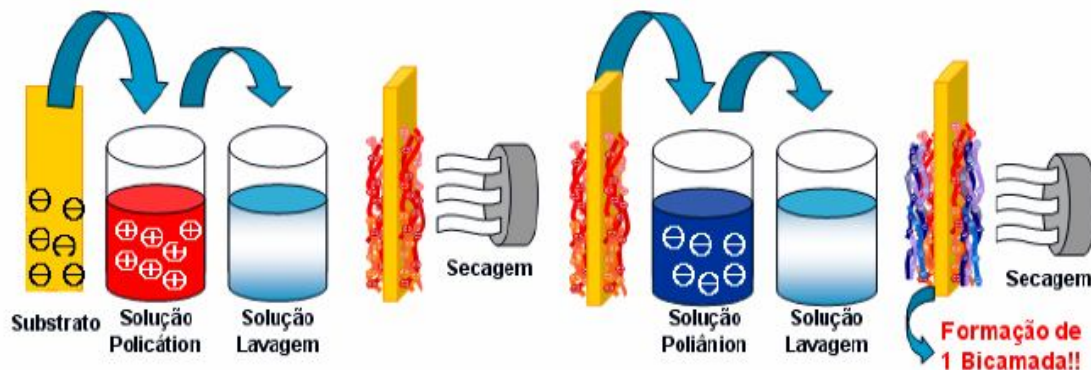
Em vista da utilidade da técnica LbL para obtenção de compostos contendo nanopartículas metálicas, tema que é objetivo deste trabalho, esta técnica será melhor explorada no próximo item.

#### 1.2.8 FABRICAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS COM A TÉCNICA LbL

Entre as várias técnicas desenvolvidas recentemente, a técnica LbL (do inglês *Self-Assembly*), ou camada por camada (do inglês *Layer by Layer*), tem se mostrado promissora, capaz de produzir filmes ultrafinos organizados em nível nanométrico de diferentes tipos de materiais, com simplicidade experimental e baixo custo [3, 46-47].

A técnica de automontagem LbL, foi proposta pela primeira vez no início da década de 1980, no trabalho pioneiro de Sagiv e anos mais tarde reformulada por Decher. A técnica recebe este nome, pois consiste na adsorção espontânea, química ou física, de camadas ultrafinas de materiais sobre a superfície de um suporte sólido, a partir de suas soluções [3]. O procedimento típico de um filme LbL inicia-se com a imersão de um substrato sólido, carregado por exemplo, negativamente, em uma 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 policação. Obtém-se assim uma bicamada. A repetição do processo permite a fabricação de filmes compostos por quantas camadas forem desejadas [48]. A Figura 4 ilustra esquematicamente o processo de adsorção das bicamadas em filmes automontados.



**Figura 4** - Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pela técnica de automontagem [4].

Muitas áreas relacionadas à nanociência e nanotecnologia se beneficiam da técnica de automontagem devido a grande variedade de materiais que podem ser empregados na técnica, que incluem polieletrólitos [49] materiais biológicos [50] complexos inorgânicos [4] e nanotubos [51]. 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.

#### 1.2.9. PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM FILMES LbL

Os processos de adsorção podem ser classificados em quatro tipos diferentes: 1) filmes produzidos a partir de polieletrólitos altamente carregados; 2) filmes obtidos a partir de polieletrólitos parcialmente carregados; 3) filmes adsorvidos somente através de ligações secundárias como pontes de hidrogênio ou interações hidrofóbicas, ou em conjunto com interações eletrostáticas; e 4) filmes automontados produzidos através de interações específicas [48].

➤ Filmes automontados contendo polieletrólitos altamente carregados

Neste processo são obtidas camadas altamente estáveis. A adsorção que ocorre neste tipo de filme são interações iônicas (eletrostáticas). A adsorção é autolimitada terminando quando as forças se equilibram. Essas forças ocorrem devido às interações eletrostáticas entre as cargas da camada previamente depositada e das cargas presentes na solução da camada a ser depositada. A grande repulsão entre as cargas do mesmo polieletrólito 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. O aumento da rugosidade decorrente do 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 certo número de bicamadas devido à interpenetração das camadas adjacentes [52].

➤ 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. Essa variação ocorre porque o número de cargas ao longo das macromoléculas pode variar quando o pH das soluções de polieletrólitos fracos é ajustado [4].

➤ Filmes Automontados adsorvidos via interações secundárias

Neste tipo de filmes a adsorção não ocorre somente devido às forças iônicas, mas também pode ocorrer inteiramente através de interações de hidrogênio, interação de Van der Waals ou hidrofóbicas [52].

➤ Filmes Automontados adsorvidos via interações específicas

Neste tipo de filme o mecanismo de adsorção das bicamadas é completamente diferente dos outros. As interações específicas podem ocorrer pela funcionalização de substâncias permitindo a adsorção alternada e o crescimento das multicamadas. Por exemplo, a adsorção de multicamadas a partir de avidina e poliamina funcionalizada com biotina. A adsorção alternada e o crescimento das multicamadas são possíveis devido às fortes e específicas interações entre a biotina e a avidina, mesmo quando a avidina e a poliamina se encontram positivamente carregadas. Neste exemplo, as interações secundárias superam as repulsões eletrostáticas entre avidina e poliamina [53].

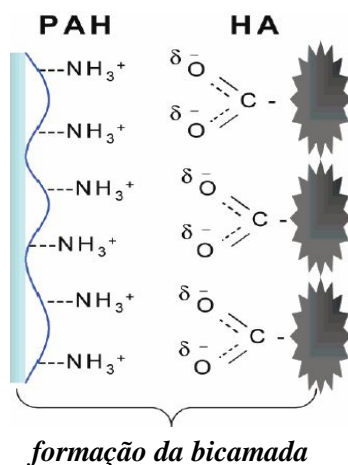
Existem várias áreas onde os filmes automontados podem ser aplicados, principalmente áreas que envolvem a nanotecnologia [50], diodos emissores de luz [54], óptica e optoeletrônica [55], eletrocatalise [36], sensores analíticos [56], sensores para gases [57] e biossensores [58].

#### 1.2.10 FILMES AUTOMONTADOS EMPREGADOS EM SENSORES

Sensores químicos são dispositivos capazes de fornecer informações quanto à composição do meio em que operam, transformando uma informação química em sinal analítico. São formados por dois componentes básicos, um sistema de reconhecimento químico responsável pela seletividade de um determinado analito, e um sistema de transdução físico-química responsável por transformar o sinal analítico em físico [8].

Crespilho, et al [56] empregaram os filmes LbL contendo HA (ácido húmico) e PAH (poli hidrocloreto de alilamina), representado na Figura 5, para determinar eletroquimicamente o pentaclorofenol (PCP), amplamente utilizado na preservação da madeira.





**Figura 5** - Esquema de formação do filme LbL contendo bicamadas de HA e PAH [56].

Quando o filme PAH/HA depositado sobre ITO, foi utilizado para detecção de PCP, um pico anódico irreversível (oxidação do PCP) foi observado em 1,2 V (Ag/AgCl) até mesmo em concentrações de PCP abaixo de  $10^{-9}$  mol/L. O limite de detecção calculado para o PCP foi de  $1,6 \cdot 10^{-9}$  mol/L ( $0,4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), cujo valor está dentro da faixa permitida pelo conselho ambiental ( $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Nas mesmas concentrações, o valor do pico de oxidação do PCP não é observado quando se é empregado o eletrodo ITO (substrato). A presença de HA melhora a adsorção de PCP na superfície do eletrodo, catalisando a transferência de elétrons entre o PCP e o eletrodo.

Além deste exemplo, os filmes automontados têm uma ampla aplicação como sensores entre eles sensores de vapor [59], sensores de umidade baseados em métodos de detecção óptica [60] e sensores baseados em medidas elétricas como detectores de umidade [61].

## 1.2. 11 FILMES AUTOMONTADOS UTILIZADOS EM BIOSSENSORES

A versatilidade da técnica de automontagem permite que proteínas ou outras moléculas biológicas sejam imobilizadas para a formação de filmes, preservando a atividade biológica [62], sendo estes filmes conhecidos como biossensores.

Nos biossensores há uma combinação de receptores biológicos (anticorpos, enzimas, ácidos nucleicos, etc.) em um transdutor físico ou químico-físico responsável por observações em tempo real de um evento específico (por exemplo, a interação anticorpo-antígeno, oxidação enzimática, etc.). Nos biossensores o sistema de reconhecimento químico é um elemento biológico [63]. Dentre esses elementos os mais empregados são as enzimas devido à possibilidade de serem utilizadas em sua forma pura, interagirem com um substrato específico e a sua propriedade catalítica que promove a amplificação da resposta durante a transdução do sinal. As enzimas mais utilizadas são as oxidases, o sinal produzido é devido a oxidação do peróxido de hidrogênio sobre o eletrodo, gerado como produto da reação enzimática [64].

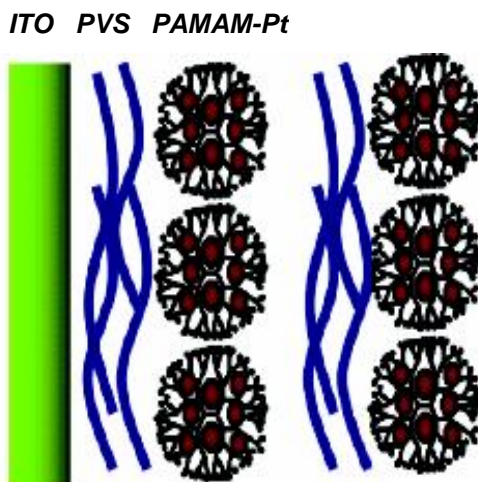
Outros materiais biológicos têm sido incorporados em filmes automontados, como enzimas, sistemas anticorpo-antígeno, peptídeos e nucleotídeos [65]. Essa variedade é possível porque proteínas solúveis em água possuem excesso de cargas na superfície. A desnaturação tende a ser minimizada durante o processo 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 [4]. Exemplos comuns de biossensores para detecção de glicose através de medidas espectroscópicas ou eletroquímicas, são os filmes automontados contendo glicose oxidase (GOX) [66]. O processo é reversível, de maneira que os eletrodos contendo as enzimas podem ser utilizados mais de uma vez.

#### 1.2.12 FILMES AUTOMONTADOS CONTENDO DENDRÍMEROS

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 [4].

Yu et al [67] relatam a incorporação de nanopartículas de ouro em filmes automontados sobre substratos de ITO como sensor eletroquímico de NO, com sensibilidade da ordem de 0,1 mmol/L. Neste exemplo as nanopartículas de ouro foram funcionalizadas com o dendrímero 4-(dimetilamina)piridina e depois foram adsorvidas em multicamadas com a mistura polimérica poli(alilamina hidroclorada)/poli(sódio 4-estireno sulfonado) (PAH/PSS).

Como já mencionado no item 1.2.7, Crespilho et al [36] utilizaram o dendrímero PAMAM como nanoreator para produção de nanopartículas de platina em filmes LbL para serem utilizados na oxidação de metanol. Foi feita a incorporação de nanopartículas de platina no dendrímero PAMAM via redução com ácido fórmico, utilizando 2 mL de solução (1mmol/L) de  $H_2PtCl_6$  adicionados a 2 mL de 0,07 mmol/L de PAMAM e 2 mL de ácido fórmico 1mmol/L. Após a síntese de nanopartículas de platina, foram fabricados filmes automontados sobre o substrato ITO do nanohíbrido (PAMAM-Pt) alternado com o polímero ácido polivinilsulfônico (PVS) com um tempo de deposição de 5 minutos (Figura 6). O filme LbL foi utilizado como eletrodo para oxidação de metanol onde observou-se que a resposta eletroquímica do filme LbL apresentou resposta característica à platina.



**Figura 6** - Esquema da formação de bicamadas do híbrido PVS e PAMAM-Pt (adaptado de [21]).

As principais vantagens em se utilizar filmes automontados em sensores, de vapor ou analíticos, são a alta sensibilidade e resposta rápida em comparação com sensores produzidos por outras técnicas de fabricação de filmes finos e materiais de *bulk* [59]. Outras vantagens podem ser destacadas, tais como: a possibilidade de combinar materiais em nanoestruturas para sensores específicos; o controle da arquitetura molecular, que permite explorar o contato íntimo entre os componentes do sensor e a pequena quantidade de material necessária para produção dos filmes.

### 1.2.13 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E FILMES AUTOMONTADOS (LbL)

#### 1.2.14 TÉCNICAS MORFOLÓGICAS

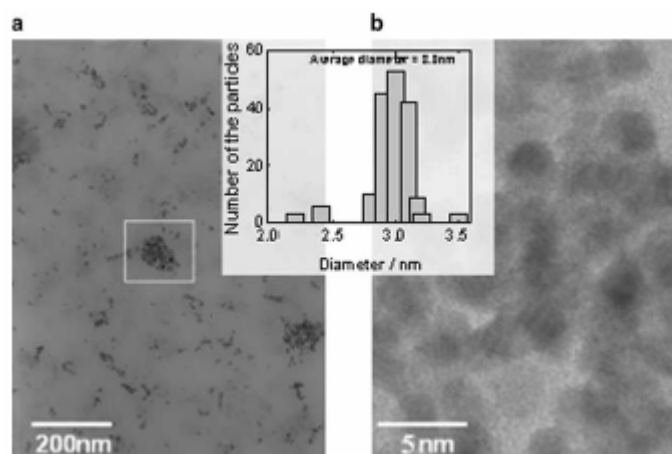
Existem técnicas de caracterização que podem fornecer informações sobre o tamanho das partículas metálicas, entre essas técnicas podemos citar a microscopia eletrônica e de sonda, espalhamento e difração de raios X.

##### ➤ Microscopia eletrônica

Há duas formas básicas de microscópios eletrônicos com diferentes aplicações, o microscópio eletrônico de transmissão (**MET**) e o microscópio eletrônico de varredura (**MEV**). O **MET** projeta elétrons num pequeno pedaço do material a ser analisado (geralmente 7-100 nm de espessura) para produzir uma imagem bidimensional em uma tela fosforescente ou filme fotográfico. O número de elétrons que são transmitidos através do material é proporcional ao brilho de uma determinada área em particular. O **MET** permite a obtenção de informações como o tamanho e a forma das nanopartículas. Já o **MEV** usa um feixe de 2 a 3 nm de elétrons, que varrem a superfície da amostra para gerar elétrons secundários, provenientes do material analisado, que são detectados por um sensor. Alguns destes elétrons secundários são processados eventualmente

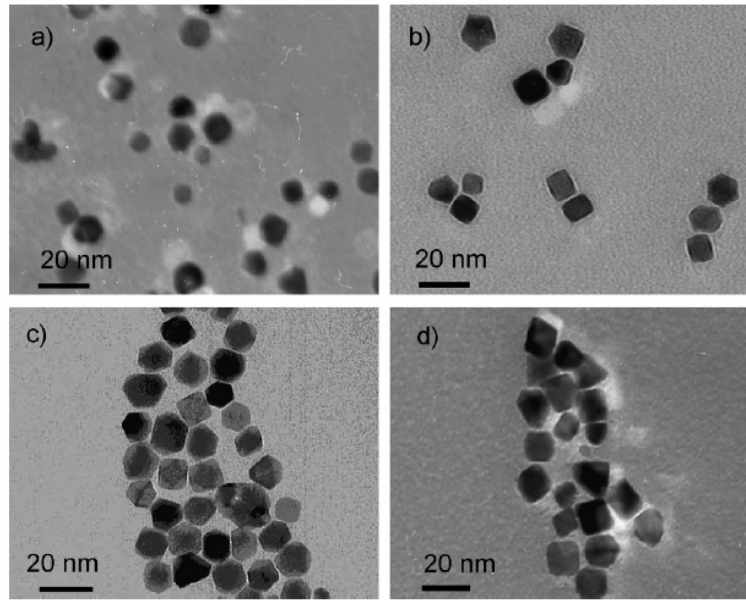
traduzidos como uma série de pixels em um monitor. Um pixel correspondente é gerado e mostrado no visor para cada ponto no qual o elétron interage e gera elétrons secundários. No caso de filmes como os filmes LbL, o **MEV** permite avaliar a estrutura superficial. Ainda há um outro tipo de microscópio eletrônico, chamado microscópio eletrônico de transmissão e varredura (**METV**), que usa um feixe de elétrons que varre e penetra em materiais muito finos e determina a presença e distribuição de elementos atômicos nos mesmos [3].

Para a fabricação de filmes automontados do nanohíbrido PAMAM-Pt alternado com PVS [36], o tamanho médio de partículas de 3 nm, estimado usando a equação de Scherrer, foram confirmados por meio de medidas de microscopia de transmissão eletrônica. Na imagem de MET para uma bicamada PAMAM-Pt com resolução de 5 nm ilustrada na Figura 7, o tamanho médio de 3 nm é observado claramente ao se comparar com a barra indicativa de 5 nm.



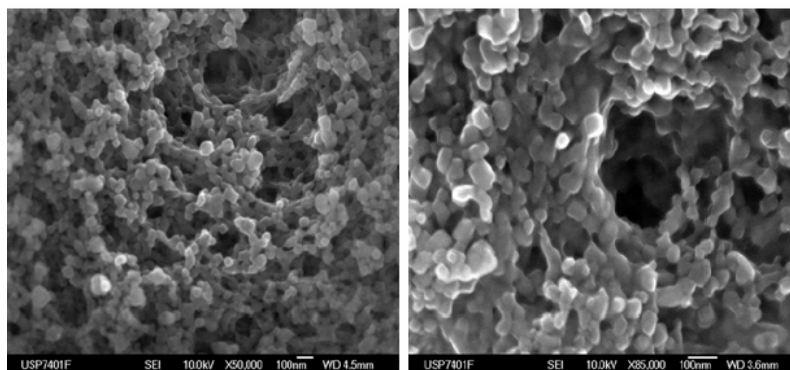
**Figura 7** – Imagem de MET para uma camada de PAMAM-Pt. (a) imagem de nanopartículas com resolução de tamanho de 200 nm (b) imagem de nanopartículas com redução de tamanho de 5 nm [36].

Minoru Inaba et al [69] sintetizaram nanopartículas de platina por redução de  $K_2PtCl_4$  com hidrogênio na presença de poliacrilato de sódio. As imagens de MET dessas nanopartículas são mostradas na Figura 8 onde o diâmetro médio das nanopartículas foi estimado em 10 nm.



**Figura 8** - Imagens de MET de nanopartículas de platina na presença de poliacrilato de sódio [69].

Torre et al [8] descreveram a preparação de filmes automontados LbL alternando nanopartículas de hexacianoferrato de cobre (HexFeCu) com cloreto de polialilamina (PAH) aplicando-os como eletrodos biossensores de glicose e eletrodos eletrocromáticos. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a estrutura superficial do filme automontado. A Figura 9 mostra duas imagens, onde as nanopartículas podem ser identificadas nos eletrodos modificados com 25 bicamadas apresentando as nanopartículas de HexFeCu na camada superficial.



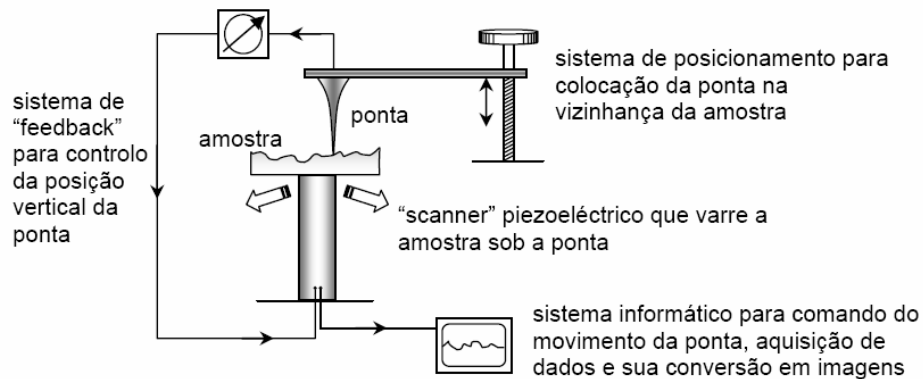
**Figura 9** - Imagens de MEV de um filme automontado de nanopartículas de HexFeCu/PAH cuja camada superficial é constituída por PAH. [8]

➤ Microscopia de varredura por sonda

Os microscópios de varredura por sonda não usam lentes que desviam feixes de luz (ou de elétrons) para gerar a imagem amplificada. Eles utilizam a extremidade de uma sonda que é colocada em contato direto com a amostra para varrer a superfície e mapear sua topografia e propriedades. A sonda é formada por um conjunto haste-agulha, para os microscópios que detectam os diferentes tipos de força. Quando a interação medida é a força entre os átomos da extremidade de uma agulha e átomos da amostra, a técnica é denominada microscopia de força atômica (**AFM**, do inglês *Atomic Force Microscopy*); quando a corrente de tunelamento entre esses átomos é medida a técnica é denominada microscopia de tunelamento (**STM**, do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*) [3].

A microscopia de força atômica é uma técnica muito utilizada na análise de superfícies de materiais sólidos, com resoluções que podem atingir escalas nanométricas. Posicionando um sensor de força de alta resolução próximo à superfície da amostra, o AFM produz imagens desta superfície. A técnica baseia-se na varredura da superfície do material por uma sonda fina que consiste numa ponteira fixa à extremidade de uma haste flexível (cantilever), registrando-se as forças de atração e repulsão que esta sofre, devido ao contato com a superfície. Quando a ponteira passa por diferentes regiões da amostra, revela-se a morfologia, relevo, rugosidade da superfície, rigidez do material, etc. Além da obtenção de imagens topográficas, o AFM nos fornece também o mapeamento das propriedades adesivas e elásticas de uma superfície, assim como a medida da força de interação entre pares individuais de molécula única e ainda permite manipular amostras em uma escala molecular. Tendo em vista que as técnicas de microscopia eletrônica não apresentam resolução vertical satisfatória uma vez que se trata de filmes ultrafinos, cuja espessura por bicamada pode variar no máximo entre 10 a 100 Å, a microscopia de força atômica tem sido preferencialmente usada, pois permite a caracterização de amostras com resolução em escala nanométrica. Também pode ser verificada por AFM, a espessura dos filmes e sua

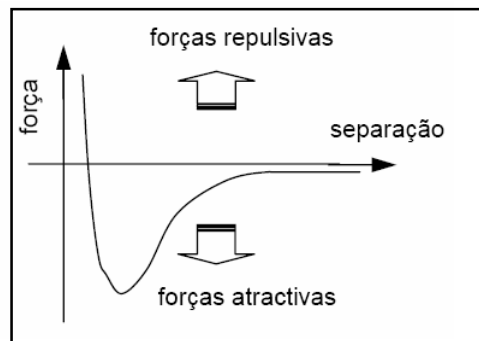
rugosidade, tamanho de grãos e outros aspectos morfológicos [3]. A Figura 10 ilustra a representação esquemática de um equipamento de microscópio de força atômica operando no modo de contato.



**Figura 10** - Diagrama ilustrativo de um equipamento de AFM [70].

A técnica de AFM se baseia na repulsão (contato ou DC) e/ou atração (não contato ou AC) entre a superfície da amostra e agulha. Como não há necessidade de condução elétrica, a técnica de AFM vem sendo utilizada com excelentes resultados no estudo dos mais diferentes tipos de materiais. No modo contato, a pequena força repulsiva entre a agulha e a amostra é da ordem de  $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  Newton (N). Neste caso, é de fundamental importância um sistema com boa sensibilidade para detectar a deflexão da haste do AFM [70].

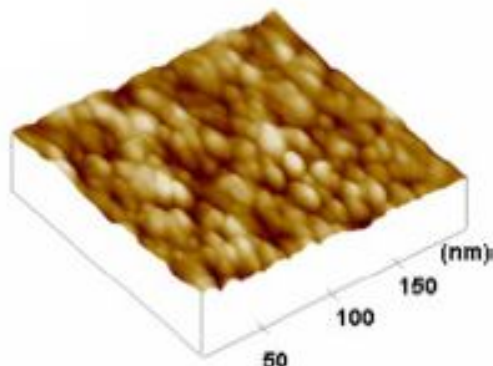
É possível observar a relação que permite avaliar qual o regime e o modo de trabalho do sistema pela Figura 11.



**Figura 11**- Curva de força pela distância de separação entre a agulha e a amostra [70].



No trabalho realizado por Crespilho et al [36], após obtenção de um filme LbL contendo 10 bicamadas do nanohíbrido PAMAM/Pt alternados com PVS (PAMAM-Pt/PVS), foi feita análise de microscopia de força atômica obtendo imagem com morfologia globular observando-se uma espessura de 1,9 nm para uma área do filme de 200 x 200 nm (Figura 12).



**Figura 12** - Imagem de microscopia de força atômica (AFM) de um filme LbL com 10 bicamadas de PAMAM-Pt/PVS sobre substrato de vidro [36].

A técnica de AFM também pode ser utilizada para se determinar a espessura dos filmes. O filme pode ser marcado fazendo-se um risco de tal modo que ao se fazer a varredura passando a ponta da agulha no filme, ele registra a altura deste pico fornecendo a espessura do filme. Essa técnica foi utilizada por Siqueira Jr et al [92] que mediu as espessuras dos filmes LbL formados por PAMAM e ftalocianina de níquel obtendo valores de espessuras em nanômetros de 1,46 (1 bicamada), 6,21 (3 bicamadas), 8,84 (5 bicamadas) e 72,22 (10 bicamadas).

### 1.2.15 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

#### ➤ Espectroscopia de UV-Vis

A espectroscopia de absorção UV-Vis envolve a absorção da radiação ultravioleta/visível que compreende a faixa de 180 a 780 nm, pela espécie, acarretando a promoção de elétrons do estado eletrônico fundamental para o

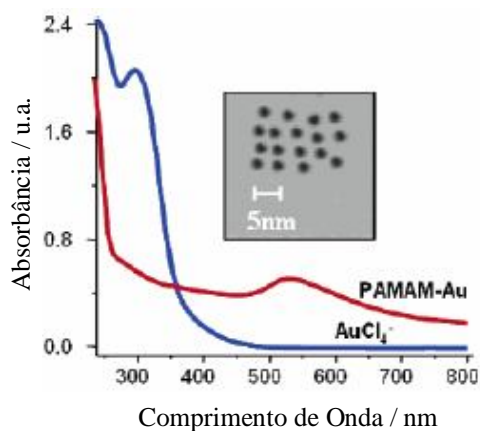
excitado. O espectro é obtido pela irradiação da luz através de uma solução diluída da amostra ou de um substrato e o espectro de absorção é dado pela razão da intensidade da radiação, que passa pela amostra e pela referência, nesta faixa de comprimento de onda [71]. Na caracterização de nanopartículas, além da excitação dos elétrons formadores da casca, ocorre outro tipo de interação com a radiação eletromagnética que acontece pelo fato de que na escala nanométrica o caminho livre dos elétrons excede o raio da partícula fazendo com que os elétrons possam ser excitados pela luz visível. Ocorre uma oscilação coletiva dos elétrons de condução em decorrência da interação com a radiação eletromagnética, induzindo a formação de momentos de dipolo pelo carregamento da superfície. Uma força de restauração nas nanopartículas tenta compensar, resultando em um comprimento de onda ressonante único, gerando a banda plasmon de superfície [72].

Para que um metal apresente ressonância de plasmon ele deve possuir elétrons de condução livres, como ocorre no Au, Ag e Cu. Fatores como tamanho e forma de partícula, assim como, a constante dielétrica, e a distância interpartículas influenciam no comprimento de onda de oscilação.

Para partículas não esféricas, como bastões, o comprimento de onda de ressonância depende da orientação do campo elétrico. Portanto, são possíveis duas oscilações: a transversal e a longitudinal, formando duas bandas de absorção no espectro [72].

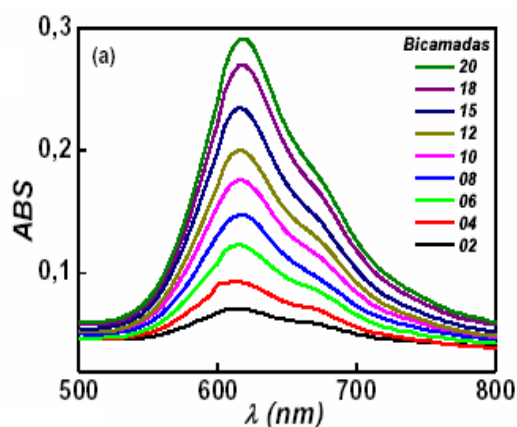
Crespilho et al [21], utilizaram o dendrímero poliamidoamina como nanoreator para produção de nanopartículas de ouro para posterior fabricação de filmes LbL, alternando o nanohíbrido de ouro com PVS para serem utilizados como mediador redox. A síntese das nanopartículas de ouro incorporadas no PAMAM foi monitorada por espectroscopia de UV-vis e apresentou um espectro dependente do tempo para a redução do  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$  e para o crescimento das nanopartículas de ouro. O início da redução foi acompanhado pelo decréscimo da banda de 300nm dos íons  $\text{Au}^{3+}$  de acordo com a Figura 13. O pico próximo de 500 nm foi associado à banda de ressonância de plasmon. A redução total foi

verificada em 200 minutos de síntese, visto pelo monitoramento do pico em 500 nm.



**Figura 13** - Espectro de absorção de UV-vis de uma solução de  $\text{KAuCl}_4$  (—); espectro de absorção da suspensão PAMAM-Au (—). A figura inserida mostra a imagem MET após 200 minutos de reação de 1 camada de nanopartículas de ouro bem organizadas sobre grade de cobre com uma resolução de 5 nm [21].

A espectroscopia de UV-vis também pode ser utilizada para monitorar o aumento no número de bicamadas de filmes automontados, pois a absorbância aumenta à medida que as bicamadas se adsorvem na superfície do eletrodo. Como exemplo tem-se o espectro de UV-vis (Figura 14) do filme LbL (QNiTsPc) formado por bicamadas de metaloftalocianinas de níquel e quitosana [4].



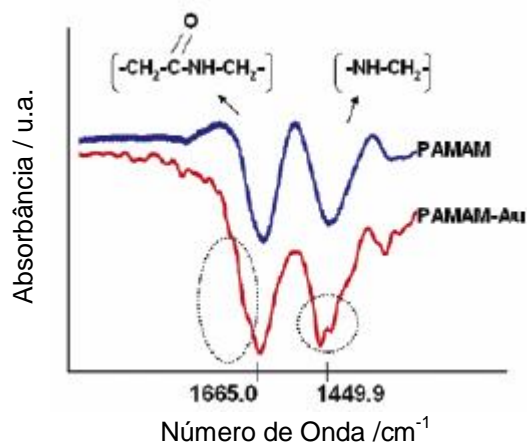
**Figura 14** - Espectros de absorção na região do UV-vis para filmes automontados de QNiTsPc [4].

Os filmes de QNiTsPc apresentaram 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. Para observação do crescimento dos filmes automontados, a banda Q foi a região do espectro monitorada. As absorbâncias mais intensas da banda Q são devidas à predominância das espécies diméricas sobre as espécies monoméricas. A solução de NiTsPc apresenta intensa absorbância em 620 nm devido a espécies diméricas e um pequeno ombro em 655 nm referente às espécies monoméricas. 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. Esses deslocamentos são um indicativo de possíveis interações moleculares entre a quitosana e as metalofteralocianinas ou mais provavelmente podem estar relacionados ao empilhamento adotado pelas moléculas das metalofteralocianinas em conformação face a face nos filmes automontados [4].

### ➤ Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que permite evidenciar a presença de vários grupos funcionais. A radiação infravermelha ocasiona o momento da amplitude de vibração das ligações covalentes entre os átomos. Para uma vibração ocorrer com absorção de energia na região do infravermelho (FTIR), o momento dipolo da molécula deve variar durante a vibração [73].

A incorporação de nanopartículas de ouro no dendrímero PAMAM, feita por Crespilho et al [26], também foi monitorada pelo espectro de FTIR no modo de transmissão para PAMAM e PAMAM-Au (Figura 15). A banda em  $1449\text{ cm}^{-1}$  é associada ao grupo amida da molécula do PAMAM, que se divide em dois picos, indicando uma forte perturbação do grupo amida devido à presença das nanopartículas de ouro. A interação e a incorporação das nanopartículas de ouro no PAMAM são confirmadas pelo surgimento de um novo pico em  $1665\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 15-** Espectros de FTIR de PAMAM e do filme LbL PAMAM-Au depositados sobre substrato de silício [21].

### 1.2.16 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

A eletroquímica envolve fenômenos químicos associados à separação das cargas. Esta separação de cargas pode ocorrer homogeneamente em solução, ou

heterogeneamente na superfície do eletrodo. Para assegurar a eletroneutralidade ocorrem reações de transferência de carga, em direções opostas. Exceto no caso de reações redox homogêneas onde as reações de transferência de carga ocorrem em eletrodos diferentes, imersos em solução numa célula [76]. Uma técnica eletroquímica bastante utilizada para a caracterização de filmes finos é a voltametria. A voltametria consiste em aplicar sobre um eletrodo de trabalho um potencial contínuo, que varia com o tempo; ocasionando reações de oxidação e redução nas espécies eletroativas presentes na solução. A técnica fornece informações qualitativas e quantitativas sobre as espécies químicas que são representadas em uma curva de corrente-potencial chamado de voltamograma. Dentro de uma cela eletroquímica são colocadas as espécies químicas que serão analisadas. Quando é aplicado um potencial de varredura nos eletrodos, o eletrodo de trabalho assume o potencial aplicado a ele (se polariza) enquanto o de referência mantém seu potencial constante (não se polariza). Este fato ocorre devido os eletrodos apresentarem áreas de tamanho diferente [75]. O microeletrodo é usualmente construído de algum material inerte condutor, como o ouro, a platina ou o carbono e, em algumas circunstâncias, pode-se utilizar um eletrodo gotejante de mercúrio; neste caso especial a técnica é chamada de polarografia [74]. O eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho e, um eletrodo de calomelano saturado, como referência, foram utilizados nos primeiros estudos de voltametria feitos por Heyrovsky e Kuceras em 1922 [75].

#### ➤ VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)

Na técnica de voltametria cíclica é realizada a varredura do potencial direto e inverso em vários ciclos sucessivos em função do tempo sobre o eletrodo de trabalho, observando-se os picos catódicos e anódicos da espécie eletroativa. É gerado um voltamograma que consiste num gráfico de corrente em função do potencial, fornecendo informações qualitativas e quantitativas.

Os principais parâmetros analisados nos voltamogramas cíclicos são os potenciais de oxidação e redução ( $E_{pa}$  e  $E_{pc}$ , respectivamente), as correntes de

picos anódicas e catódicas ( $I_{pa}$  e  $I_{pc}$ , respectivamente). A corrente total é dada pela soma da corrente capacitiva com a corrente faradaica. A corrente faradaica ocorre devido a reação no eletrodo e a corrente capacitiva ocorre devido a contribuição da carga da dupla camada elétrica. Quando as velocidades de varrimento são elevadas, a corrente capacitiva deve ser subtraída de modo a obter valores exatos das constantes de velocidade [76].

Os picos catódicos e anódicos crescem a cada varredura quando há adsorção no eletrodo. O crescimento dos picos é interrompido quando ocorre saturação na superfície do eletrodo. Se o sistema for reversível, isto é, se a quantidade de cargas envolvidas nas varreduras catódicas e anódicas forem iguais, o crescimento irá ocorrer no mesmo potencial. A técnica possibilita a avaliação dos processos de oxidação, redução, reversibilidade, mecanismos de reações redox, formação de intermediários e adsorção sobre eletrodos [75]. A desvantagem desta técnica está no fato de não conseguir determinar espécies com concentrações abaixo de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> [75].

Para uma reação reversível em eletrodo planar, a cinética da reação de transferência de carga é rápida, ou seja,  $K_s > 10^{-1}$  cm.s<sup>-1</sup> (onde  $K_s$  é velocidade de transferência de carga), neste caso apenas a etapa de transferência de massa será responsável pelo processo. A corrente do pico (em amperes) neste caso é dada por:

$$I_{pc} = (2,69 \cdot 10^5) n^{2/3} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad [5]$$

sendo que  $n$  é o número de elétrons envolvidos no processo,  $A$  é a área do eletrodo (cm<sup>2</sup>),  $D_0$  é o coeficiente de difusão (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) e  $C_0$  é a concentração da espécie em solução (mol. cm<sup>-3</sup>),  $v$  é a velocidade de varredura (V.s<sup>-1</sup>) [76].

Numa reação reversível onde a reação ocorre com velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface, a equação de Butler-Volmer se reduz na equação de Nernst :

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log A \quad [6]$$

onde  $E$  é o potencial,  $E^0$  é o potencial padrão,  $A$  é a razão entre as atividades dos produtos e reagentes, cada uma delas elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos e  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação global da célula [76]. A reversibilidade pode ser dada quando verifica-se que a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Outros critérios para reversibilidade são (i) a razão da corrente de pico anódico e catódico igual à unidade ( $I_{pa} / I_{pc} = 1$ ) e independente de  $v$ , desde que o potencial de pico não varie com a velocidade de varredura de potencial e (ii) a diferença de potencial entre o pico anódico e o pico catódico  $\Delta E$  ( $E_{pa} - E_{pc}$ ) deve ser igual a 59 mV dividido pelo número de elétrons envolvidos no processo ( $\Delta E = 59 \text{ mV}/n$ ) [76].

Se a reação for irreversível, sendo a velocidade de transferência de carga lenta quando comparada com a velocidade de varredura ( $K_s < 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$ ), as concentrações das espécies oxidadas (O) e reduzidas (R) não serão mais função apenas do potencial, possuindo um comportamento não nernstiano. Portanto os termos  $\alpha$  (coeficiente de transferência) e  $K_s$  devem ser considerados. Nestas circunstâncias, a equação que descreve a corrente de pico ( $I_{pc}$ ) é dada por:

$$I_{pc} = (2,99 \cdot 10^5) n (\alpha n)^{1/2} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad [7]$$

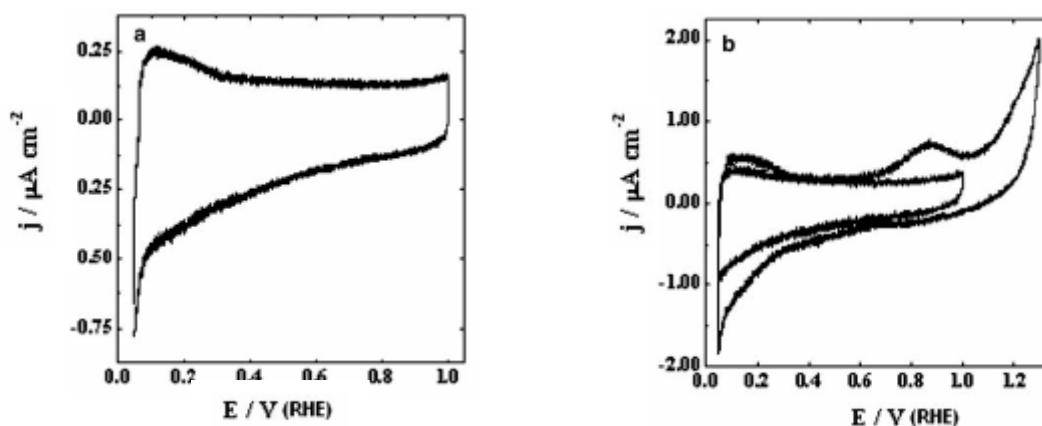
Desta forma, o voltamograma costuma apresentar apenas pico anódico, que irá deslocar-se com o aumento da velocidade de varredura. Além disso, este pico varia também com  $\alpha$  e  $K_s$  [76].

Já se a reação for quase-reversível ( $10^{-1} > K_s > 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$ ), a corrente é controlada pela etapa de transferência de massa e pela etapa de transferência de carga. A equação de Nernst é apenas aproximadamente satisfeita.

Um exemplo da utilidade da voltametria cíclica em filmes finos contendo nanopartículas pode ser representado pelo trabalho de Crespilho et al [36] com os filmes LbL contendo 10 bicamadas de Pt-PAMAM/PVS depositados sobre o eletrodo ITO em uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 1$ ), ambos sem (a) e com (b) metanol para testar sua atividade eletrocatalítica. A presença de platina



metálica foi confirmada pelos voltamogramas cíclicos (Figura 16) cujo perfil é característico de eletrodos de platina em meio ácido. Os íons  $H^+$  da solução do eletrólito são reduzidos com adsorção de uma monocamada de hidrogênio atômico sobre a platina em um potencial abaixo de 0,25 V. O processo de dessorção da monocamada de hidrogênio ocorre reversivelmente. No entanto, o processo de adsorção-dessorção de hidrogênio do eletrodo Pt-PAMAM/PVS, em comparação com a placa de platina, indica que alguns sítios são bloqueados pela presença do PAMAM. Estes resultados mostram que o eletrodo Pt-PAMAM/PVS é totalmente sensíveis à oxidação de metanol ( $E_{pa} = 0,87$  V) em potenciais de até 1,0 V.

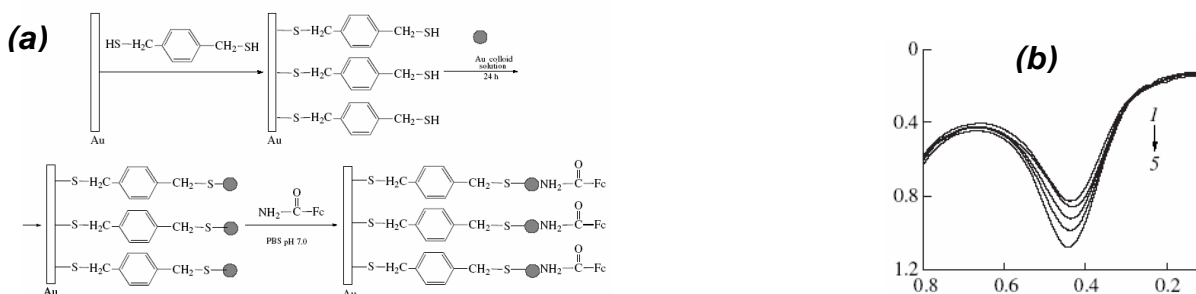


**Figura 16** - Voltamogramas Cíclicos de um filme LbL contendo 10 bicamadas de Pt-PAMAM/PVS depositado em ITO, em uma solução de (a) ácido sulfúrico (pH = 1) sem metanol e (b) ácido sulfúrico (pH = 1) com metanol [36].

A seguir são mostrados exemplos de trabalhos onde foram utilizadas outras técnicas voltamétricas para caracterização de filmes LbL.

Deng et al [50], descreveram a utilização da voltametria de pulso diferencial para a determinação de fármaco com um eletrodo formado com nanopartículas de ouro. O eletrodo foi formado por filmes LbL contendo 1,4-benzenodimetanotiol (BDT), nanopartículas de ouro alternado com aminoferroceno (FcAl) e depositados

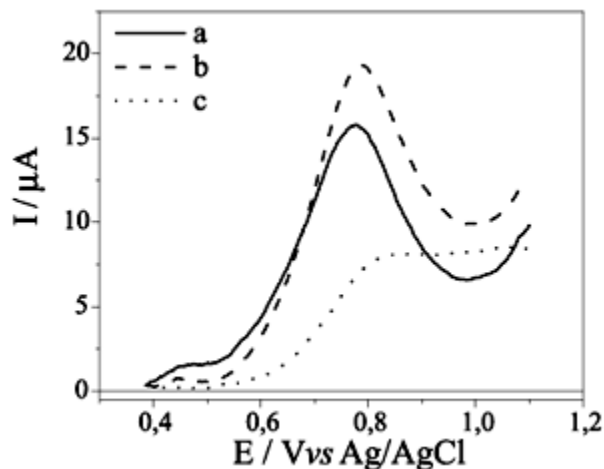
sobre uma monocamada do composto ditiol (BDT) utilizando a técnica SAM (automontagem de monocamada) (Figura 17). O eletrodo foi testado para determinação de terbutalina, uma substância utilizada em tratamento de asma bronquial e outros tipos de doenças alérgicas adquiridas pelo ar.



**Figura 17** – (a) Esquema da preparação do eletrodo para determinação de terbutalina obtido a partir da técnica SAM e LbL. (b) Voltamograma de pulso diferencial da terbutalina com eletrodo modificado em PBS (pH = 7) e  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  com o eletrodo modificado Au/BDT/Nanopartículas de Au/Fc; (1)  $0,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , (2)  $0,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , (3)  $1,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , (4)  $2,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , (5)  $4,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  (terbutalina) (adaptado referência [50]).

Ainda a Figura 18 (b) mostra os voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo modificado imerso em solução de PBS (pH = 7) com aumento gradual da concentração de terbutalina. A corrente catalítica da terbutalina em função destas concentrações teve uma boa linearidade no intervalo de concentração de  $1,75 \cdot 10^{-7}$  a  $5,62 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . O limite de detecção calculado foi de  $2,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Pedrosa, V.A et al [77], determinaram o 4- clorofenol, sobre o eletrodo de diamante dopado com boro utilizando a voltametria de onda quadrada (Figura 18). Este eletrodo foi analisado em águas puras e naturais usando um tampão com pH = 6 como eletrólito suporte. A oxidação ocorreu em  $0,80 \text{ V vs Ag/AgCl}$  num processo controlado para adsorção das espécies. O limite de detecção obtido foi de  $6,4 \mu\text{g L}^{-1}$  em água pura e  $21,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para água poluída, cujos valores estão abaixo do limite permitido em águas naturais ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) de acordo com "US Environmental Protection Agency" (EPA). Portanto, a combinação da voltametria de onda quadrada com os eletrodos de diamante se mostrou uma alternativa interessante e desejável para determinação analítica.



**Figura 18** – Voltamograma de onda quadrada do 4-clorofenol ( $1,5 \cdot 10^{-5}$  mol/L,  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de tampão com pH 6,  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ ). A) corrente resultante; b) corrente direta; c) corrente reversa [77].

### 1.2.17 OXIDAÇÃO DA DOPAMINA

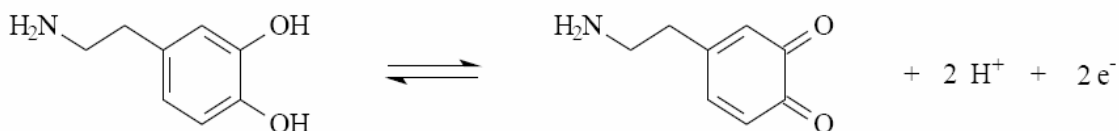
A seguir será apresentada uma breve revisão sobre a dopamina, que neste trabalho será o analito utilizado para a caracterização dos eletrodos estudados.

A dopamina é uma amina biogênica, da classe das catecolinas, que age como um neurotransmissor em funções cerebrais [79]. A dopamina é encontrada em tecidos e amostras biológicas em concentrações da ordem de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Para o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a detecção e quantificação deste neurotransmissor, os parâmetros sensibilidade e seletividade são de grande importância [80].

O interesse pelo desenvolvimento de métodos analíticos para a quantificação de dopamina tem aumentado muito nos últimos anos, principalmente depois que se descobriu que baixos níveis de dopamina, em tecidos cerebrais, estão associados às ocorrências de várias doenças, como o “Mal de Parkinson” e a esquizofrenia [81]. De acordo com Oliveira [82], a Dopamina (DA) é uma precursora metabólica da noradrenalina e da adrenalina, que atua em receptores

específicos, presentes no sistema nervoso central, nos vasos mesentéricos, renais e nas coronárias. A dopamina é utilizada para o tratamento de diversos tipos de choques e da hipotensão grave após infarto agudo do miocárdio, dilatando os vasos sanguíneos, renais e aumentando dessa forma o fluxo de sangue; esse é outro fator que impulsiona o interesse no desenvolvimento de métodos analíticos para detecção deste neurotransmissor. Para determinação da dopamina diversos métodos são utilizados, destacando-se os métodos espectroscópicos, cromatográficos e eletroquímicos. Os métodos espectroscópicos e cromatográficos embora muito sensíveis, precisos e seletivos, apresentam preços elevados. Nos métodos eletroquímicos, as análises são realizadas diretamente na amostra, evitando-se a manipulação excessiva da mesma, além de serem mais rápidas e de menor custo [83]. Uma boa alternativa para detecção de dopamina tem sido a aplicação de técnicas eletroanalíticas. Pode-se citar a amperometria [84], a potenciometria [85], a voltametria de pulso diferencial [86] e a voltametria cíclica [87].

A dopamina é oxidada a dopaminaquinona com a perda de 2 elétrons num processo reversível. A oxidação desta catecolamina é reversível [82] como mostrado na Figura 19.



**Figura 19-** Reação de oxidação da dopamina para dopaminaquinona [88].

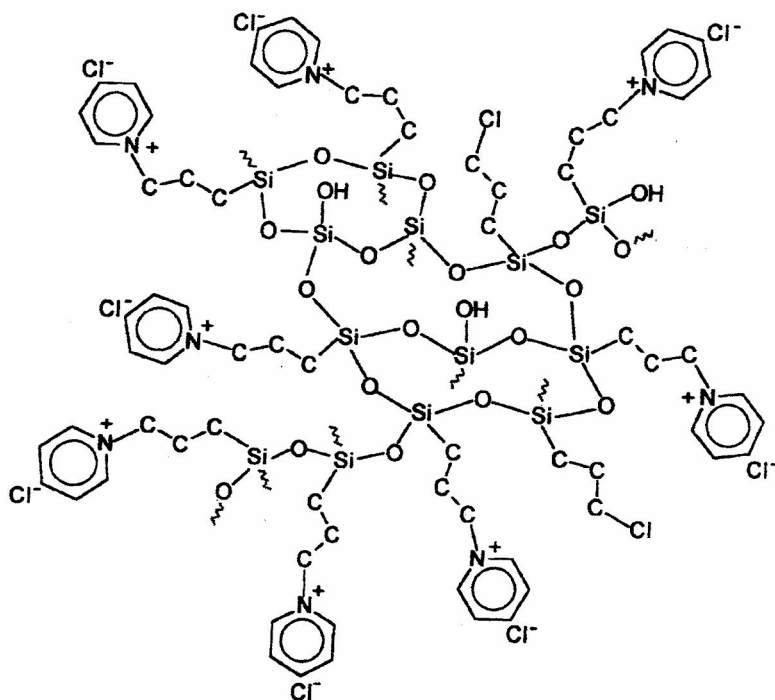
A fim de investigar a função fisiológica da dopamina e possibilitar o devido diagnóstico de doenças a ela relacionadas a detecção deste neurotransmissor é de grande importância [89]. Como já mencionado baixos níveis de dopamina no organismo ocasionam doenças, como o Mal de Parkinson [81], por isso a detecção eletroquímica se destaca por um método rápido, de baixo custo, sensível e seletivo para determinar dopamina [83].

A utilização de eletrodos modificados para detecção de dopamina tem se mostrado muito eficiente como já verificado em trabalhos como o de Siqueira Jr et al [4] que utilizou eletrodos automontados preparados com quitosana e metaloftalocianinas tetrassulfonadas de níquel (NiTsPc), cobre (CuTsPc) e ferro (FeTsPc); em trabalhos de Blum et al [80] com o emprego de eletrodos de pasta de carbono; e trabalhos de Kalinke et al [88] com eletrodos de negro de fumo com partículas de platina incorporadas.

#### 1.2.18 PROPRIEDADES DO POLÍMERO CLORETO DE 3-n-PROPILPIRIDÍNIO SILSESQUIOXANO ( $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ )

São vários os materiais que podem ser empregados na construção de filmes. Na técnica de automontagem, foi mencionado que adsorção depende da afinidade entre o suporte e o material, o que está diretamente relacionado com a estrutura química dos materiais empregados. São fatores como este que podem ser utilizados como parâmetro na escolha de determinada substância para fabricação de filmes.

Alfaya et al [78] prepararam um polímero com alta capacidade de troca aniônica e excelentes propriedades de formação de filme sobre a superfície de diversos substratos, tais como grafite, sílica, sílica modificada com óxido de alumínio e fibras de celulose modificadas com óxido de alumínio. Este polímero, um composto com grupos 3-n-propilpiridínio ligados a uma matriz de silsesquioxano tem uma capacidade de troca aniônica de  $3,0 \text{ mmol g}^{-1}$ , apresenta uma boa estabilidade química e alta solubilidade em água. Sua estrutura idealizada está representada na Figura 20.



**Figura 20** - Figura idealizada mostrando os grupos cloreto de 3-n-propilpiridínio ligados a um esqueleto de silsesquioxano [6]. *Patente: BR9803053-A*

Alfaya et al [78], relatam a preparação de um eletrodo potenciométrico depositando um filme fino do polímero com grupos 3-n-propilpiridínio sobre uma superfície de um bastão de grafite polido. Foi estudado o potencial do eletrodo como sensor na determinação de sacarina em adoçantes artificiais. O eletrodo foi preparado mergulhando um bastão de grafite polido em uma solução aquosa do polímero de silsesquioxano de 3-n-propilpiridínio a 2,5% (m/v). A superfície modificada do grafite foi colocada em contato com uma solução aquosa a  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L de sacarinato de sódio por 3 h na temperatura ambiente. As principais características do eletrodo foram a boa estabilidade química sob uso contínuo (mais de 400 determinações no período de uma semana), um tempo de vida médio de 2 meses, uma estabilidade de resposta em ampla faixa de pH (3,0 a 7,0), um tempo de resposta entre 10 a 20 s e a membrana não apresentou efeito de memória.

## CAPÍTULO 2 - DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA

Já foi verificado em trabalhos anteriores que o polímero silsesquioxano de cloreto de piridínio apresenta excelentes propriedades para formação de filmes em diferentes substratos. Este polímero possui uma estrutura que apresenta cavidades internas que podem servir de molde para formação de nanopartículas atuando como um nanoreator. A incorporação das nanopartículas de platina neste polímero para formar o nanohíbrido  $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$  possibilita a utilização do novo material na fabricação de eletrodos modificados. Estes eletrodos modificados podem apresentar comportamento eletroquímico diferente do comportamento dos eletrodos convencionais de platina. Isto se deve a alguns fatores como a presença de nanopartículas de platina que apresenta propriedades físico químicas diferentes das apresentadas pela platina na macroescala e pela alta organização molecular do compósito depositado no substrato pela técnica LbL.

O intuito deste trabalho é utilizar o nanohíbrido para formar filmes automontados pela técnica LbL, modificando os eletrodos ITO e FTO. Este último será utilizado para determinação da dopamina se apresentando como mais uma possibilidade de detecção deste neurotransmissor visto que a nosso conhecimento o uso do nanohíbrido para fabricação de filmes LbL é inédito.

O fato de utilizarmos a técnica de automontagem ou LbL para preparação dos eletrodos é explicado por alguns fatores como a capacidade de produzir filmes ultrafinos organizados em nível nanométrico de diferentes tipos de materiais, a simplicidade experimental e o baixo custo [3, 46-47].

Para formação das bicamadas o nanohíbrido será alternado com o polímero ácido polivinilsulfônico (PVS), cuja estrutura estará representada na parte experimental (Figura 21), que também possui propriedades para formação de filmes [36].

A fabricação destes eletrodos traz grandes perspectivas em termos de aplicação, tanto na melhora das atividades eletrocatalíticas, quanto na sua utilização como sensor ou biossensor.

### CAPÍTULO 3 – OBJETIVOS

Nesta dissertação visando contribuir para o desenvolvimento da química de nanohíbridos e nanotecnologia molecular, nosso objetivo foi centrado na síntese, caracterização de nanopartículas de platina incorporadas a matriz orgânica de  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  e aplicação do nanohíbrido  $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$  em filmes finos automontados.

Para atingir este objetivo etapas secundárias são necessárias, tais como:

- Síntese e caracterização de nanopartículas de Pt nas cavidades do polímero silsesquioxano de cloreto de piridínio.
- Caracterização das nanopartículas de platina incorporadas ao  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Preparação de filmes automontados pela técnica LbL, alternando o nanohíbrido  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{Pt}$  com o polímero ácido polivinilsulfônico.
- Monitoramento da fabricação dos filmes LbL PVS/ $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$  por espectroscopia na região do UV-vis.
- Caracterização dos filmes LbL PVS/ $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$  por espectroscopia na região do Infravermelho
- Caracterização morfológica dos filmes LbL por microscopia de força atômica.
- Caracterização por voltametria cíclica dos filmes LbL
- Estudo eletroquímico dos filmes LbL PVS/ $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$  no processo de oxidação da dopamina.



## CAPÍTULO 4- PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PLATINA NA MATRIZ ORGÂNICA (SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>)

Para a síntese das nanopartículas de Pt incorporadas ao SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (BR9803053-A) utilizou-se uma mistura de 2 mL de solução de ácido cloroplátinico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) (Aldrich), 2 mL de solução de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> 2g.L<sup>-1</sup> e 2 mL de ácido fórmico (Mallinckrodt) 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. As concentrações de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> utilizadas foram 1 e 3 mmol.L<sup>-1</sup>. As concentrações de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> utilizadas foram 1 e 3mmol.L<sup>-1</sup>. A mistura foi deixada durante 4 horas em agitação magnética sob temperatura ambiente.

A cinética do crescimento das nanopartículas foi monitorada por espectroscopia de UV-Vis utilizando um aparelho *SHIMADZU MultiSpec- 1501*.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PLATINA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.

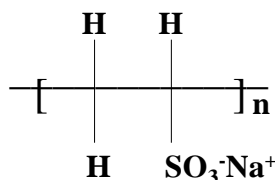
Foram realizadas medidas de MET em amostras de híbrido preparados com concentrações diferentes de ácido cloroplátinico 1 mmol.L<sup>-1</sup> e 3mmol.L<sup>-1</sup>. Para essas medidas foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão *FEI-TECNAI 12*, da Universidade Estadual de Londrina, operado com uma tensão de 100 kV. As imagens foram capturadas no programa *Imaging Soft System*. As amostras foram colocadas sobre a tela de cobre (2mm de diâmetro, 200 mesh) recoberta previamente com *FORMVAR* (poliacetato de vinila) e com cobertura de carbono em *SPUTTER COATER BALTEC SCD 050*.

### 4.3 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES LAYER BY LAYER

Inicialmente os substratos ITOs e FTOs foram limpos mergulhando-os no clorofórmio e colocando-os em aquecimento até fervura; após serem secos à temperatura ambiente foram imersos no álcool isopropílico colocando-os

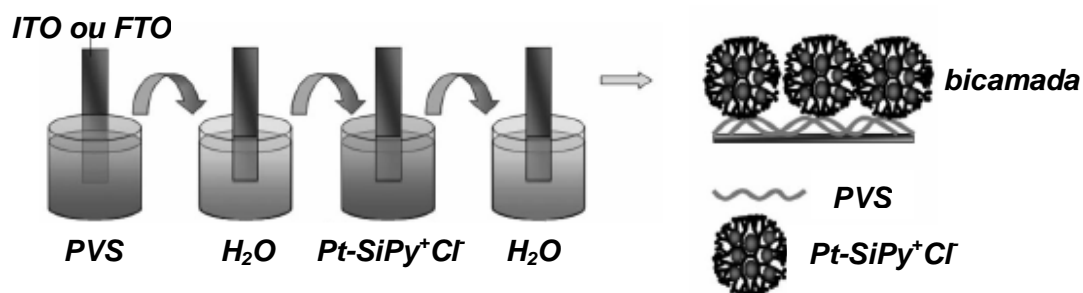
novamente em aquecimento até fervura. O procedimento foi repetido até verificação da limpeza total dos substratos.

O nanohíbrido, Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, obtido foi utilizado para fabricação de filmes automontados pela técnica LbL alternado com o polímero PVS (Figura 21).



**Figura 21** – Estrutura do polímero ácido polivinilsulfônico (PVS).

O esquema da deposição dos filmes LbL sobre substrato ITO e FTO está mostrado na Figura 22. As concentrações das soluções utilizadas foram de 3 mmol/L para Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e 0,5 g/L para PVS. A sequência de deposição das bicamadas LbL foi variada, de modo a obter filmes com PVS na parte externa (Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>/PVS ou HIB/PVS) e Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> na parte externa (PVS/Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> ou PVS/HIB). Também foram produzidos filmes automontados apenas com o híbrido (Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>). O tempo de imersão do substrato nas soluções de Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e PVS foi de 5 minutos, e na solução de lavagem foi de 10 segundos. Depois da deposição de cada monocamada o sistema substrato/filme foi seco com soprador térmico. Os pH das soluções utilizadas foram de 2,9 e 6,9 para Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e PVS, respectivamente.



**Figura 22** – Esquema de formação de um filme LbL PVS/HIB sobre substrato de ITO e FTO (adaptado de [36]).

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

Análises por espectroscopia de absorção no infravermelho foram realizadas no modo de transmissão para o polímero  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  e para filmes automontados contendo 40 bicamadas de PVS/HIB depositados em substrato de silício. Além de destes filmes *casting* de PVS,  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  e  $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$  na forma livre e filmes automontados de PVS,  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  e  $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$  (16, 30, 40 camadas) na forma livre foram obtidos sobre silício para servirem de referência para comparação com os filmes LbL de PVS/HIB. O equipamento utilizado para essas medidas foi o espectrofotômetro *Shimadzu FTIR- 8400*.

#### 4.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS FILMES POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Para investigar a morfologia dos filmes automontados, foram realizadas análises por AFM no modo contato da superfície de filmes contendo 1, 5, 12, 20 e 30 bicamadas de filmes LbL de PVS/HIB; 5 bicamadas de HIB/PVS; 1 camada de PVS; 1 camada de Híbrido ( $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$ ); 1 camada de  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ ; e FTO. Todos os filmes foram preparados nas mesmas condições experimentais, especificadas na seção 4.3. As medidas foram realizadas no Microscópio *Shimadzu SPM 9500-J3* do Departamento de Física da UFPR.

#### 4.6 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Voltamogramas Cíclicos foram obtidos em filmes LbL contendo 5 bicamadas de PVS/HIB e 5 bicamadas de HIB/PVS depositadas sobre substrato ITO (com área fixa de  $0,6 \text{ cm}^2$ ). Para comparação, foram realizadas medidas voltamétricas de filmes contendo 5 monocamadas de: PVS;  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  e do híbrido  $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$ , todas depositadas sobre substrato ITO. As medidas foram realizadas em um potenciostato *PalmSense*<sup>®</sup> (*Palm Instrument BV*) utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5

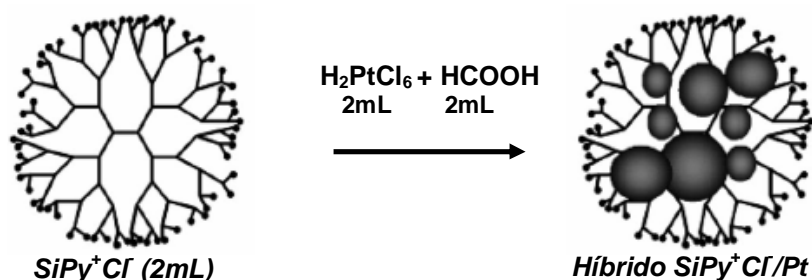
mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte. A cela eletroquímica era composta por um sistema constituído por três eletrodos. Utilizou-se como referência o eletrodo normal de hidrogênio, como auxiliar uma placa de Pt (0,3 cm<sup>2</sup>) e como eletrodo de trabalho foi utilizado o sistema filme/substrato ITO (0,6 cm<sup>2</sup>). Os voltamogramas foram obtidos em temperatura ambiente com velocidade de varredura de 10 mV.s<sup>-1</sup>.

As medidas de voltametria cíclica no estudo do processo redox da dopamina também foram realizadas no potenciostato *PalmSense*<sup>®</sup> (*Palm Instrument BV*) utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte. A cela eletroquímica era composta pelo mesmo sistema já citado, constituído por três eletrodos. Utilizou-se como referência o eletrodo normal de hidrogênio, como auxiliar uma placa de Pt (0,3 cm<sup>2</sup>) e como eletrodo de trabalho foi utilizado o sistema filme/substrato FTO (0,6 cm<sup>2</sup>). Os voltamogramas foram obtidos em temperatura ambiente com velocidade de varredura de 30 mV.s<sup>-1</sup> para as curvas de calibração, e 50 mV.s<sup>-1</sup> para o teste de estabilidade dos eletrodos e teste adsorção de dopamina.

## CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PLATINA

Primeiramente, neste trabalho realizou-se a síntese de nanopartículas de platina na matriz orgânica  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  utilizado como um nanoreator para formação de nanopartículas de platina obtidas pela redução com ácido fórmico dos íons  $\text{Pt}^{4+}$  presentes no ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ), cuja representação esquemática encontra-se na Figura 23.



**Figura 23** – Esquema da incorporação das nanopartículas de platina no  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ .

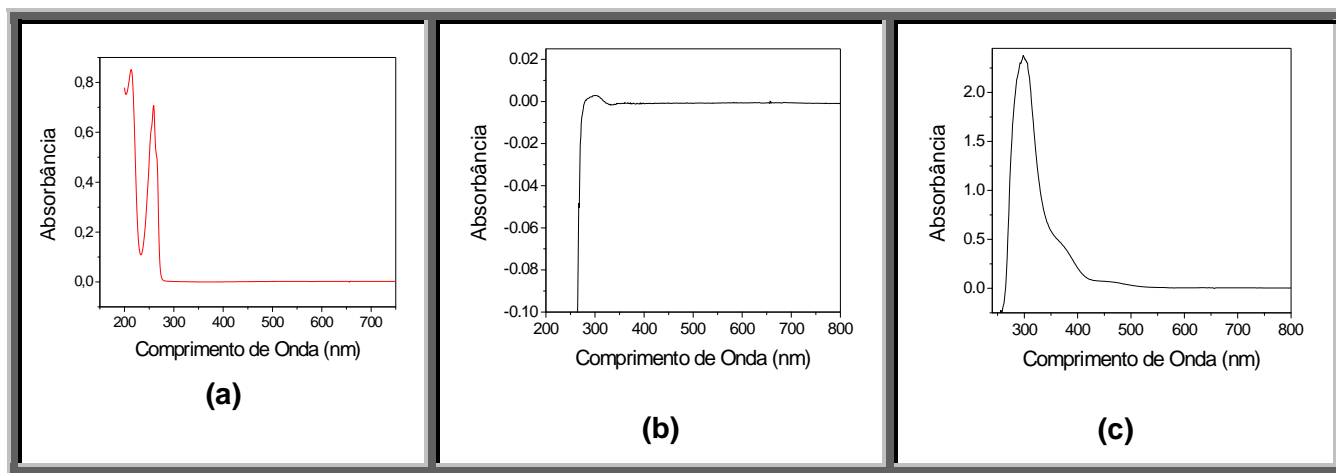
Inicialmente foram realizadas sínteses de nanopartículas de platina utilizando ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) na concentração de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Com o intuito de melhorar o processo de síntese foi aumentada a concentração do  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  para  $3 \text{ mmol.L}^{-1}$ . As diferentes distribuições e os diferentes tamanhos das nanopartículas serão explicados no item 5.3.

Antes da utilização do híbrido, este material foi caracterizado pelas técnicas de UV-Vis, Infravermelho e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

### 5.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-Vis

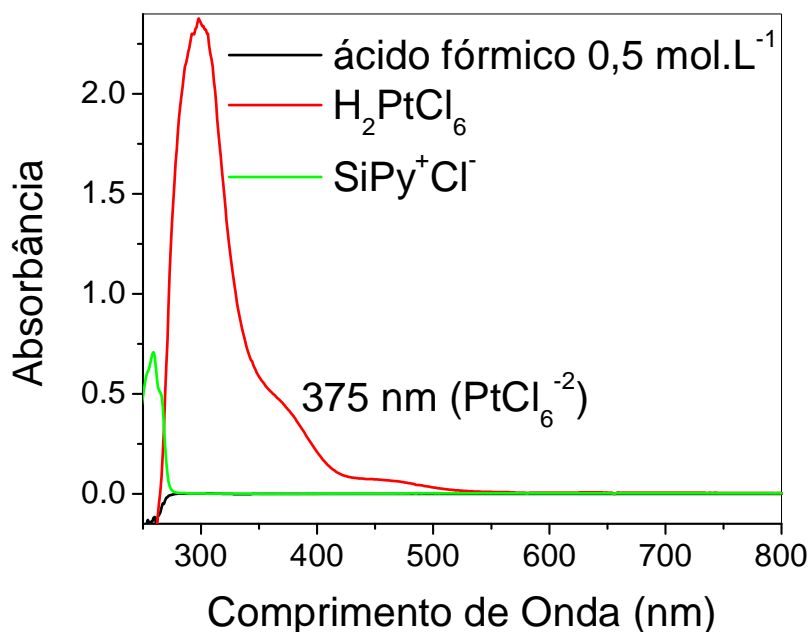
Inicialmente realizou-se a caracterização espectroscópica dos compostos precursores isolados antes de proceder a síntese do híbrido. O espectro de absorção na região do UV-Vis da solução aquosa do polímero inorgânico  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$

1 mmol.L<sup>-1</sup> está ilustrado na Figura 24 a, onde nota-se a presença de uma banda em 298 nm atribuída a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos grupos piridínicos. O espectro de absorção na região do UV-Vis da solução de ácido fórmico 0,5 mol/L está ilustrado na Figura 24(b) e verifica-se que não há nenhuma banda nesta região. Quando obtido o espectro do ácido cloroplatínico 3 mmol.L<sup>-1</sup>, representado na Figura 24(c), observou-se uma banda em 375 nm atribuída à absorção eletrônica dos íons PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> de acordo com o trabalho de Crespilho et al [36].



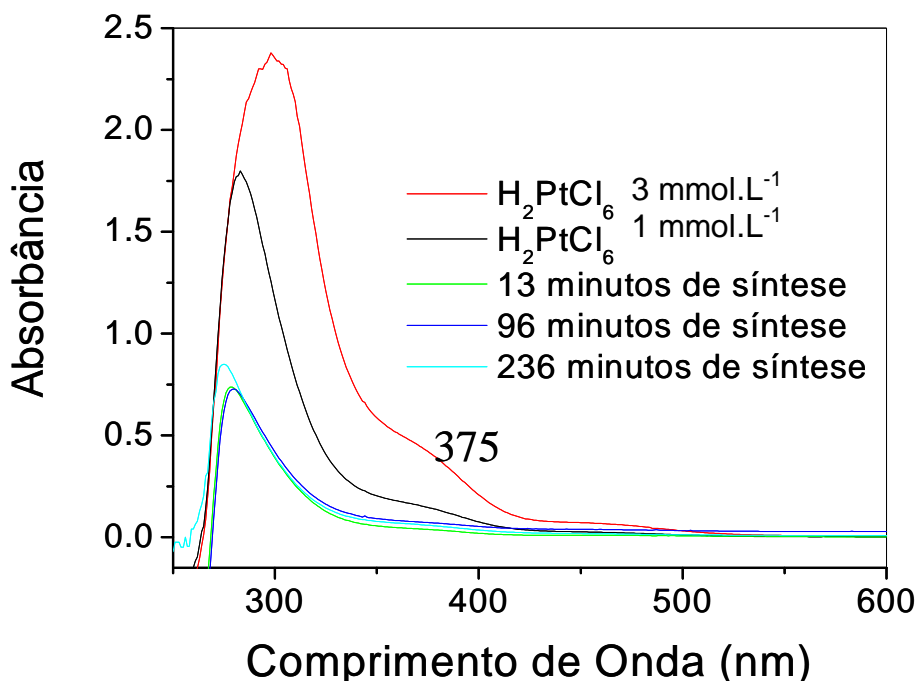
**Figura 24** - Espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções aquosas de (a) SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> 1 mmol.L<sup>-1</sup>; (b) ácido fórmico 0,5 mol.L<sup>-1</sup>; (c) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 3 mmol.L<sup>-1</sup>.

A sobreposição dos espectros de UV-Vis de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> 1 mmol.L<sup>-1</sup>, ácido fórmico 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 3 mmol.L<sup>-1</sup> é mostrada na Figura 25, onde nota-se um destaque na banda em 375 nm atribuída absorção eletrônica dos íons PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>.



**Figura 25** - Sobreposição dos espectros de UV-vis de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> 1 mmol.L<sup>-1</sup>, ácido fórmico 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 3 mmol.L<sup>-1</sup>.

Após essa caracterização dos compostos isolados, monitorou-se a formação de nanopartículas de platina incorporadas ao polímero SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> por espectroscopia UV-Vis, cujos espectros estão ilustrados na Figura 26. Inicialmente a solução do híbrido Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> apresentou a banda de absorção eletrônica em 375 nm atribuídas aos íons PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>. No instante em que os precursores são misturados nota-se um rápido decréscimo da intensidade desta banda confirmando a redução dos íons Pt<sup>4+</sup> do ácido cloroplátinico 1 mmol.L<sup>-1</sup>, e a formação de nanopartículas de platina (Pt<sup>0</sup>). Porém, a análise da Figura 26, não nos mostra o tempo final de síntese, sendo assim foi necessário fazer um estudo da cinética utilizando e espectroscopia de UV-vis (Figura 27).



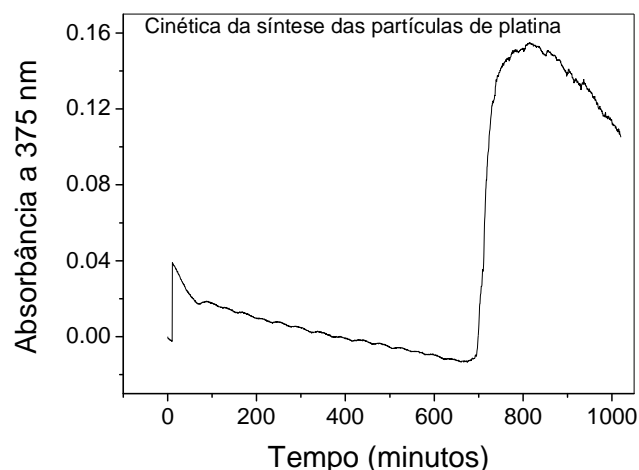
**Figura 26** – Espectros de absorção na região do UV-vis da solução contendo a mistura de  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , ácido fórmico e  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  na proporção 1:1:1 dissolvidos em água.

### 5.2.1 CINÉTICA DA SÍNTESE

O acompanhamento da cinética da síntese por UV-Vis foi realizado num tempo de 17 horas. Inicialmente foi colocado numa cubeta 1 mL de ácido fórmico ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e 1 mL de  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  ( $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) (Figura 27). Nos primeiros 10 minutos foram obtidos espectros somente desta mistura. Após esse tempo (10 min), foi colocado na cubeta 1 mL de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ( $1 \text{ mmol/L}$ ) e notou-se o surgimento de uma banda em 375 nm atribuída ao  $\text{PtCl}_6^-$  com absorbância máxima em 0,038. A absorbância desta banda foi diminuindo até 684 minutos, mas depois deste tempo surgiu uma nova banda com absorbância máxima em 0,15 que também passou a diminuir com o tempo. Esta banda deve-se provavelmente à difração da radiação pelas partículas de platina que foram se aglomerando com o passar do tempo. O decréscimo da absorbância desta banda com o tempo pode ser atribuído ao



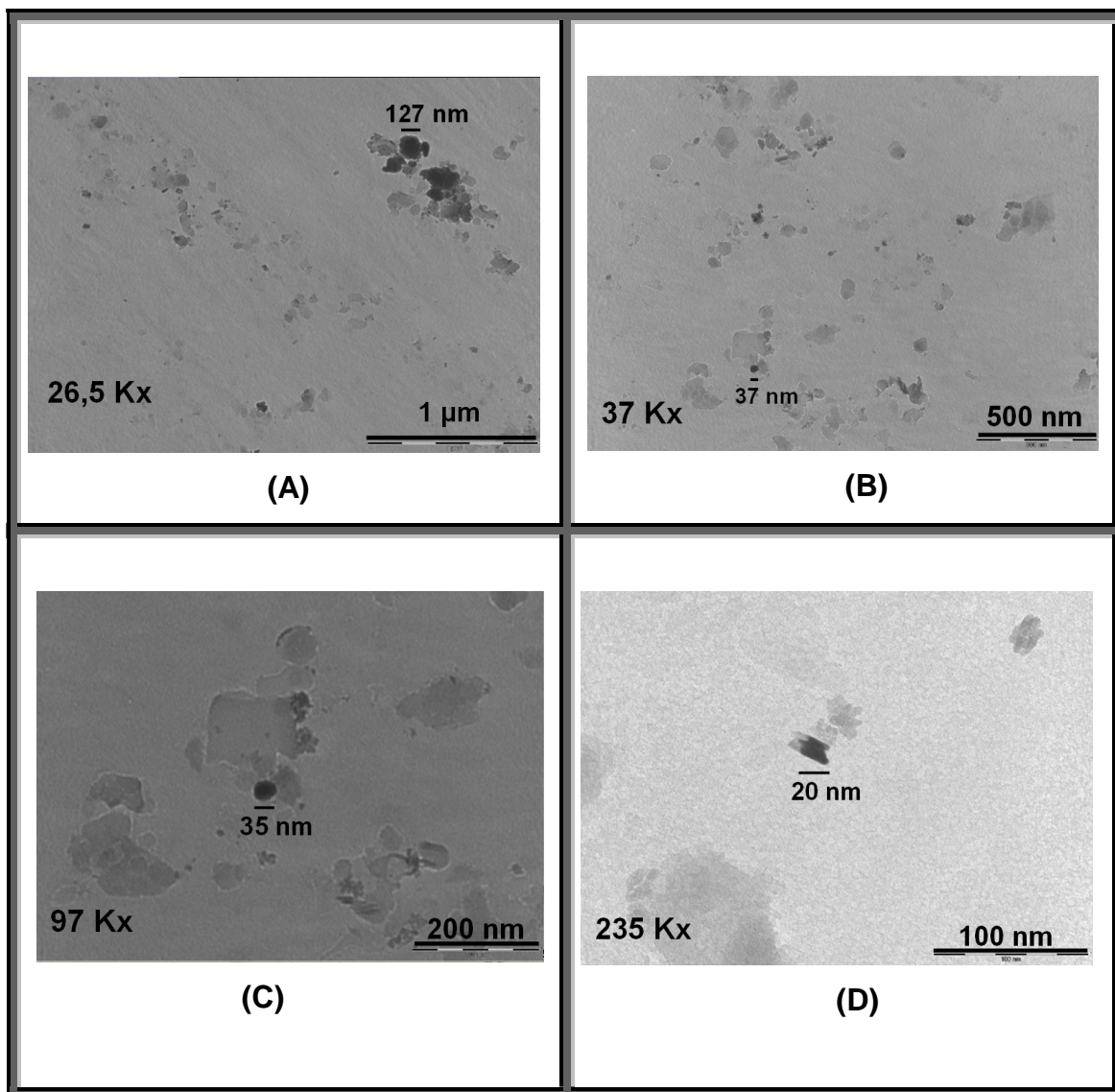
aumento da densidade dos aglomerados de partículas de platina que precipitaram no fundo da cubeta de quartzo diminuindo assim a difração da radiação pelas partículas de platina. Na cinética verificou-se novamente o decréscimo da banda da absorbância em 375 nm ( $\text{PtCl}_6^{2-}$ ), confirmando desta forma, a formação de partículas de platina pela redução dos íons  $\text{Pt}^{4+}$  do ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) 1 mmol/L (Figura 27).



**Figura 27** – Cinética de formação de partículas de platina a partir da redução dos íons  $\text{Pt}^{4+}$  do ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) 1 mmol/L, e uma solução contendo  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , ácido fórmico e  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  na proporção de 1:1:1.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

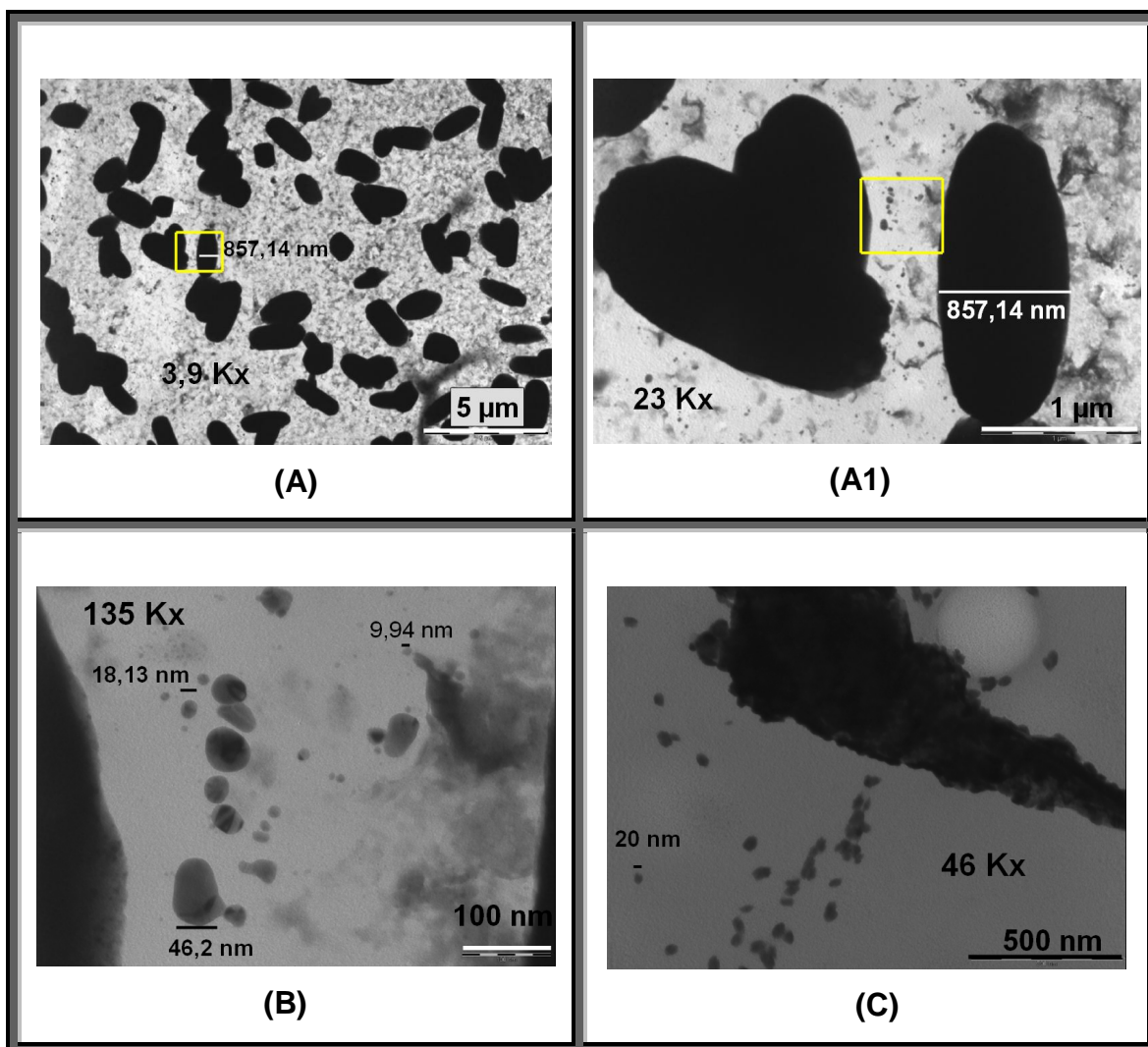
Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão com intuito de avaliar a distribuição das partículas de platina incorporadas ao polímero  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  e averiguar o tamanho dessas partículas em amostras com diferentes concentrações de ácido cloroplatínico. As imagens de MET obtidas para as amostras de híbrido preparado com  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  1 mmol.L<sup>-1</sup> são mostradas na Figura 28.



**Figura 28** – Imagens de MET do Híbrido com  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$   $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Aumento de (A) 26500 vezes; (B) 37000 vezes; (C) 97000 vezes; (D) 235000 vezes.

Ao analisar as imagens de MET da Figura 28, percebe-se que quando se prepara o híbrido com uma concentração de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ , as nanopartículas de platina ficam bem distribuídas havendo pequena formação de agregados. Em relação ao tamanho das partículas, pode-se estimar que em média a maioria das partículas de platina apresentam diâmetro entre 3 e 40 nm.

Também foram obtidas imagens de MET de nanopartículas de platina do híbrido preparado com  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  de concentração  $3 \text{ mmol.L}^{-1}$ , as quais são mostradas na Figura 29. Observa-se que como foi utilizado uma concentração maior do ácido cloroplático para a síntese de nanopartículas, a quantidade de agregados formados é consideravelmente maior que a quantidade observada no híbrido preparado com concentração de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ .



**Figura 29** – Imagens de MET do Híbrido com  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$   $3 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Aumento de (A) 3900 vezes (A1) 23000 vezes; (B) 135000 vezes; (C) 46000 vezes.

Ao analisarmos as imagens das Figuras 29 A e 29 A1, nota-se que o diâmetro médio dos agregados formados pelas partículas de platina se encontra em torno de 800 nm. No entanto, é perceptível que nem todas as nanopartículas se agregaram. Verifica-se nas imagens da Figura 29 A1, que entre os agregados há nanopartículas de platina não agregadas. Com a aproximação da imagem na Figura 29 B pode-se estimar que o diâmetro médio das nanopartículas de platina entre os agregados se encontra entre 3 a 40 nm. A mesma média de diâmetro das nanopartículas pode ser verificada na imagem da Figura 29 C de outra região da amostra do híbrido. Esse tamanho médio de nanopartículas de platina é próximo dos obtidos em outros trabalhos como o de Minoru Inaba et al [69] que obteve nanopartículas de platina com diâmetro médio de 10 nm sintetizadas a partir de uma solução de  $K_2PtCl_4$  e de Crespilho et al [36] que obteve nanopartículas de platina com diâmetro médio de 3 nm incorporadas à uma matriz orgânica PAMAM.

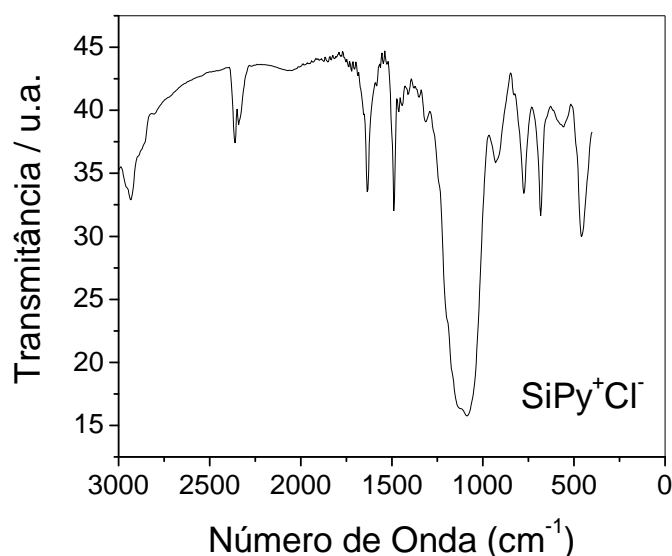
A partir das imagens de MET pode ser constatado que a concentração de  $H_2PtCl_6$  utilizada na síntese, influencia na distribuição das nanopartículas e na quantidade de agregados formados por essas nanopartículas.

#### 5.4 FORMAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS (LbL)

Para preparação dos filmes LbL alguns parâmetros foram utilizados. O pH das soluções de lavagem foi ajustado para ser o mesmo da solução do polication ( $Pt-SiPy^+Cl^-$ ) e do poliânion (PVS). O pH da solução de lavagem do  $Pt-SiPy^+Cl^-$  foi ajustado em 2,9 e do PVS em 6,9 (pH em que estas espécies se encontram mais solúveis e carregadas). O ajuste do pH é realizado devido ao fato da solubilidade de algumas substâncias mudarem com a alteração do mesmo. Foi estipulado um tempo de 5 minutos para a imersão do substrato nas soluções do polication e poliânion e um tempo de 10 segundos para a lavagem. A escolha desses tempos foi baseada nos trabalhos de Crespilho et al [36].

## 5.5 CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ UTILIZANDO FTIR

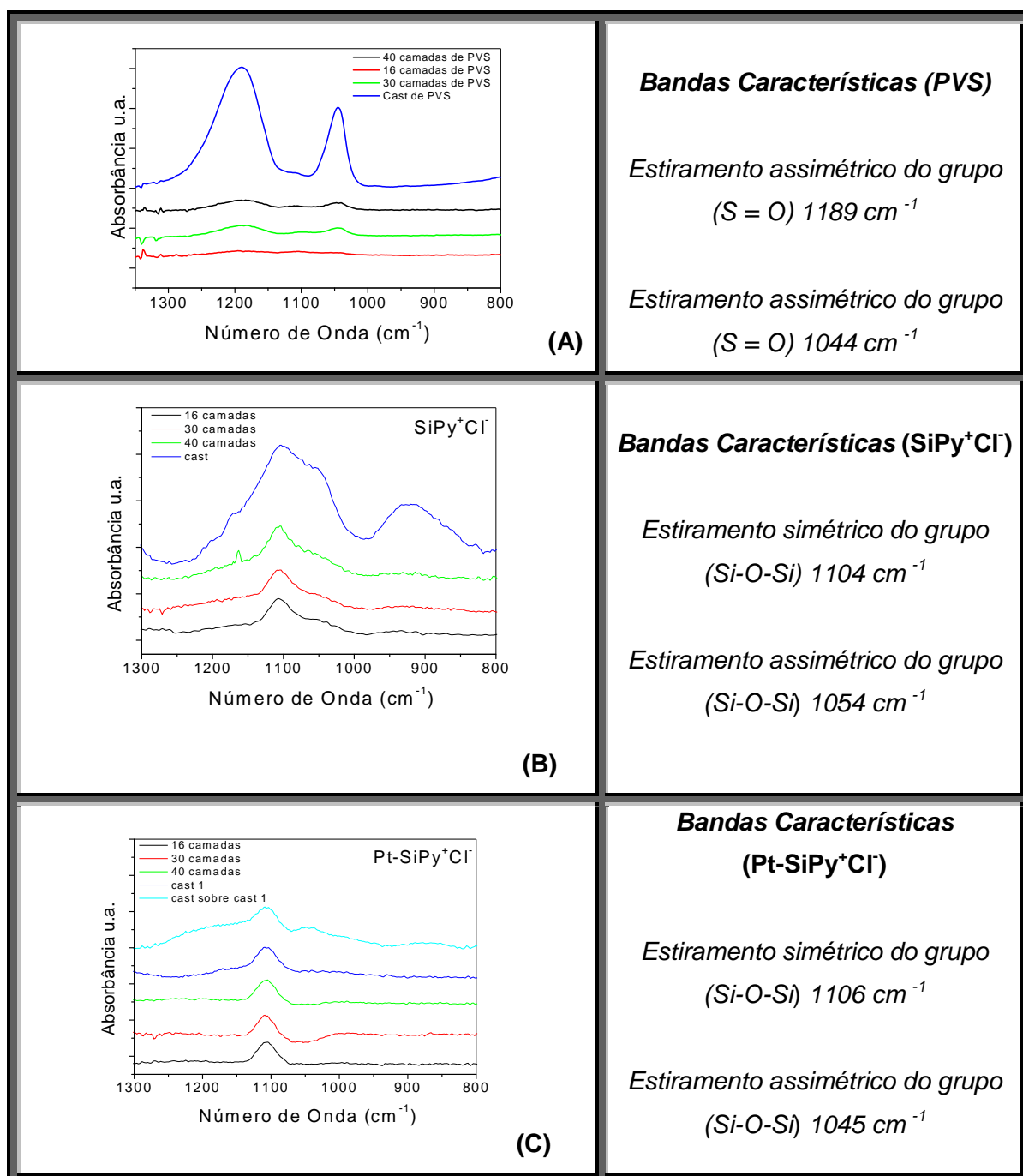
O espectro na região do infravermelho do polímero  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , ilustrado na Figura 30, mostra uma banda intensa e larga em  $1092\text{ cm}^{-1}$  e outras duas bandas em  $795$  e  $465\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas respectivamente ao modo de estiramento assimétrico e simétrico do esqueleto Si-O-Si e ao modo de deformação Si-O-Si do grupo Si-O-Si. O espectro ainda apresenta as bandas vibracionais características do anel piridínio em  $1632$  e  $1489\text{ cm}^{-1}$  cujos valores são similares aos apresentados na literatura [6].



**Figura 30** – Espectro de FTIR do polímero  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  em pastilha de KBr.

## 5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES LbL UTILIZANDO FTIR

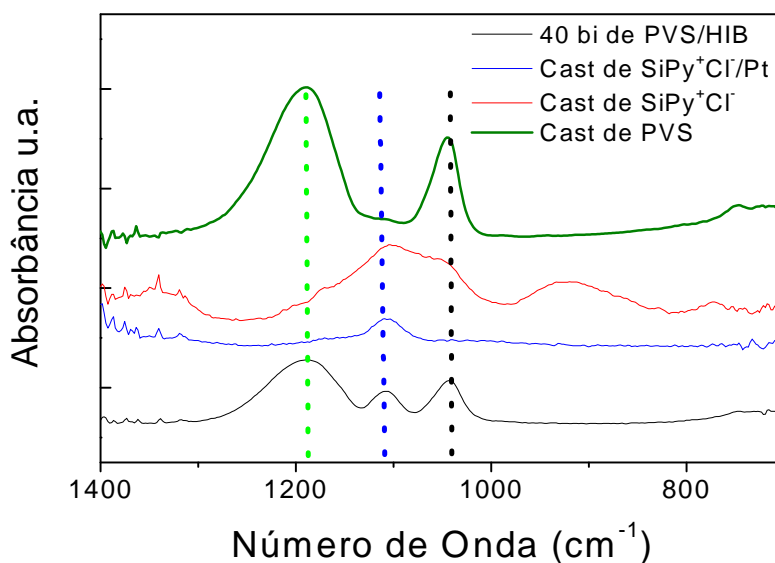
As caracterizações espectroscópicas vibracionais dos filmes automontados de PVS/HIB foram realizadas por FTIR no modo de transmissão, cujo objetivo era encontrar bandas específicas do PVS e do híbrido ( $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$ ) nos filmes automontados com intuito de confirmar a presença destes nos filmes e a interação existente entre os mesmos. Para esse estudo foram feitas medidas espectroscópicas com os filmes depositados em substratos de silício conforme pode ser observado na Figura 31.



**Figura 31** - Sobreposição de espectros de FTIR de (a) Filmes automontados contendo 16, 30, 40 camadas de PVS e um filme cast; (b) Filmes automontados contendo 16, 30, 40 camadas de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e um filme cast; (c) Filmes automontados contendo 16, 30, 40 camadas de Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e dois filmes cast.

Quando se compara os espectros dos filmes de  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  com os espectros dos filmes do híbrido ( $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$ ) nota-se que houve deslocamento das bandas atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo Si-O-Si de  $1104\text{ cm}^{-1}$  para  $1106\text{ cm}^{-1}$  e de  $1054\text{ cm}^{-1}$  para  $1045\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Este deslocamento provavelmente se deve a presença de partículas de platina nas cavidades do  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  que interferem nas interações do grupos presentes neste polímero. Esse resultado é semelhante aos obtidos por Crespilho et al [36] em medidas de FTIR para filmes automontados de Pt-PAMAM/PVS.

Para confirmar a presença do PVS e do híbrido no filme automontado foi preparado um filme contendo 40 bicamadas PVS/HIB e após a obtenção do espectro este foi comparado com os espectros dos precursores isolados como mostrado na Figura 32.



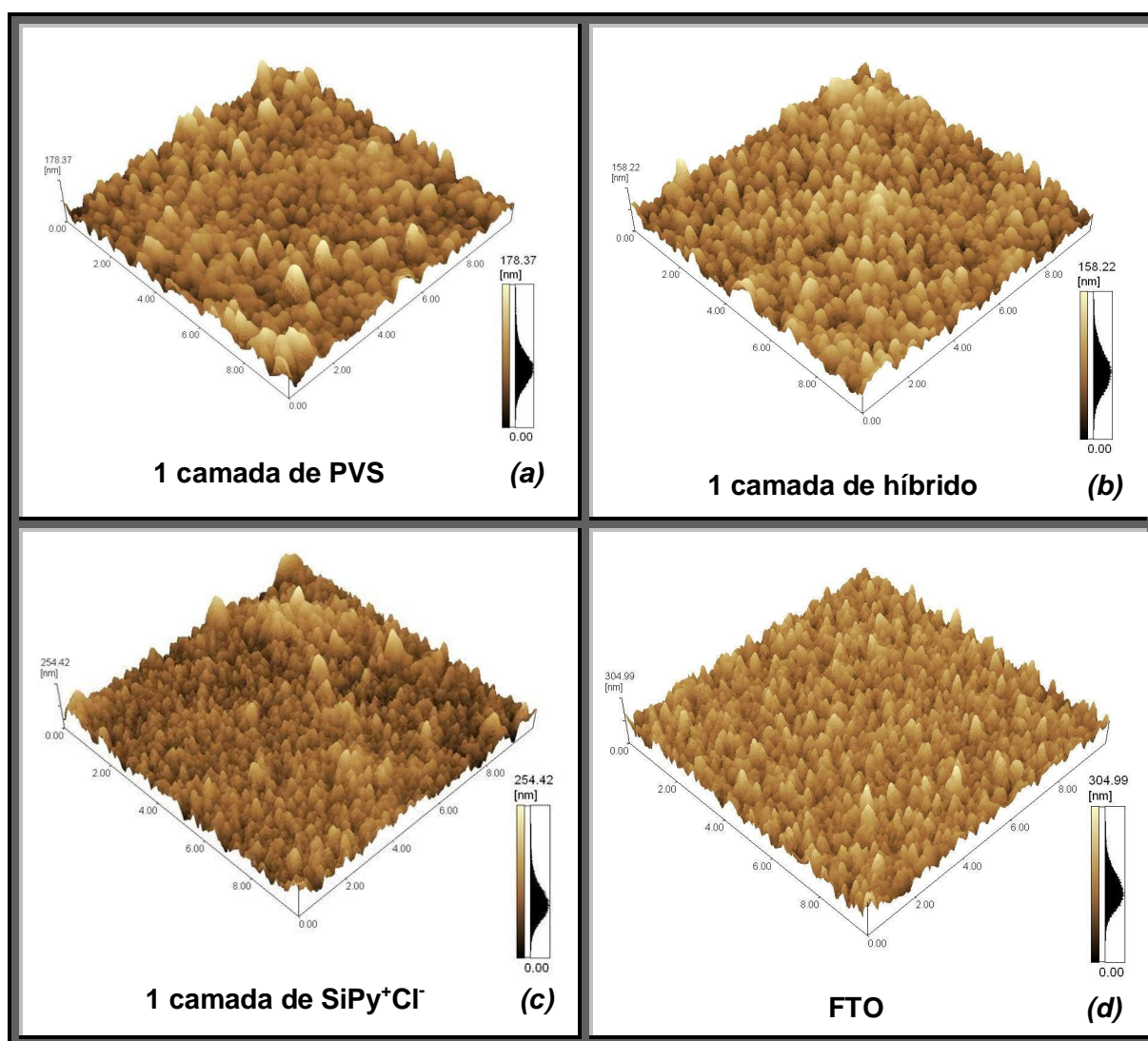
**Figura 32** - Espectros de FTIR para filme automontado contendo 40 bicamadas PVS/Pt- $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , filme cast de Pt- $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , filme cast de  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  e filme cast de PVS

Quando os espectros são sobrepostos é possível constatar no filme automontado de 40 bicamadas de PVS/HIB a presença das principais bandas características do PVS em  $1189\text{ cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico do grupo S = O), em  $1045\text{ cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si) e do híbrido em

$1106\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico do grupo Si-O-Si). Esta constatação permite que seja confirmado a presença do PVS e do híbrido no filme automontado LbL.

## 5.7 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS FILMES LbL POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Na investigação da morfologia dos filmes automontados primeiramente foram realizadas medidas do FTO e dos precursores isolados para que fossem utilizados como referências. As imagens são mostradas na Figura 33.



**Figura 33** - Imagens de AFM de filmes contendo 1 camada de PVS (a); 1 camada de híbrido (b); 1 camada de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (c) e FTO (d). A janela de varredura para as imagens foi de 10. 10  $\mu\text{m}$ .



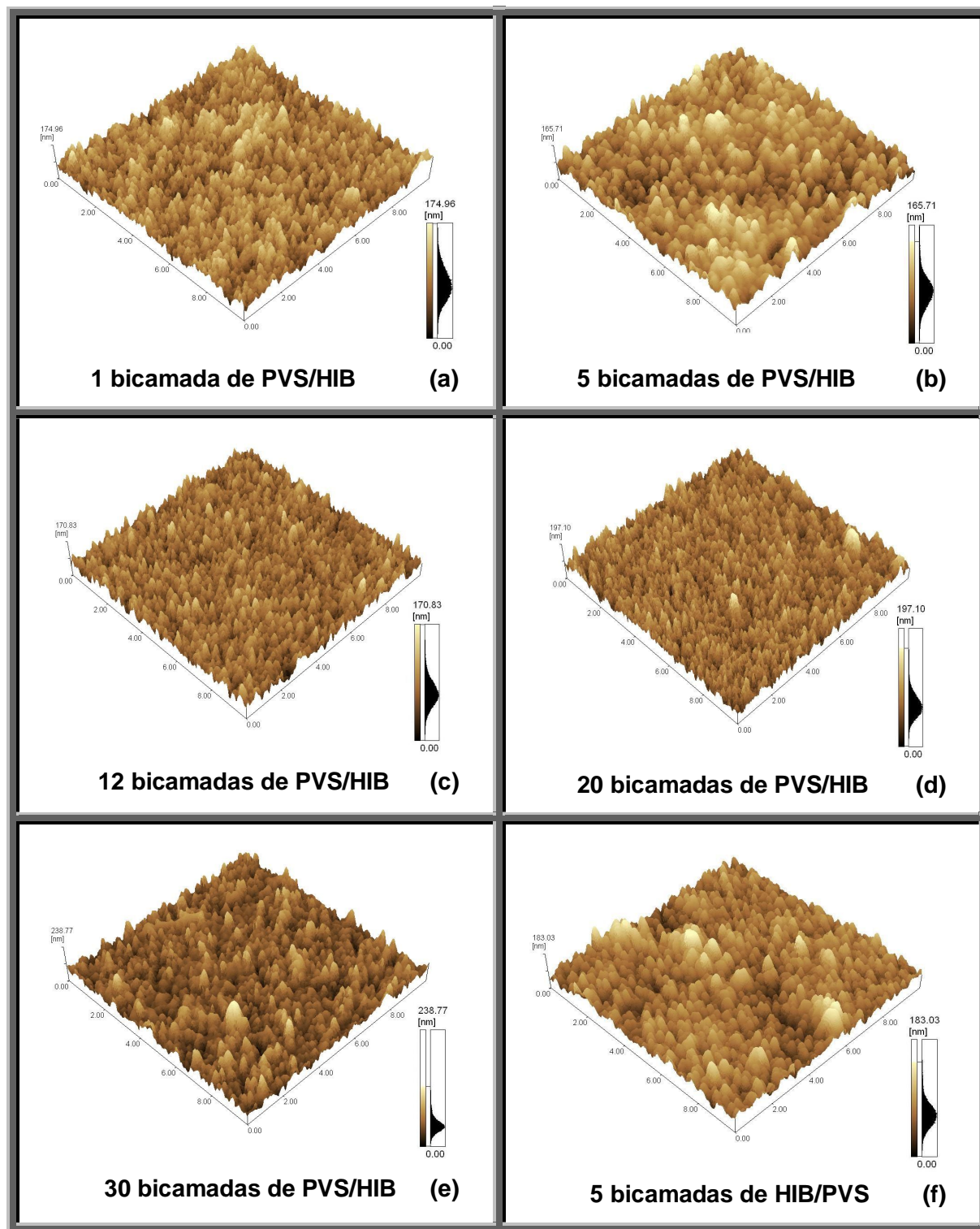
Foram obtidos os dados da rugosidade média dos grãos (rms) da superfície dos filmes que são mostrados na Tabela 1

**Tabela 1** - Rugosidade média dos grãos (nm) da superfície do FTO e dos filmes contendo 1 camada de PVS, 1 camada de Híbrido e 1 camada de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>.

<b>Tipo de filme</b>	<b>Rugosidade média dos grãos (nm)</b>
<i>FTO</i>	<i>34.433</i>
<i>1 camada de Híbrido</i>	<i>21.288</i>
<i>1 camada de Silano</i>	<i>29.550</i>
<i>1 camada de PVS</i>	<i>22.363</i>

Quando se compara a rugosidade média dos grãos, nota-se que o substrato FTO se apresenta com maior rugosidade (34.433 nm). É perceptível que a deposição dos precursores PVS, Híbrido e SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> diminuem essa rugosidade média, pois esses se depositam nos espaços existentes entre os grãos diminuindo assim a altura dos picos dos grãos. Isso nos mostra a possibilidade de deposição de monocamadas dos materiais sobre o substrato FTO.

Como já mencionado na seção 4.5 também foram realizadas medidas de morfologia por AFM dos filmes LbL contendo 5 bicamadas de HIB/PVS; 1, 5, 12, 20 e 30 bicamadas de PVS/ HIB. A Figura 34 ilustra as imagens de AFM destes filmes.



**Figura 34** - Imagens de AFM de filmes contendo 1 bicamada de PVS/HIB (a); 5 bicamada de híbrido PVS/HIB (b); 12 bicamada de PVS/HIB (c); 20 bicamadas de PVS/HIB (d); 30 bicamadas de PVS/HIB (e) e 5 bicamadas de HIB/PVS (f). A janela de varredura para as imagens foi de 10. 10  $\mu\text{m}$ .

Os dados de rugosidade média dos grãos desses filmes são fornecidos na tabela 2.

**Tabela 2-** Rugosidade média dos grãos (nm) da superfície dos filmes contendo 5 bicamadas de HIB/PVS; 1, 5, 12, 20 e 30 bicamadas de PVS/HIB.

<b>Tipo de filme</b>	<b>Rugosidade média dos grãos (nm)</b>
1 bicamada de PVS/HIB	23.786
5 bicamadas de PVS/HIB	24.024
12 bicamadas de PVS/HIB	19.553
20 bicamadas de PVS/HIB	22.598
30 bicamadas de PVS/HIB	27.656
5 bicamadas de HIB/PVS	24.584

Quando se compara a rugosidade média dos grãos da superfície do substrato FTO (34.433 nm) com a rugosidade média dos grãos das superfícies dos filmes contendo bicamadas, nota-se novamente uma diminuição na rugosidade. Essa diminuição nos mostra que houve deposição das bicamadas nos espaços entre os grãos da superfície do FTO. A menor rugosidade média de grãos verificada para o filme contendo 12 bicamadas de PVS/HIB (Figura 34c), indica que neste filme houve maior deposição nos espaços entre os grãos da superfície do FTO, o que sugere que esse filme apresenta maior homogeneidade e maior organização molecular em sua arquitetura estrutural nanométrica. Esse é um dos fatos que nos explica o motivo do filme contendo 12 bicamadas de PVS/HIB fornecer os melhores resultados eletroquímicos nos processos de eletrocatalise do processo redox da dopamina como será abordado no item 5.9.

A Figura 34 (f) é a imagem de AFM da superfície de um filme contendo 5 bicamadas de HIB/PVS depositadas sobre FTO que foi obtida para comparação com a imagem da AFM da superfície do filme contendo 5 bicamadas de PVS/HIB também depositadas sobre FTO. Quando comparadas às rugosidades médias destes filmes nota-se que não há diferença relevante. Isso nos mostra que a deposição se dá de forma semelhante para os dois filmes não importando para

esta análise, a ordem de deposição das camadas no momento da preparação dos filmes automontados.

## 5.8 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os voltamogramas cíclicos dos filmes LbL depositados sobre o substrato ITO obtidos neste trabalho (filme LbL contendo 5 bicamadas de PVS/HIB; 5 bicamadas de HIB/PVS; 5 monocamadas de PVS; 5 monocamadas de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e 5 monocamadas do híbrido Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) realizados em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> vs H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> são ilustrados na Figura 35.

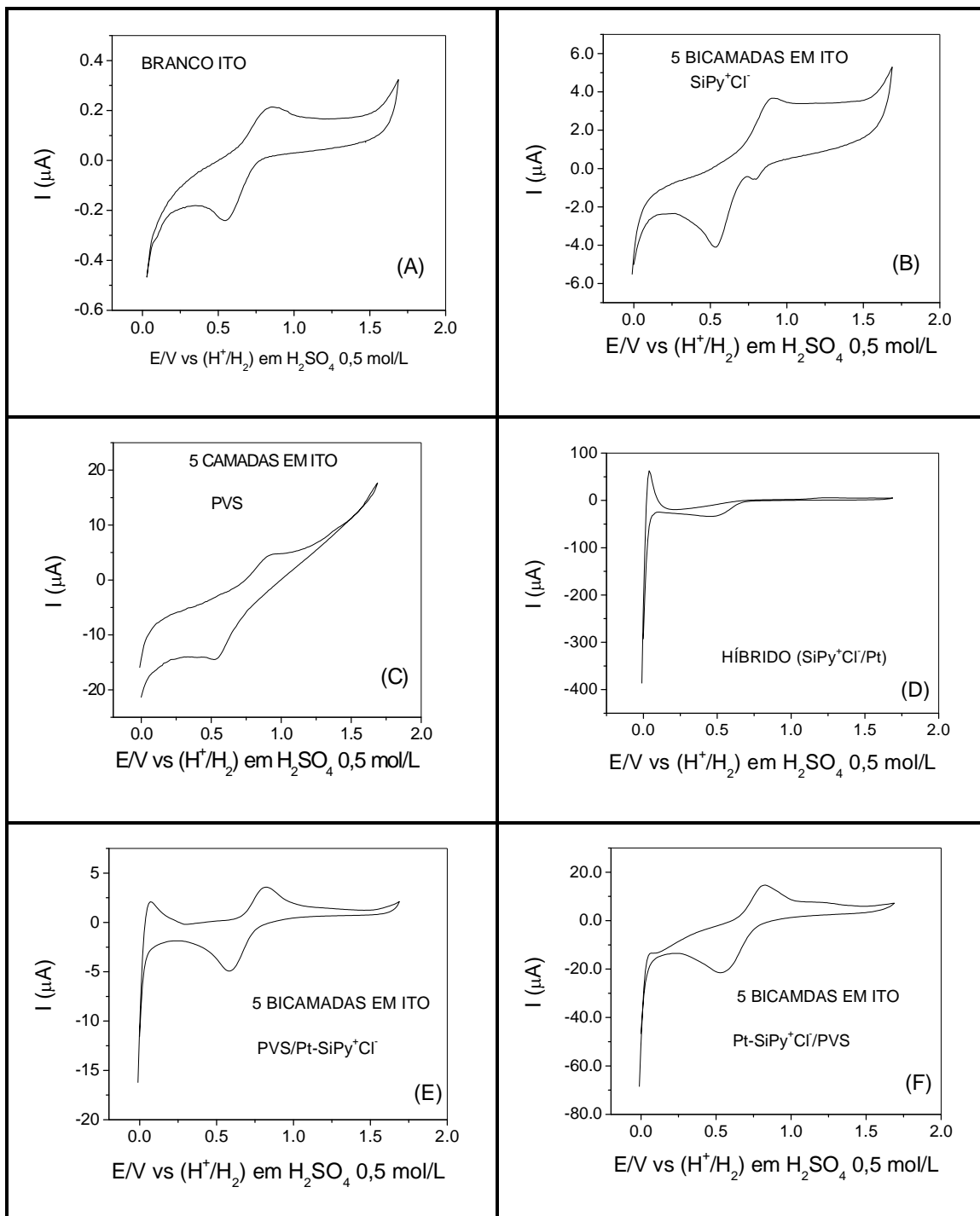


Figura 35 – Voltamogramas cíclicos dos filmes sobre substrato de ITO realizados com velocidade de varredura de  $10mV.s^{-1}$  em solução de  $H_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$  vs  $H^+/H_2$  (ERH) de: (A) branco (ITO); (B) filme LbL contendo 5 camadas de  $SiPy^+Cl^-$ ; (C) filme LbL contendo 5 camadas de PVS; (D) filme LbL contendo 5 camadas do híbrido  $Pt/SiPy^+Cl^-$ ; (E) filme LbL contendo 5 bicamadas do composto  $PVS/SiPy^+Cl^-/Pt$ ; (F) filme LbL contendo 5 camadas do composto  $Pt/SiPy^+Cl^-/PVS$ .

Inicialmente realizou-se o voltamograma cíclico do ITO sem material depositado (branco) (Figura 35 A). Notou-se um processo redox com  $E_{pa} = 0,86$  V e  $E_{pc} = 0,54$  V ( $I_{pa} = 0,074$   $\mu$ A e  $I_{pc} = -0,258$   $\mu$ A). Esse processo redox é característico em voltamogramas obtidos em estudos eletroquímicos utilizando ITO na presença do eletrólito ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).

O ácido sulfúrico foi escolhido como eletrólito suporte para os estudos eletroquímicos, pois este é um ótimo eletrólito suporte para estudos envolvendo partículas de platina como já foi constatado em outros estudos realizados por Crespilho et al, [36] e Minoru Inaba et al [69].

Quando o voltamograma da Figura 36 A é comparado com o voltamograma da Figura 35 B, referente ao filme contendo 5 camadas de  $SiPy^+Cl^-$  depositados sobre o substrato ITO, é verificado novamente o processo redox do ITO porém com um significativo aumento de corrente. Isto se deve provavelmente a presença do  $SiPy^+Cl^-$  depositado na superfície do ITO, o qual por ser um polieletrólito possibilita uma melhora no transporte de carga na superfície do substrato, aumentando desta forma a corrente.

A Figura 35 C, apresenta o voltamograma do filme contendo 5 camadas de PVS depositados sobre o substrato ITO. O processo redox observado na Figura 36 A permanece, no entanto houve uma deformação no voltamograma provavelmente devido ao fato do PVS não ser eletroativo, aumentando desta forma a componente ôhmica.

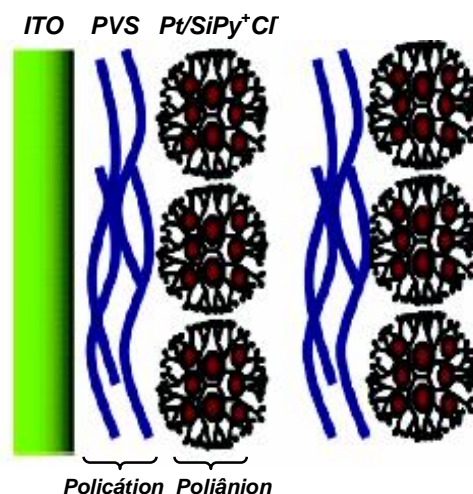
No voltamograma da figura 35 D referente ao filme LbL contendo 5 camadas do híbrido Pt- $SiPy^+Cl^-$  depositados sobre o substrato ITO, o processo redox do ITO continua, porém com um certa distorção. Essa distorção ocorre devido ao surgimento de um pico (aproximadamente em  $E = 0,1$  V) com um grande sinal de corrente ( $I_{pa} = 65,2$   $\mu$ A) atribuído ao processo de adsorção e dessorção do hidrogênio na superfície da platina, confirmando a incorporação da platina no polímero  $SiPy^+Cl^-$ .

No filme LbL preparado com 5 bicamadas de PVS e híbrido na ordem de deposição PVS/HIB (Figura 35 E), o pico de oxidação atribuído ao processo de adsorção e dessorção do hidrogênio na superfície da platina também aparece,

porém com sinal de corrente menor ( $I_{pa} = 2,15 \mu A$ ). A diminuição no sinal de corrente ocorre provavelmente devido à presença do PVS entre as camadas do híbrido que impossibilita a participação das partículas de platina das camadas internas no processo de redução dos íons  $H^+$ , fazendo com que somente as partículas de platina da superfície exposta à solução participem do processo.

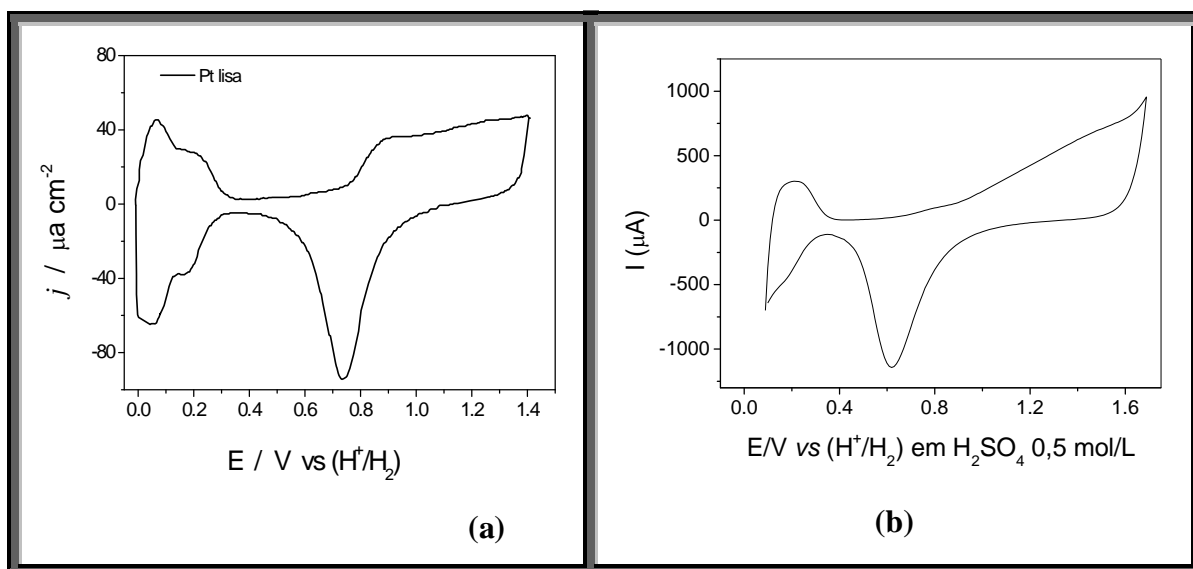
Para o filme LbL com 5 bicamadas de PVS e híbrido na ordem de deposição HIB/PVS (Figura 35 F), o sinal de corrente atribuído ao processo de adsorção e dessorção do hidrogênio na superfície da platina diminuiu consideravelmente, pois a camada de PVS exposta à solução impede o contato entre o hidrogênio e a platina. Desta forma, para que o processo ocorra é necessário que a solução permeie a camada de PVS externa possibilitando o contato do hidrogênio com a platina.

Apesar de ser constatado a partir dos estudos voltamétricos dos diferentes filmes que o PVS provoca um decréscimo nas respostas de corrente a escolha deste para preparação dos filmes automontados, mesmo este não sendo eletroativo, pode ser justificada pela necessidade de um poliânion para contrabalancear as cargas do polycation Silano-Pt na formação dos filmes LbL como mostrado no esquema da Figura 36. Além disso, o PVS já se mostrou excelente na produção de filmes LbL em outros trabalhos como os do Crespilho et al [36].



**Figura 36** - Esquema de formação de duas bicamadas do filme automontado pela técnica LbL do PVS/Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, destacando o poliânion e o polycation (adaptado de [1]).

A comparação entre o voltamograma característico da platina pura obtido de uma placa de Pt de (0,3 cm<sup>2</sup>) com o voltamograma de um filme LbL de Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> contendo 5 camadas depositadas sobre ITO nos confirmou a presença da platina no filme como pode ser visto na Figura 37.



**Figura 37** - Voltamogramas Cíclicos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> (a) Platina pura (v = 30 mV/s e (b) filme LbL contendo 5 camadas de Híbrido (Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) sobre substrato ITO (v = 100 mV/s).

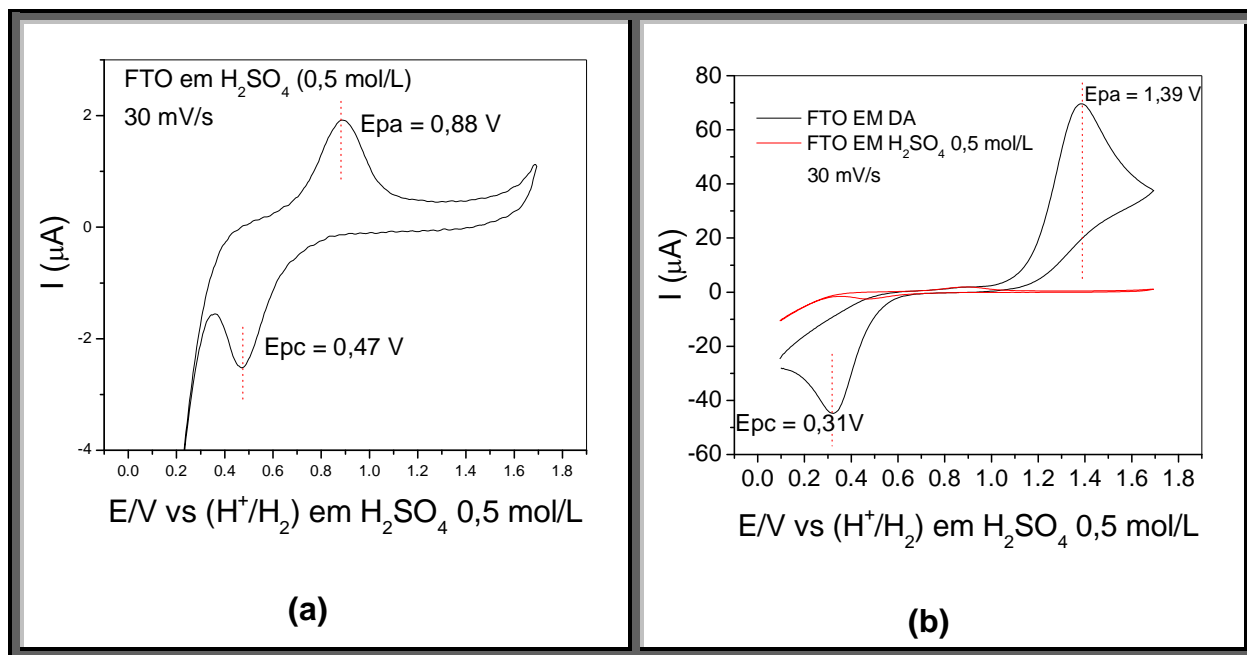
Nota-se uma grande semelhança nos perfis voltamétricos do filme LbL contendo 5 camadas de híbrido (Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) e da platina pura. É perceptível ao se analisar o voltamograma do filme LbL a presença do processo redox da formação do óxido de platina com potenciais em E<sub>pa</sub>= 1,3 V e E<sub>pc</sub>= 0,65 V aproximadamente. A corrente I<sub>pa</sub> é menor que a I<sub>pc</sub>, pois o processo de oxidação é mais lento que o processo de redução já que quanto maior o tempo de realização do processo redox menor será a corrente mantendo a carga constante. Também é possível perceber o processo de adsorção e dessorção do hidrogênio na superfície da platina, confirmando a incorporação da platina no polímero SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>.



## 5.9 OXIDAÇÃO DA DOPAMINA

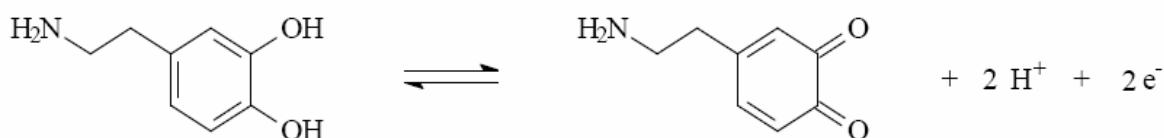
Para verificar o comportamento dos filmes quando utilizados como eletrodos sensores, foi realizado um estudo eletroquímico voltamétrico na presença do analito dopamina (DA). Neste estudo foram utilizados filmes LbL de Híbrido, PVS/HIB e HIB/PVS com diferentes bicamadas depositadas sobre o substrato FTO. A escolha da utilização do substrato FTO, ao invés de ITO, se deve a facilidade de obtenção deste substrato devido ao baixo custo e acessibilidade. Além disso, as respostas eletroquímicas obtidas com o FTO são comparáveis às obtidas com o ITO que é um substrato mais caro e menos acessível.

Primeiramente, foram estudados os comportamentos eletroquímicos do eletrodo FTO na presença do eletrólito suporte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e na presença de DA (vide Figura 38).



**Figura 38-** Voltamogramas Cíclicos de (a) FTO na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e (b) FTO na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  sobreposto ao FTO na presença de DA  $2,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  como eletrólito suporte e velocidade de varredura de  $30 \text{ mV/s}$ .

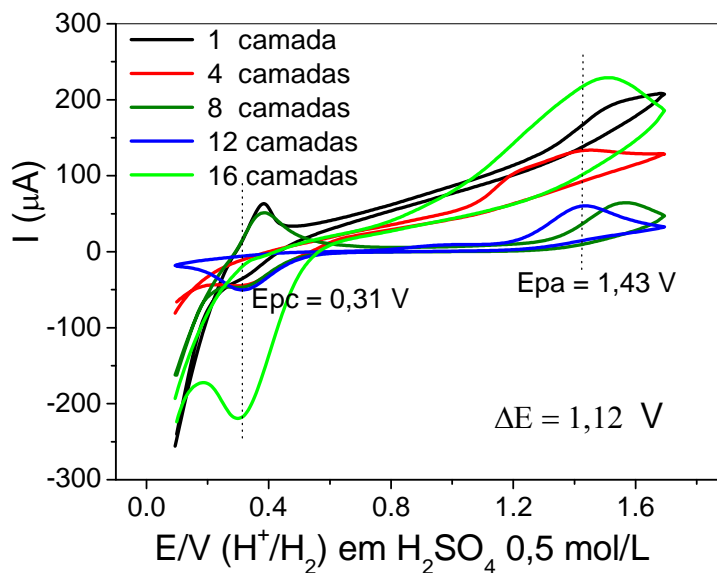
Na Figura 38 a, referente ao voltamograma cíclico de FTO na presença do eletrólito suporte verificou-se um processo redox com  $E_{pa} = 0,88 \text{ V}$  e  $E_{pc} = 0,47 \text{ V}$  característico de voltamogramas obtidos em estudos eletroquímicos utilizando FTO na presença do eletrólito ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Na Figura 38 b verificou-se o processo redox decorrente da oxidação da dopamina para dopaminaquinona no eletrodo de FTO com  $E_{pa} = 1,39 \text{ V}$  e  $E_{pc} = 0,31 \text{ V}$ . Este processo redox já é bem conhecido na literatura [86] e é caracterizado por dois elétrons envolvidos na reação, como representado na Figura 39.



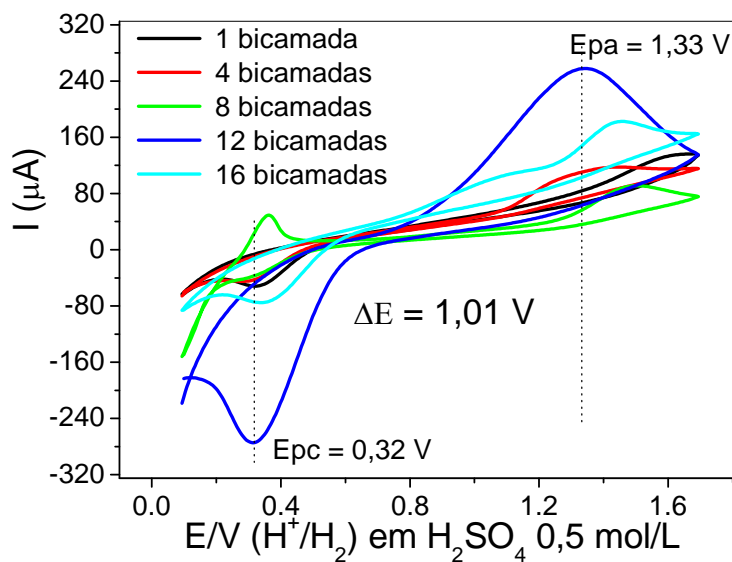
**Figura 39** - Representação esquemática da oxidação da dopamina para dopaminaquinona [88].

Filmes com diferentes camadas de híbrido e diferentes bicamadas de PVS/HIB e HIB/PVS foram utilizados como sensores de DA e os comportamentos eletroquímicos foram comparados com os da platina pura e os do FTO.

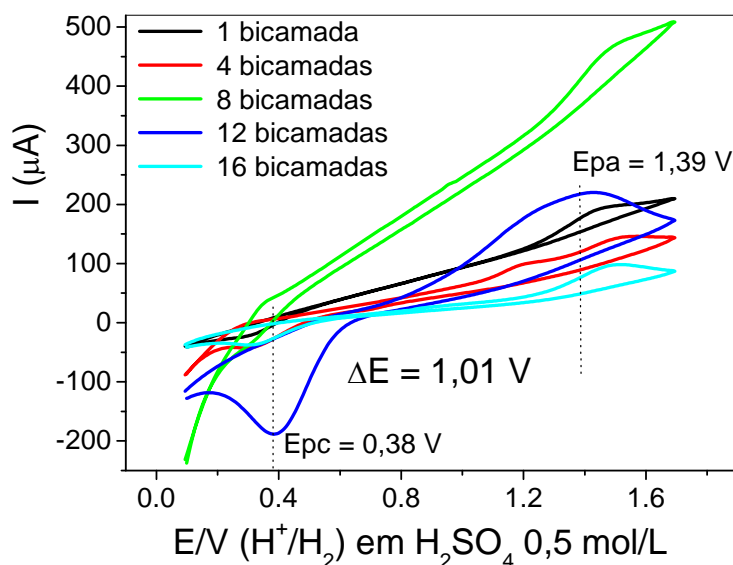
Foram utilizados filmes automontados contendo 1, 4, 8, 12 e 16 camadas de híbrido; 1, 4, 8, 12 e 16 bicamadas de PVS/HIB e HIB/PVS. Os voltamogramas dos filmes de híbrido, HIB/PVS e PVS/HIB na presença de uma concentração fixa de DA ( $[\text{DA}] = 3,57 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) são ilustrados na Figuras 40, 41, e 42, respectivamente.



**Figura 40** - Voltamogramas Cíclicos do filme de Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> com 1, 4, 8, 12 e 16 camadas sobrepostos na presença de DA  $3,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  como eletrólito suporte e velocidade de varredura de 30 mV/s.



**Figura 41** - Voltamogramas Cíclicos dos filmes LbL de HIB/PVS com 1, 4, 8, 12 e 16 bicamadas sobrepostos na presença de DA  $3,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

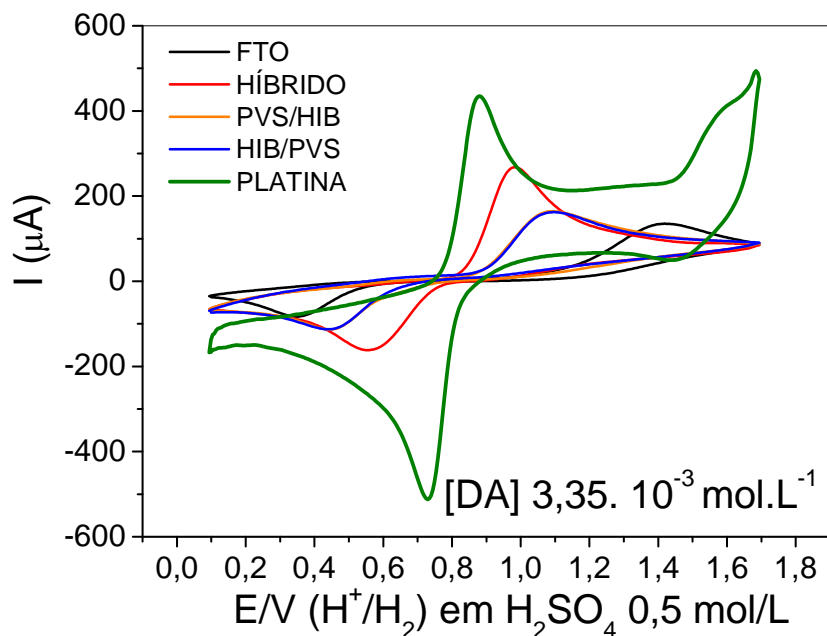


**Figura 42** - Voltamogramas Cíclicos do filmes LbL de PVS/HIB com 1, 4, 8, 12 e 16 bicamadas sobrepostos na presença de DA  $3,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  como eletrólito suporte e velocidade de varredura de  $30 \text{ mV/s}$ .

Ao analisar os voltamogramas cíclicos dos filmes LbL contendo diferentes camadas de Híbrido e diferentes bicamadas de PVS/HIB e HIB/PVS notou-se que os que apresentaram melhor resposta eletroquímica foram os filmes LbL contendo 12 bicamada de PVS/HIB e 12 bicamadas de HIB/PVS. Verificam-se nos voltamogramas desses filmes picos de corrente melhor definidos do que os obtidos com os filmes contendo 1, 4, 8 e 16 bicamadas. O voltamograma cíclico representado na Figura 41 do filme LbL contendo 12 bicamadas de HIB/PVS se mostrou mais reversível que os demais voltamogramas devido a menor variação de potencial ( $\Delta E = 1,01\text{V}$ ). A mesma variação de potencial ( $\Delta E = 1,01\text{V}$ ) foi verificada no voltamograma cíclico mostrado na Figura 42 obtido do filme contendo 12 bicamadas de PVS/HIB demonstrando novamente boa reversibilidade e picos de correntes bem definidos. Além disso, o voltamograma cíclico da Figura 41 obtido com o filme LbL contendo 12 camadas de Híbrido mostrou-se menos resistivo que os demais voltamogramas. Quando se compara o voltamograma cíclico da figura 38 b obtido com o eletrodo FTO com os voltamogramas cíclicos

dos filmes LbL contendo 12 bicamadas de PVS/HIB e HIB/PVS constata-se que esses eletrocatalisam o processo de oxidação e redução da dopamina, pois enquanto esses apresentaram nos voltamogramas variação de potencial igual a 1,01 V, o voltamograma do FTO apresentou variação de potencial igual a 1,08 V. Isso explica a importância da modificação desse substrato eletrodo no processo eletrocatalítico da dopamina. O melhor comportamento eletroquímico dos filmes contendo 12 bicamadas pode ser atribuído à natureza nanoestruturada do material como foi verificado nas medidas de AFM na seção 5.7 onde os filmes com 12 bicamadas se mostraram mais homogêneos e com melhor organização na arquitetura nanoestruturada. Isso pode facilitar a transferência de elétrons entre a interface eletrodo/solução.

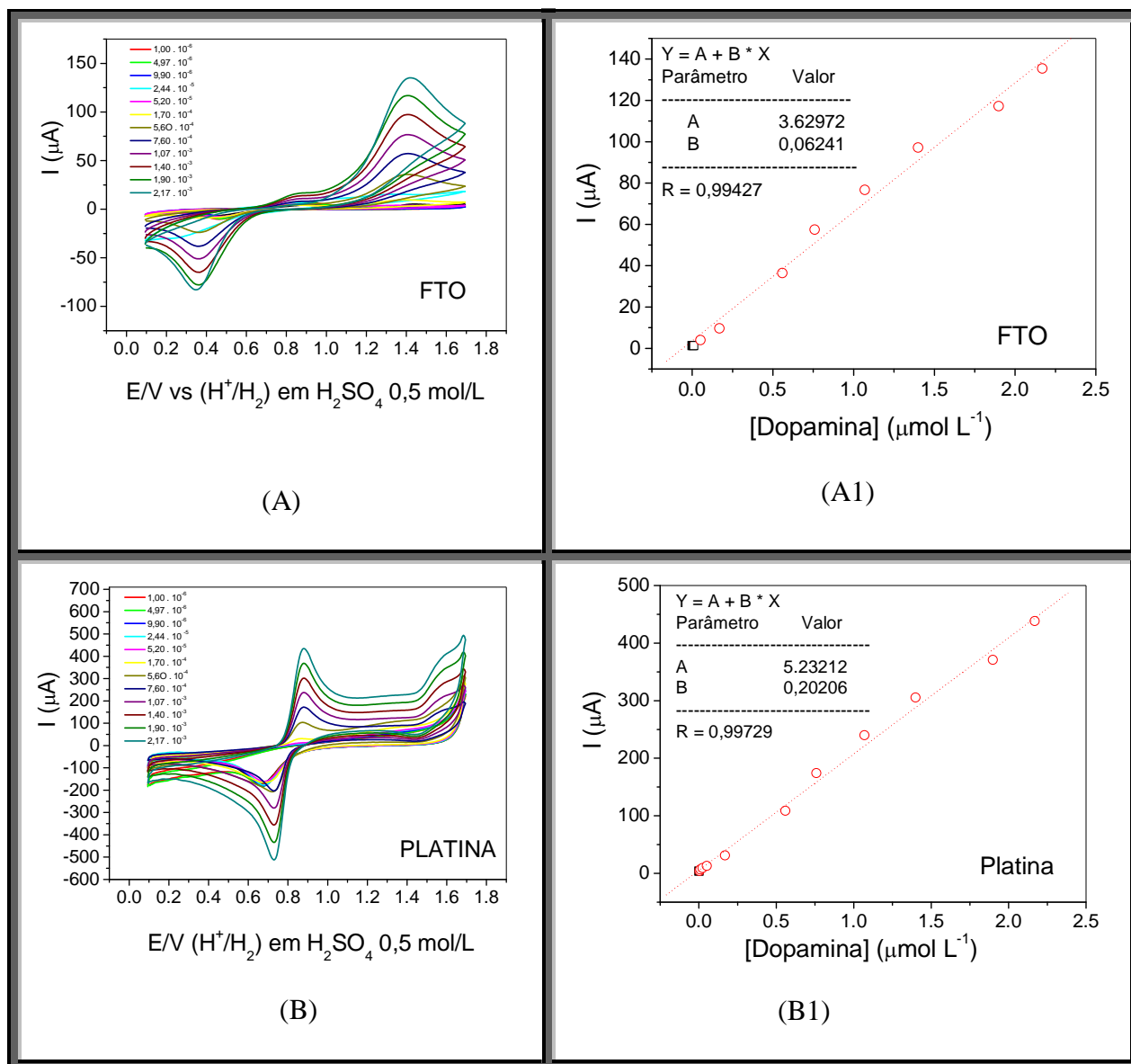
Os voltamogramas cíclicos desses eletrodos (filme LbL com 12 camadas de Híbrido e filmes com 12 bicamadas de PVS/HIB e HIB/PVS) foram comparados com os voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo FTO e o eletrodo platina pura como mostrados na Figura 43.



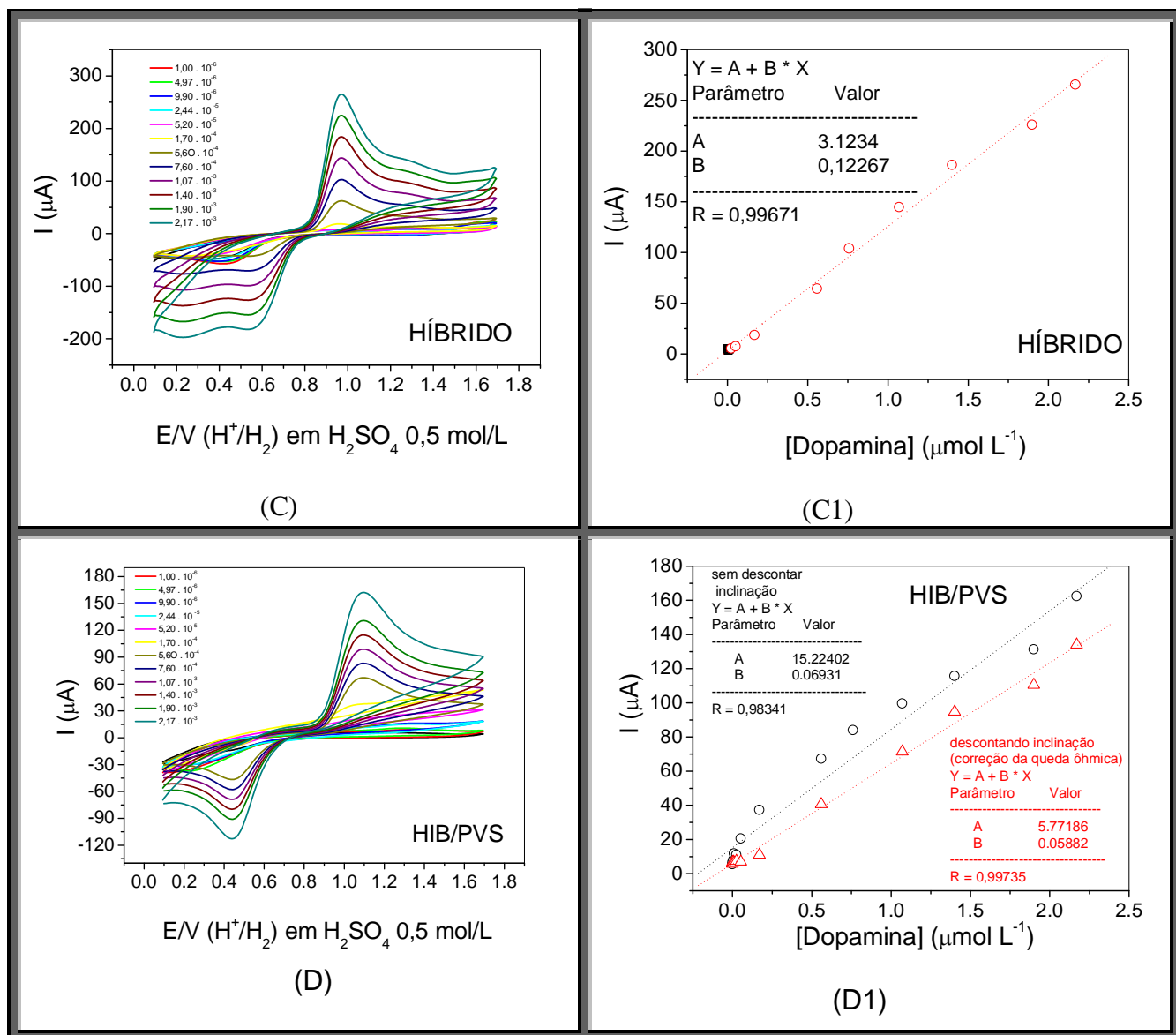
**Figura 43** - Sobreposição dos voltamogramas cíclicos obtidos com FTO, platina, 12 camadas de Híbrido, 12 bicamadas de PVS/HIB e 12 bicamadas de HIB/PVS sobre FTO utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte e velocidade de varredura de 30 mV/s.

Dos voltamogramas mostrados na Figura 43 o que se mostrou com comportamento eletroquímico mais próximo do comportamento eletroquímico da platina pura frente à dopamina foi o obtido com o filme LbL contendo 12 camadas de Híbrido. Isso deve a maior quantidade de platina metálica disponível nesse filme quando comparado à quantidade nos demais filmes. Todos os voltamogramas se mostraram mais reversíveis que o voltamograma obtido com o FTO frente a oxidação da dopamina, pois apresentaram menores variações de potenciais. Isso reforça o objetivo da modificação dos eletrodos.

Para verificar a dependência da resposta eletroquímica dos eletrodos de filmes LbL modificados em função da quantidade de DA, foram realizados ensaios variando a concentração deste analito numa faixa de  $1,0 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> a  $2,17 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Nestes estudos eletroquímicos utilizou-se filmes LbL contendo 12 camadas de Híbrido, 12 bicamadas de PVS/HIB, 12 bicamadas de HIB/PVS, FTO e Platina. A partir dos voltamogramas obtidos as intensidades de corrente de pico anódica foram registradas em função da concentração da dopamina, com os voltamogramas resultantes apresentados na Figura 44, 45 e 46.

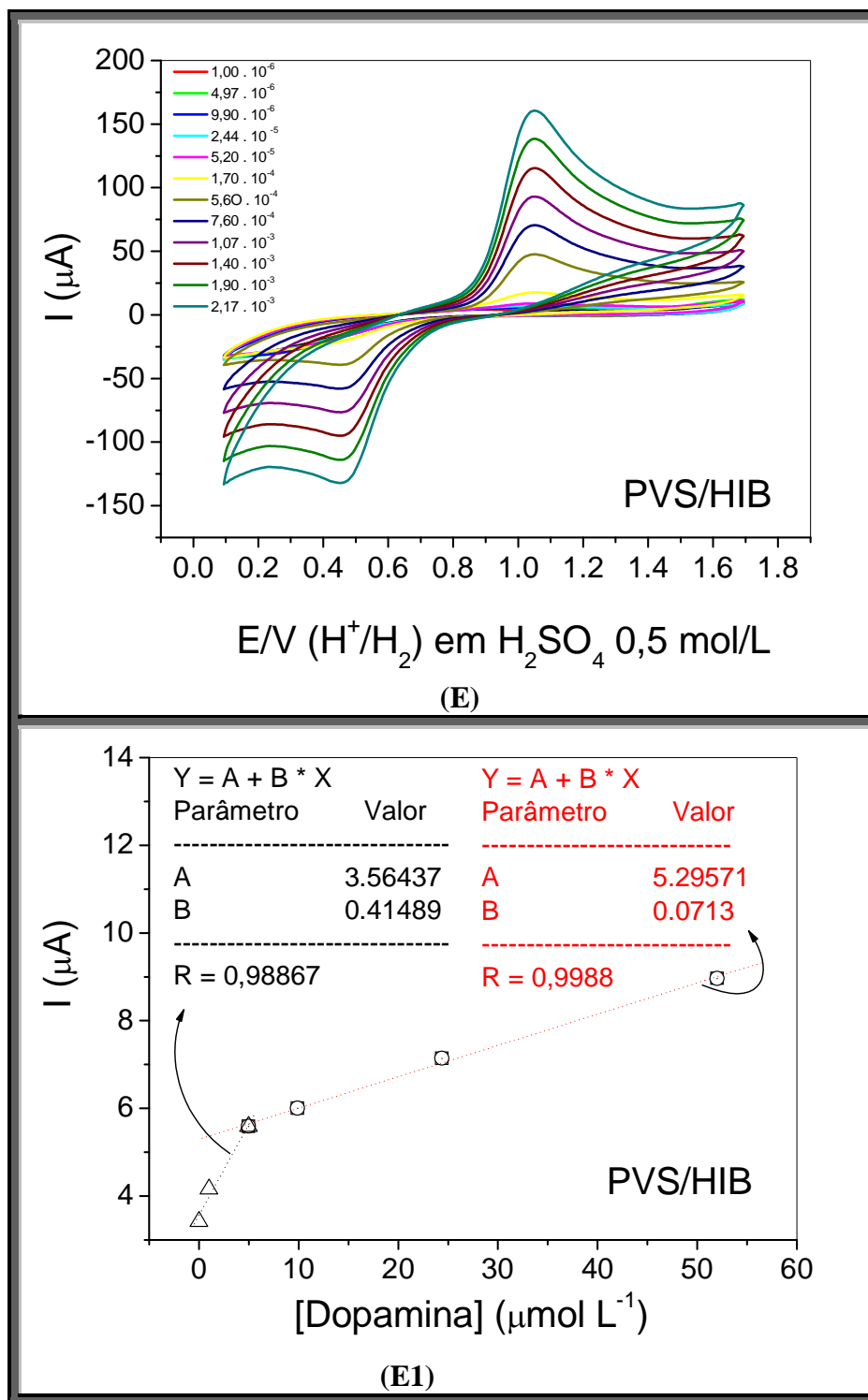


**Figura 44-** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos FTO (A) e Platina (B) em diferentes concentrações de dopamina ( $1,0 \times 10^{-6}$  mol.L $^{-1}$  a  $2,17 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ) no eletrólito de H $_2$ SO $_4$  0,5 mol.L $^{-1}$  estudado na velocidade de varredura de 30 mV/s. Curvas analíticas para dopamina obtida para os eletrodos FTO (A1) e Platina (B1).



**Figura 45** - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de filme contendo 12 camadas de HÍBRIDO (C) e 12 bicamadas de HIB/PVS (D) em diferentes concentrações de dopamina ( $1,0 \times 10^{-6}$  mol.L $^{-1}$  à  $2,17 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ) no eletrólito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.L $^{-1}$  e velocidade de varredura de 30 mV/s. Curvas analíticas para dopamina obtida com os eletrodos 12 camadas de HÍBRIDO (C1) e 12 bicamadas de HIB/PVS (D1).





**Figura 46** - (E) Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de filme contendo 12 bicamadas de PVS/HIB em diferentes concentrações de dopamina ( $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $2,17 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) no eletrólito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.L $^{-1}$  e velocidade de varredura de 30 mV/s. Curva analítica para dopamina obtida com os eletrodos 12 bicamadas de PVS/HIB (E1).

Observa-se nos voltamogramas das Figuras 44, 45 e 46, o aumento das intensidades das correntes de pico anódica e catódica em função da concentração de DA, sem o deslocamento dos potenciais de pico. Ao traçar um gráfico de curva analítica com estes valores é possível analisar alguns parâmetros que são mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Figuras de mérito analítico (equação de calibração, coeficiente de correlação (R), sensibilidade e limite de detecção dos eletrodos para determinação de DA).

<b>Eletrodo</b>	<b>Equação da Retra <math>Y=A+Bx</math></b>	<b>Fator de Correlação Linear</b>	<b>Sensibilidade (A/<math>\mu\text{mol.L}^{-1}</math>)</b>	<b>LOD (<math>\mu\text{mol.L}^{-1}</math>)</b>
<b>FTO</b>	<b><math>3,63 + 0,062 x</math></b>	<b>0,994</b>	<b>0,062</b>	<b>6,76</b>
<b>PLATINA</b>	<b><math>5,23 + 0,202 x</math></b>	<b>0,997</b>	<b>0,202</b>	<b>16,85</b>
<b>HÍBRIDO</b>	<b><math>3,12 + 0,123 x</math></b>	<b>0,997</b>	<b>0,123</b>	<b>4,38</b>
<b>HIB/PVS</b>	<b><math>5,77 + 0,059 x</math></b>	<b>0,997</b>	<b>0,059</b>	<b>8,17</b>
<b>PVS/HIB (A) *</b>	<b><math>5,29 + 0,071 x</math></b>	<b>0,999</b>	<b>0,071</b>	<b>4,01</b>
<b>PVS/HIB (B) **</b>	<b><math>3,56 + 0,415 x</math></b>	<b>0,989</b>	<b>0,415</b>	<b>0,69</b>

(A)\* Faixa de concentração maior

(B)\*\* faixa de concentração menor

A sensibilidade dos eletrodos na detecção de DA, foi determinada pelo coeficiente angular das equações da reta (**b**), onde os valores apresentados na Tabela 3 dependem da inclinação da curva analítica [90]. Ao comparar estes valores, o eletrodo que apresentou maior sensibilidade na faixa de concentração de  $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$  a  $2,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  foi o de platina (0,202). No entanto numa faixa de concentração menor ( $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$  a  $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ) o eletrodo que se destacou com aproximadamente o dobro da sensibilidade do eletrodo de platina foi o filme automontado contendo 12 bicamadas de PVS/HIB. O eletrodo que apresentou menor sensibilidade foi o filme automontado contendo 12 bicamadas de HIB/PVS (0,059) seguido do FTO (0,062). A menor sensibilidade do eletrodo de HIB/PVS pode estar relacionada ao fato da camada do PVS estar exposta à solução impedindo o contato entre a dopamina e a platina do Híbrido, pois como já verificado na seção 5.8 referente ao estudo do comportamento

eletroquímico, o PVS não se mostrou eletroativo. Desta forma, o maior valor de sensibilidade para os filmes LbL era esperado para o filme contendo 12 camadas de híbrido, pois este apresenta a maior quantidade de platina do que os demais filmes. No entanto, isso ocorreu apenas na faixa de concentração de  $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $2,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , pois na faixa de concentração menor ( $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) o filme mais sensível foi o filme automontado contendo 12 bicamadas de PVS/HIB. Esse estudo nos mostra a importância da camada de híbrido estar exposta a solução, facilitando o contato entre a platina e a dopamina auxiliando na transferência de elétrons. Além disso, apesar do PVS não ser eletroativo, ele desempenha um importante papel devido à sua natureza de poliânion.

Os limites de detecção foram determinados matematicamente através da relação entre o desvio padrão de valores de corrente anódica obtidos de cinco voltamogramas de cada um dos filmes LbL, FTO e Platina em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Os valores de potenciais estipulados para as medidas de corrente anódica e os valores de desvios padrões obtidos à partir das correntes registradas nos potenciais escolhidos são mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Figuras de mérito analítico (potencial, desvio padrão).

ELETRODO	POTENCIAL	DESVIO PADRÃO
FTO	1,44	0,149
PLATINA	1,38	1,136
HÍBRIDO	1,07	0,180
HIB/PVS	1,24	0,160
PVS/HIB (A) *	1,45	0,095
PVS/HIB (B) **	1,45	0,095

(A)\* faixa de concentração maior ( $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $2,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )

(B)\*\* faixa de concentração menor ( $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ )

A partir dos resultados da Tabela 3, calculou-se o limite de detecção (LOD) para DA, com a Equação 8: [4].

$$\text{LOD} = \frac{3X}{b} \quad [8]$$

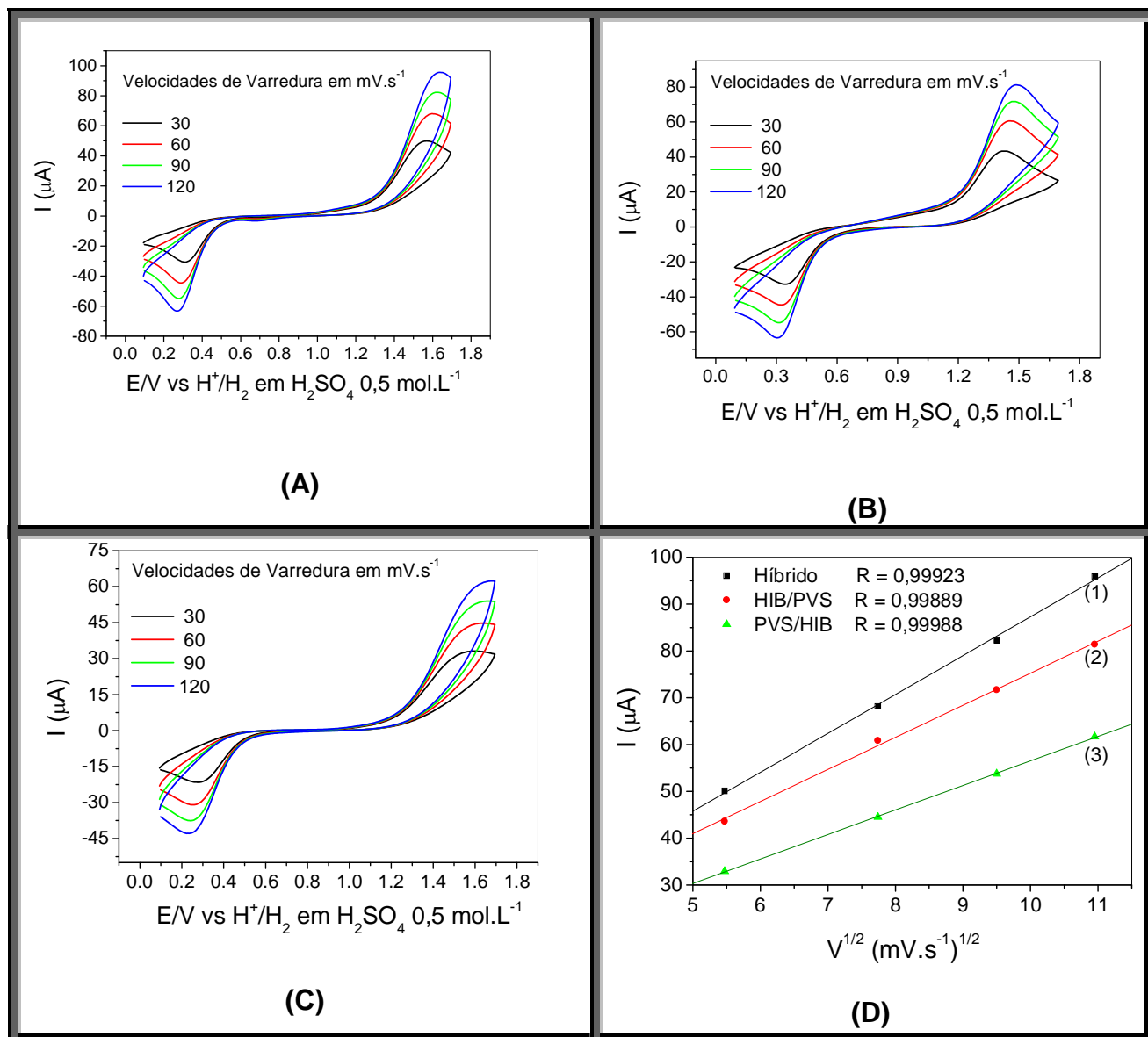
**LOD** é o limite de detecção, **X** é o desvio padrão dos valores de corrente obtidos nos potenciais escolhidos e **b** é o coeficiente angular da reta de calibração. O número 3 é o fator multiplicador apropriado [95].

A menor quantidade de um analito que pode ser detectada é dada pelo limite de detecção, porém não necessariamente quantificada com um valor exato [90]. Desta forma, quanto menor seu valor, melhor é o eletrodo. Nos resultados mostrados na Tabela 3 que contém os valores de limites de detecção obtidos, o eletrodo PVS/HIB foi o que apresentou melhor LOD ( $0,69 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) na faixa de concentração mais baixa ( $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$  a  $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Na faixa de concentração maior, o eletrodo que apresentou o melhor LOD também foi o do filme LbL contendo 12 bicamadas de PVS/HIB ( $4,01 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ), valor muito próximo do obtido para o eletrodo de Híbrido ( $4,38 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ). Dos eletrodos formados pelos filmes LbL, o que se mostrou com maior limite de detecção foi o filme LbL contendo 12 bicamadas de HIB/PVS ( $8,17 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) isso já era esperado uma vez que, o PVS na camada mais externa do filme exposto à solução, dificulta o contato da DA com a platina do híbrido. Com exceção deste último, os demais filmes LbL apresentaram limites de detecção melhores que os apresentados pelos eletrodos FTO e Platina. Dado que o eletrodo PVS/HIB na faixa de concentração menor apresentou maior sensibilidade e menor LOD, essas constatações nos indicam que este é o melhor eletrodo para ser utilizado na detecção de dopamina, até mesmo por que sua natureza nanoestruturada auxilia no processo de transferência de elétrons. Os limites de detecção encontrados para qualquer um dos eletrodos da Tabela 3 possibilitam a determinação da quantidade de DA em produtos farmacêuticos [3]. Os LOD verificados para os eletrodos dos filmes LbL estão próximos dos encontrados por Blum, et al [80] com LOD na faixa 2,0 .

$10^{-6}$  a  $5,0 \cdot 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup> para os eletrodos de pasta de carbono e por Siqueira Jr, et al que encontrou LOD para os eletrodos LbL de quitosana e metaloftalocianinas na faixa de  $1,0 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

#### 5.10 CARACTERIZAÇÃO DO TRANSPORTE DE CARGA

Para compreender as reações eletroquímicas que acontecem na superfície dos eletrodos, foi realizado um estudo por meio da variação da velocidade de varredura do potencial do eletrodo de trabalho, com intuito de verificar o comportamento difusional do processo redox da DA sobre os eletrodos estudados. O perfil voltamétrico dos eletrodos em diferentes velocidades de varredura pode ser visualizado na Figura 47.



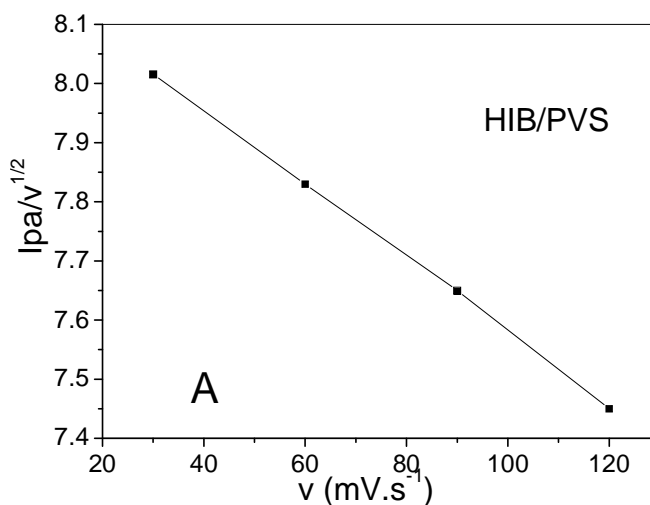
**Figura 47** - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de filmes em diferentes velocidades de varredura (30, 60, 90 e 120 mV.s<sup>-1</sup>); (A) Filme LbL contendo 12 camadas de Híbrido; (B) Filme LbL contendo 12 bicamadas de HIB/PV; (C) Filme LbL contendo 12 bicamadas de PVS/HIB ; (D) Relação entre a corrente ( $I_p$ ) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) na presença de  $2,6 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de DA para eletrodos de (1) Híbrido, (2) HIB/PVS e (3) PVS/HIB. Eletrólito suporte  $H_2SO_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

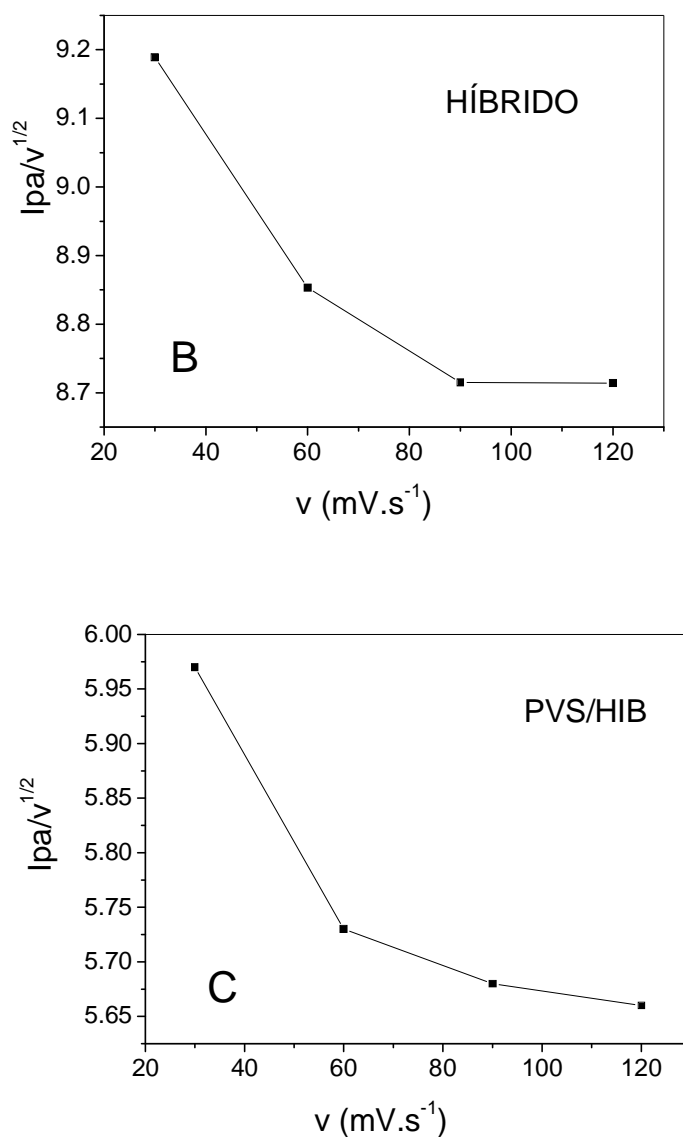
Ao analisar os valores dos fatores de correlação obtidos da relação entre a corrente de pico anódica e a raiz quadrada da velocidade de varredura dos gráficos mostrados na Figura 47 D, ( $R = 0,999$ ,  $0,998$  e  $0,999$ , para os eletrodos de (1) Híbrido, (2) HIB/PVS e (3) PVS/HIB, respectivamente), pode-se observar

uma correlação linear entre  $I_{pa}$  vs  $v^{1/2}$ . Logo, o processo redox da dopamina sobre os três eletrodos estudados é controlado por difusão, como esperado para sistemas catalíticos [4].

### 5.11 CONFIRMAÇÃO DA ELETROCATÁLISE

Quando se reduz o sobrepotencial ocorre um aumento na seletividade das medidas, já que se reduz a possibilidade de que os potenciais de eletrólise de espécies interferentes presentes sejam atingidos [92]. Para analisar se no sistema acontece uma troca de elétrons mais rápida entre o eletrodo e o substrato, de modo a acarretar a eletrocatalise verificada pela redução do sobrepotencial de ativação do processo, foram realizados ensaios eletrocatalíticos dos eletrodos modificados com os mediadores redox formados pelos filmes LbL de 12 camadas de Híbrido, 12 bicamadas de PVS/HIB e 12 bicamadas de HIB/PVS variando-se a velocidade de varredura, em solução de  $2,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de dopamina. Os resultados obtidos dos voltamogramas cíclicos foram registrados no gráfico de  $I_{pa}/v^{1/2}$  vs  $v$ , apresentados na Figura 48 (A, B e C), baseado no estudo de Nicholson e Shain [93].





**Figura 48-** Gráficos de  $I_{pa}/v^{1/2}$  em função da velocidade de varredura dos eletrodos modificados com 12 bicamadas de HIB/PVS (A) 12 camadas de Híbrido (B) e 12 bicamadas de PVS/HIB . Dados obtidos dos voltamogramas cíclicos registrados em diferentes velocidades de varredura (30, 60, 90, e 120  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  contendo  $2,6 \times 10^{-4}$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de dopamina.

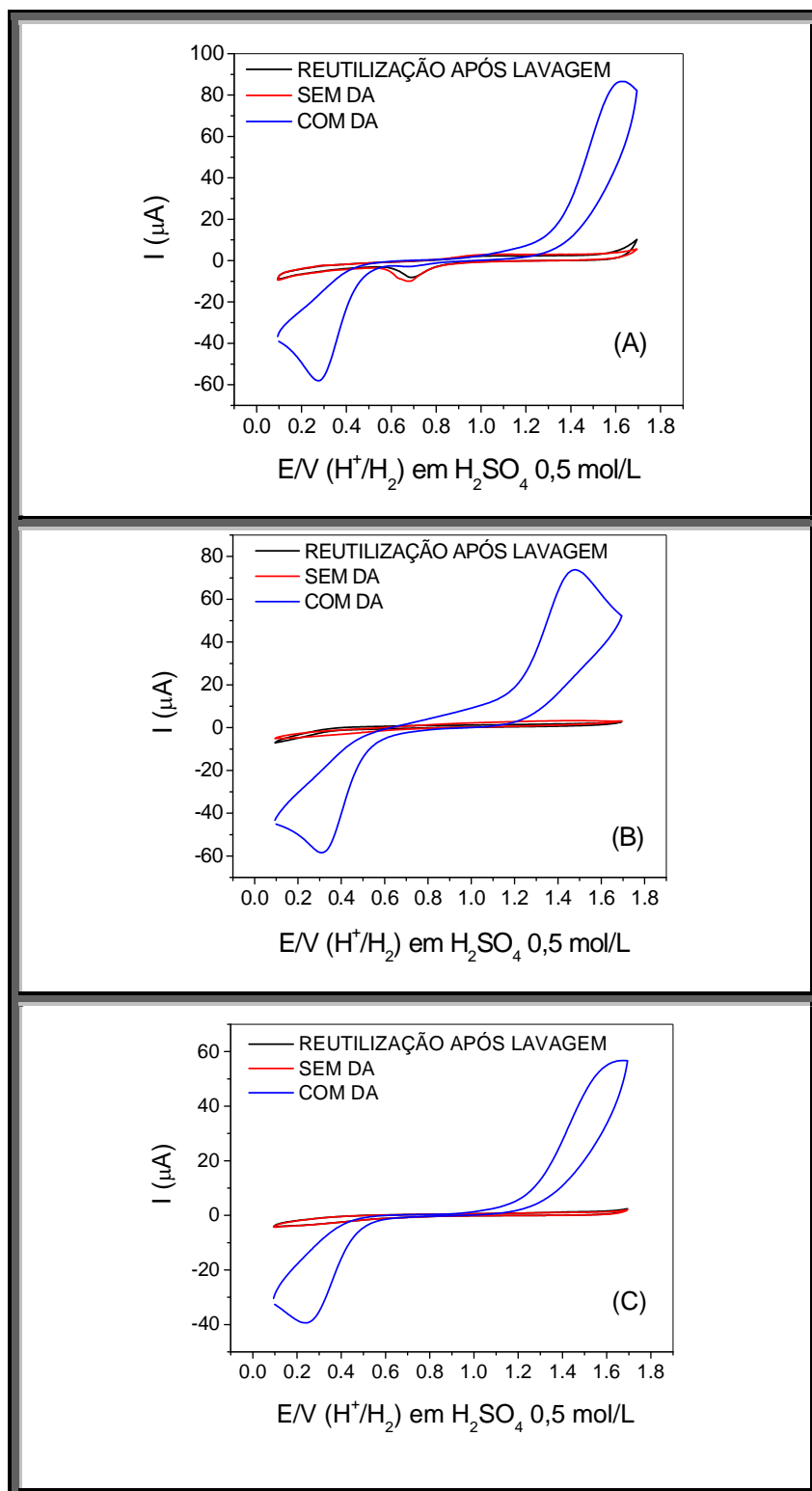
Quando o gráfico plotado  $I_{pa}/v^{1/2}$  vs  $v$  promove uma curva exponencial segundo Nicholson e Shain [93] e Santos et al [94], um eletrodo modificado ocasiona a redução do sobrepotencial de ativação de uma determinada espécie eletroativa. A adequação dos dados experimentais dos



eletrodos formados pelos filmes LbL de Híbrido e de PVS/HIB à correlação de Nicholson e Shain [93] sugere que o processo de transferência de elétrons é auxiliado pela presença do híbrido  $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$  ou do  $\text{PVS/Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$  nos eletrodos modificados. Conforme resultados apresentados anteriormente, quando temos o filme contendo o polímero PVS na parte externa do eletrodo (HIB/PVS) este dificulta a transferência de elétrons e desta forma não ocorre o processo electrocatalítico da dopamina. Portanto, nota-se a grande vantagem de se utilizar o híbrido  $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$  no processo redox da dopamina, principalmente pela redução do sobrepotencial que ocasiona a antecipação do potencial de oxidação deste neurotransmissor.

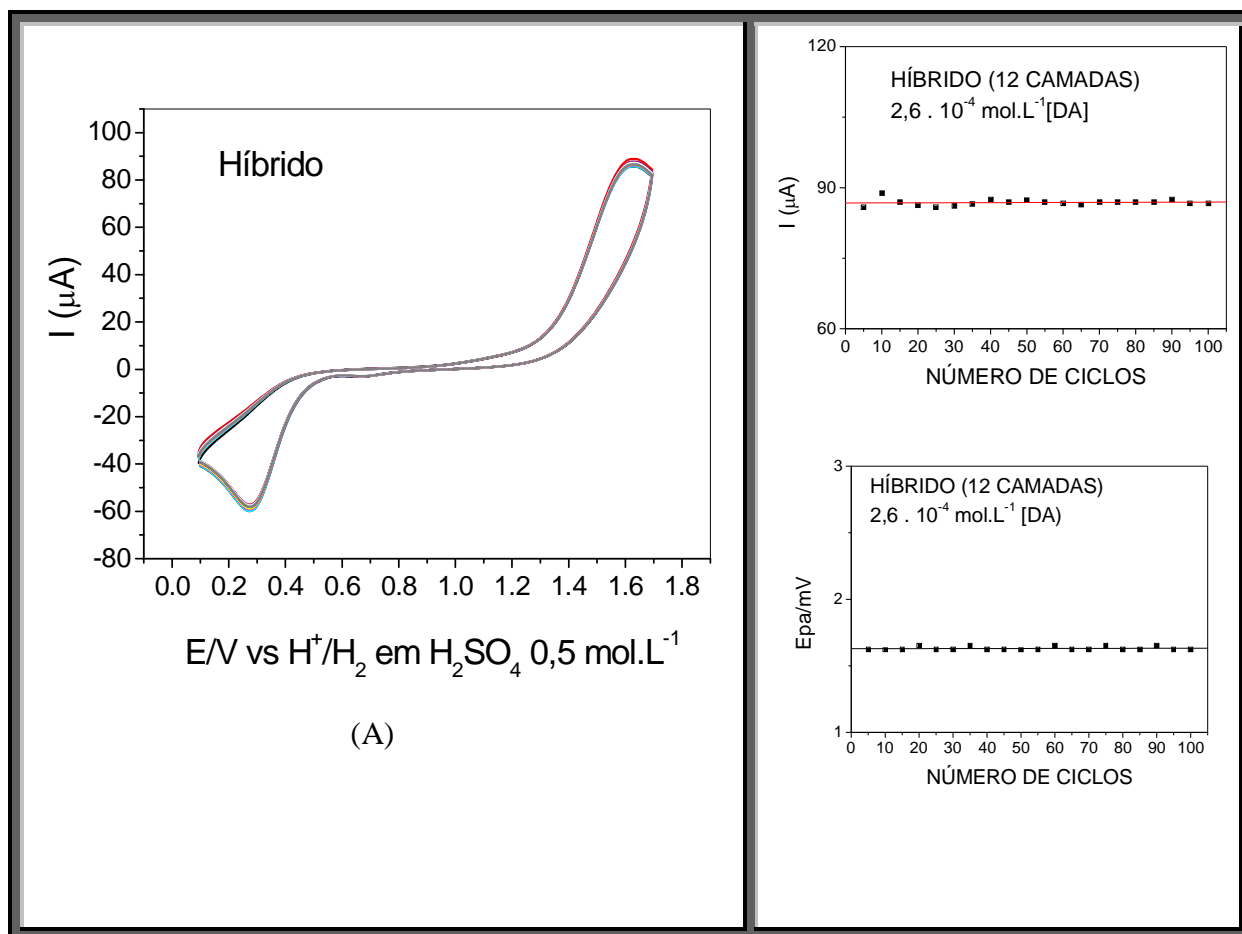
A verificação do processo electrocatalítico a partir da relação de Nicholson e Shain também foi realizada em trabalhos de Kubota, L.T et al [96] onde foi confirmada a electrocatálise da oxidação da hidrazina com Tetracianoquinodimetanida adsorvida em sílica gel modificada com óxido de titânio.

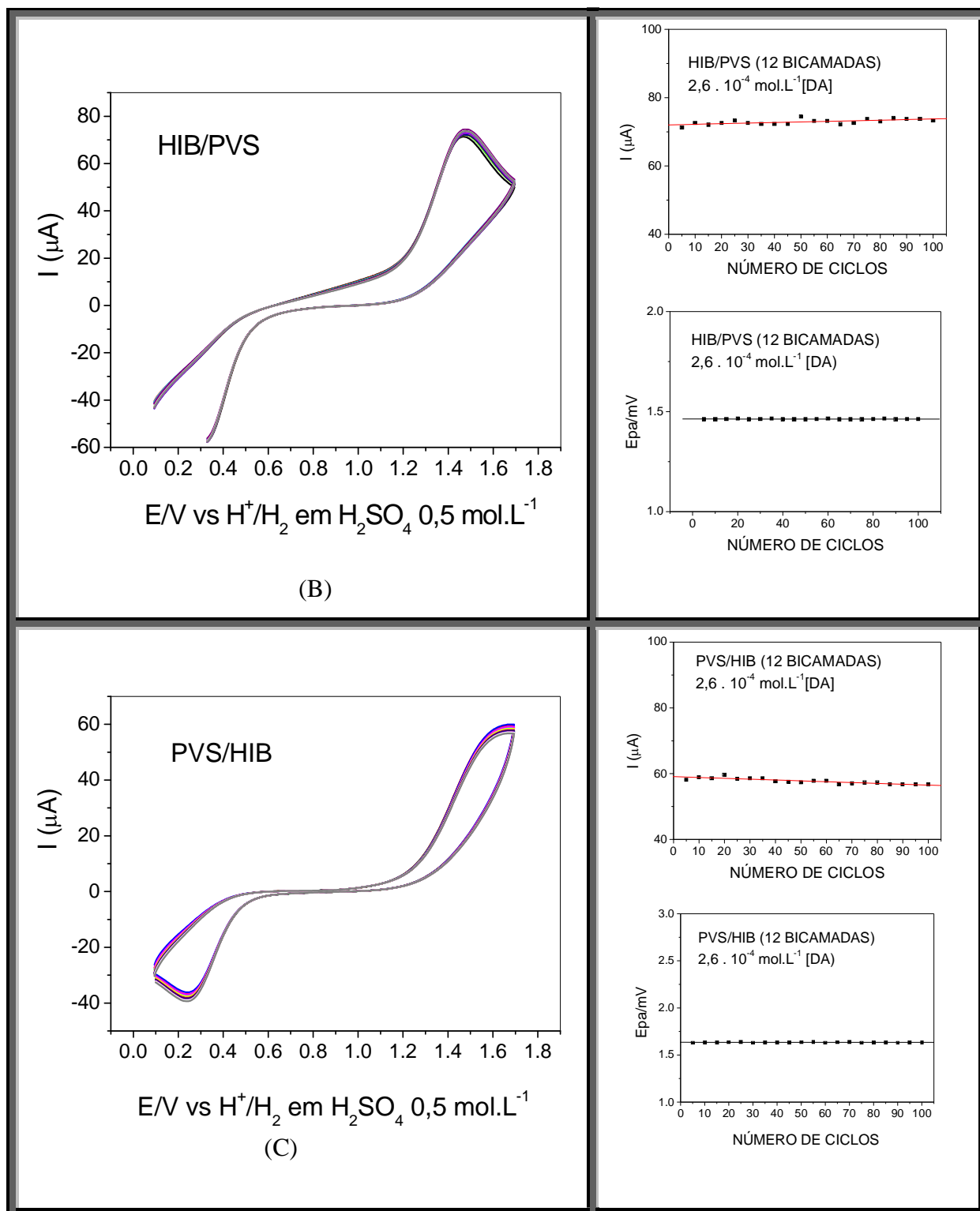
Para finalizar o estudo dos eletrodos obtidos neste trabalho, realizou-se testes da estabilidade e da repetibilidade. Esses testes foram realizados com o filme automontado, após as medidas, os eletrodos foram lavados com água destilada e novamente utilizados. Como não houve mudanças significativas na resposta electroquímica dos eletrodos, pode-se concluir que esses eletrodos apresentam boa estabilidade e repetibilidade. A Figura 49 mostra a resposta electroquímica dos eletrodos de (a) HÍBRIDO, (b) HIB/PVS e (c) PVS/HIB, após sucessivas detecções de DA.



**Figura 49-** Voltamogramas Cíclicos de (A) Híbrido, (B) HIB/PVS e (C) PVS/HIB, sem DA, com DA  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  e após lavagem. Eletrólito suporte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.L $^{-1}$  e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

O estudo da estabilidade e repetibilidade da resposta eletroquímica dos eletrodos desenvolvidos (Híbrido, PVS/HIB e HIB/PVS) foram realizados em concentração fixa de dopamina ( $2,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) com aquisição de 100 ciclos de varredura. O perfil voltamétrico dos eletrodos foi avaliado em relação à estabilidade das correntes capacitivas, faradaicas e dos valores dos potenciais de pico. As respostas dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos estudados são ilustradas na Figura 50.





**Figura 50** – Voltamogramas cíclicos de (A) Híbrido, (B) HIB/PVS e (C) PVS/HIB, em  $2,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de dopamina, no eletrólito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , velocidade de varredura  $50 \text{ mV/s}$ . Gráficos à direita: correlação entre a corrente de pico anódica e o número de ciclos, e potencial de pico anódico e número de ciclos para os eletrodos de Filmes LbL de Híbrido, HIB/PVS e PVS/HIB.

Nota-se na Figura 50 que os eletrodos de filmes automontados estudados em uma concentração fixa de dopamina apresentaram voltamogramas cíclicos sem variação das correntes capacitivas e faradaicas e dos potenciais de pico de oxidação e redução, o que possibilita a realização de várias medidas sem alteração nas respostas destes eletrodos.

## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

É possível perceber a partir dos resultados obtidos de espectroscopia de UV-vis da cinética da síntese, que houve formação de nanopartículas de platina nos sítios do polímero  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  pela redução dos íons  $\text{Pt}^{4+}$  do ácido cloroplátinico. A rota sintética utilizada para obtenção das nanopartículas de platina é simples, pois basta misturar os precursores na proporção correta e esperar o tempo necessário. Os melhores resultados foram obtidos com o nanohíbrido preparado na proporção de 1:1:1 em volume de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$   $3\text{mmol.L}^{-1}$ ,  $\text{HCOOH}$   $0,5\text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$   $1\text{mmol.L}^{-1}$ ). A confirmação da existência de partículas de platina nas cavidades do  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  foi dada pelas medidas de voltametria cíclica comparando o voltamograma da platina pura com os voltamogramas obtidos com os filmes automontados que continham o híbrido de platina. O tamanho das partículas foi verificado com medidas de microscopia eletrônica onde o diâmetro médio das nanopartículas de platina foi estimado entre 3 a 40 nm. Pelo tamanho médio das nanopartículas obtidas, acreditamos que essas podem estar incorporadas nas cavidades do  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , já que este apresenta cavidades nanométricas.

A preparação de filmes LbL é relativamente simples visto a simplicidade experimental e o baixo custo. Mas, é necessário que alguns cuidados sejam tomados. Entre eles o tempo de imersão, tempo de lavagem, ajuste do pH e limpeza dos substratos.

A preparação de filmes automontados obtidos pela técnica LbL com o polímero PVS e o híbrido  $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-$  mostraram a formação de um compósito representado por  $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{PVS}$ . A presença do PVS e do híbrido nos filmes automontados foi confirmada pelas medidas espectroscópicas de FTIR onde foi verificado a existência das principais bandas do PVS e do híbrido num filme contendo 40 bicamadas de  $\text{Pt-SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{PVS}$ .

Nas medidas eletroquímicas de voltametria cíclica notou-se que os filmes LbL que obtiveram melhor resposta frente ao processo redox da dopamina, foram os que continham 12 bicamadas. Provavelmente essa melhor resposta está

associada à boa distribuição das camadas que é responsável pela melhor homogeneidade no filme contendo 12 bicamadas. Esses dados foram verificados nas medidas de microscopia de força atômica.

Embora o PVS tenha apresentado um comportamento não eletroativo, sua presença no processo de formação dos filmes é indispensável. Como o híbrido é o polícatión ele precisa de um poliânion para contrabalancear as cargas do híbrido. O PVS é um poliânion que exerce muito bem essa função visto que em outros trabalhos tem se mostrado excelente para a produção de filmes LbL.

Nos testes de estabilidade percebeu-se que os filmes apresentaram excelente repetibilidade podendo ser utilizados em várias medidas eletroquímicas. Os filmes podem ser reutilizados visto que no teste de adsorção, verificou-se que depois de lavados os eletrodos formados pelos filmes LbL apresentaram a mesma resposta eletroquímica. Após obtenção das curvas de calibração, concluiu-se que o eletrodo que apresentou melhor sensibilidade em concentrações baixas de dopamina foi eletrodo formado pelo filme LbL contendo 12 bicamadas de PVS/HIB. O valor de sensibilidade verificado por este eletrodo na faixa de concentração baixa foi praticamente o dobro do verificado para o eletrodo de platina pura. Além disso, esse eletrodo foi o que apresentou o limite de detecção ( $0,69 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) mais próximo do encontrado na literatura para métodos voltamétricos tradicionais, o qual abrange a faixa entre  $10^{-6}$  a  $10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ , sugerindo que o eletrodo de filme automontado é conveniente para uma metodologia analítica simplificada e de baixo custo. Estes resultados indicam que a aplicação desses eletrodos LbL mostram um novo caminho para a análise de dopamina criando a possibilidade de substituir os eletrodos convencionais de platina, que são extremamente caros. Além da possibilidade, no futuro, da aplicação dos eletrodos LbL *in vivo* nas detecções de dopamina.

Quando se compara o eletrodo de platina pura e o eletrodo do substrato FTO com os eletrodos formados com os filmes automontados, nota-se que os filmes LbL apresentaram melhor sensibilidade que o eletrodo de platina e o de FTO. Esse fato indica que é viável modificar o eletrodo já que esta modificação melhora as propriedades eletroquímicas do eletrodo FTO.

## CAPÍTULO 7 - PERSPECTIVAS FUTURAS

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

- Estudo de microbalança para verificar a cinética de formação do filme LbL.
- Adição simultânea de ácido ascórbico à dopamina para fazer uma determinação seletiva, já que o ácido é um interferente que oxida em potencial próximo ao potencial de oxidação da dopamina.
- Estudo comparativo entre os eletrodos modificados deste trabalho com eletrodos modificados pela técnica *casting* e eletrodos de pasta de carbono, contendo o mesmo híbrido (Pt-SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>), com intuito de verificar se a arquitetura nanoestruturada dos eletrodos com filme LbL influencia no comportamento eletroquímico, no limite de detecção e na seletividade.
- Utilizar esses eletrodos modificados na determinação de outros analitos como herbicidas, pesticidas e metanol.



## CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CRESPILO, F. N. et al. **Electroactive Nanostructured Membranes ENM): Synthesi and Electrochemical Properties of Redox Mediator- Modified Gold Nanoparticles Using a Dendrimer Layer-by-Layer Approach.** *Electroanalysis*, v. 9 n°. 7-8, p. 805-812, 2006.
- [2] HOFMANN, H.; STEITZ, B.;PETRI-FINK, A. **Nanotechnology in Medicine Nanoparticles/structures for drug and gene delivery and hyperthermia.** *European Cells and Materials* . v. 13. p. 72. Suppl. 2, 2007.
- [3] DURAN, N.; CAPPARELLI, M.; L. H.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação.** 1 .ed. São Paulo: Artliber, 2006. p.131, 2006
- [4] SIQUEIRA Jr., J. R., **Filmes Automontados de Quitosana/Metalofalocianinas: Caracterização e Aplicação em Sensores.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos SP, 2006.
- [5] DECHER, G. et al. **Build of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces.** *Thin Solid Films*, v. 21, p. 831, 1992.
- [6] FUJIWARA, T. S. **Filme fino do polieletrólito Cloreto de 3-n-Propil- piridínio Silsesquixano sobre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Preparação, Caracterização e Aplicação.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2002.
- [7] PEREIRA, A. C.; SANTOS, A.S; KUBOTA, L.T. **Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas.** *Química Nova*. v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.

- [8] TORRE, A. P. B. **Síntese e Caracterização de nanopartículas de Hexacianoferrato de Cobre e sua Aplicação em Biossensores de Glicose e Eletrodos Eletrocromicos**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo Instituto de Química . SP, 2007
- [9] THE ROYAL SOCIETY AND THE ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING: **Nanoscience and Nanotechnologies: opportunities and uncertainties** – ISBN 085403604 0. Londres, R 2004.
- [10] FISHBINE, G. **The investor's guide to nanotechnology & micromachines**. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2002.
- [11] RIETH, M. **Nano-engineering in science and technology: an introduction to the world of nanodesign**. Series on the Foundation of Natural Science and Technology, v .6, World Scientific, New Jersey, 2003
- [12] DUTTA, J., Hofmann. **Nanomaterials**. Swiss Federal Intitute of Technology, 2003.
- [13] WOHNRAH, K. et al. **Novel Binuclear Ruthenium Complex: Spectroscopic and Electrochemical Characterization, and formation of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 17, p.1634-1641, 2006.
- [14] LIJIMA, S. **Helical microtubes of graphitic carbon**. Nature v.56, p.354-358, 1991.
- [15] SANTANA, H. et al. **Preparação e caracterização de substratos SERS ativos: um estudo da adsorção do cristal violeta sobre nanopartículas de prata**. Química Nova. V 29. n. 2, p.194-199, 2006.

- [16] KROTO, H. W.; J. R. HEATH, et al. **C-60 – Buckminsterfullerene**. Nature, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.
- [17] TESIS, D., N. Tagmatarchis, et al, **Chemistry of Carbon Nanotubes**. Chemical Reviews, v. 106, n. 3, Mar, p. 1105-1136, 2006.
- [18] DRESSELHAUS, M. S. e P. Avouris. **Introduction to Carbon Materials Research. Carbon Nanotubes**, v .80, p. 1-9, 2001.
- [19] TOMALIA, D. A. **Dendrimer Molecules**. Scientific American, v. 272, n.5, May, p.62-66, 1995.
- [20] YANG, L. et al. **Preparation of Monodisperse Platinum Nanocrystal Core-Poly(amidoamine) (PAMAM) Dendrimer Shell Structures as Monolayer Films**. J. Phys. Chem. B v. 108, p. 1176-1178, 2004.
- [21] CRESPILOHO, F.N. et al. **Enhanced Charge Transport and Incorporation of Redox Mediators in Layer by Layer Films Containing PAMAM-Encapsulated Gold Nanoparticles**. J. Phys. Chem. B, v. 110, p. 17478-17483, 2006.
- [22] MUKAI, T., S. SURESH, et al. **Nanostructured Al-Fe alloys produced by e-beam deposition: static and dynamic tensile properties**. Acta Materialia, v. 51, n. 14, Aug 15, p. 4197-4208, 2003.
- [23] BRONGERSMA, M. L., J. W. HARTMAN, et al. **Electromagnetic energy Transfer and switching in nanoparticle chain arrays below the diffractions limit**. Physical Review B, v.62, n.24, p. 16356-16359, 2000.
- [24] BRUST, M., M. WALKER, et al. **Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a 2-Phase Liquid-Liquid System**. Journal of the Chemical Society- Chemical Communications, n.7, p. 801-802, 1994.

- [25] MULVANEY, P. **Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles.** Langmuir, v. 12, n. 3, p. 788-800, 1996.
- [26] SALERNO, M., J. R. KRENN, et al. **Plasmon polaritons in metal nanostructures: the optoelectronic route to nanotechnology.** Opto-Electronics Review, v. 10, n. 3, p. 217-224, 2002.
- [27] BISWAS, P. C., Y. NODASAKA, et al. **Electrooxidation of Co and Methanol on Graphite-Based Platinum-Electrodes Combined with Oxide-Supported Ultrafine Gold Particles.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 381, n. 1-2, p. 167-177, 1995.
- [28] OZIN, G.A. **Nanochemistry-Synthesis in Diminishing Dimensions.** Advanced Materials, v.4, n.10, p.612-649, 1992
- [29] LINK, S., EL-SAYED, M.A., **Size and Temperature Dependent of Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles.** J. Phys., v. 103, p. 4212-4217, 1999.
- [30] KLABUNDE, K. J., **Nanoscale materials in chemistry.** Wiley Interscience, Estados Unidos, 2001.
- [31] SHIPWAY, A.N., KATZ, E., WILLNER, I., **Nanoparticles Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications.** Chem. Phys. Chem., v.1, p.18-52, 2000.
- [32] THOMAS, K.G., IPE, B. I, SUDEEP, P.K, **Photochemistry of Chromophore-Functionalized Gold Nanoparticles.** Pure Appl. Chem., v,74, p. 1731-1738, 2002.

- [33] SCOTT, R. W. J., O. M. WILSON, et al. **Synthesis, characterization, and applications,of dendrimer-encapsulated nanoparticles.** Journal of Physical Chemistry B, v. 109, n.2, p. 692-704, 2005.
- [34] SPINACÉ, E. V. et al. **Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons.** Química Nova, v. 27, n. 4, p. 648, 2004.
- [35] YE, H; CROOKS, R.M , J. Am. Chem. Soc., 127, p. 4930, 2005.
- [36] CRESPILO, F. N. et al. **Dendrimers as nanoreactors to produce platinum nanoparticles embedded in layer-by-layer films for methanol-tolerant cathodes.** Electrochemistry Communications v. 8, p. 348-352, 2005.
- [37] OLIVEIRA NETO, A.; **Tese de Doutorado**, Universidade de São Paulo, Brasil, 2001.
- [38] BÖNNEMANN, H et al.; **Methods of Preparation of Metal Nanoparticles.** Angew. Chem., Int. Ed. p. 30-1312, 1991.
- [39] BRANKOVIC, S. R.; McBreen, J.; Adzic, R. R.; **Methods of Preparation of Metal Nanoparticles.** J. Electroanal. Chem. p. 99 – 503, 2001
- [40] TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T.; **Methods of Preparation of Metal Nanoparticles.**New J. Chem. p. 1179, 1998.
- [41] NESHEVA, D., A. PETROVA, et al. **Thin fim semiconductor anomaterials and nanostructures prepared by physical vapour deposition: An atomic force microscopy study.** Journal of Physics and Chemistry of Solids. v. 68. n.5, p.5-6. 2007.

- [42] GALAMBECK, A. **Aplicação da Técnica de Decomposição dos Precursores Metalorgânicos (MOD) à Obtenção de Filmes Finos de Óxidos e Heteroestruturas Planares Óxido/Polímero Condutor.** Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, 1998.
- [43] CROWELL, J. E. **Chemical methods of thin film deposition: Chemical vapor deposition, atomic layer deposition, and related technologies.** Journal of Vacuum Science & Technology A, v. 21, n. 5, p. 88-95, 2003.
- [44] ZHANG, L.H. e S. J. DONG. **Electrogenerated chemiluminescence sensing platform using Ru(bpy)(3)(2+) doped silica nanoparticles and carbon nanotubes.** Electrochemistry Communications, v. 8. n.10, Oct, p. 1687-691.2006.
- [45] HAMAKER, H.C. **Formation of deposition by electrophoresis.** Transactions of the Faraday Society, v. 35, p. 279-83,1940.
- [46] DECHER, G., HONG, J.D., SCHMITT, J., **Thin Solid Films**, v.210/211, 831,1992.
- [47] PATERNO, L. G.; MATOSSO, L. H. C.; OLIVEIRA Jr, O. N. **Filmes Poliméricos Ultrafinos Produzidos Pela Técnica de Automontagem: Preparação, Propriedades e Aplicações.** Química Nova. v. 24, n. 2, 2001.
- [48] ZUCOLOTTO, V.; **Compósitos Poliméricos Nanoestruturados de azocorantes, Ftalocianinas e Polímeros Luminescentes.** Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo Instituto de Física de São Carlos, SP, 2003.
- [49] FREIRE, R. S et al. **Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.** Quím. Nova vol.26 n°3 São Paulo May/June, p.381-389, 2003.

[50] DENG, X.H, ET AL. **Determination of Terbutaline with Ferrocene–Gold colloid–1,4-Benzenedimethanethiol Layer-by-Layer Self-Assembled Gold electrode.**, Russian Journal of Electrochemistry, v. 42, n. 8, p. 873–87, 2006.

[51] ZHANG, M. ET al. **Electrostatic Layer-by-Layer Assembled Carbon nanotube Multilayer Film and Its Electrocatalytic Activity for O<sub>2</sub> Reduction.** Langmuir, v. 20, 8781-8785, 2004.

[52] OLIVEIRA JR, et al . **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.

[53] ANZAI, J., KOBAYASHI, Y., NAKAMURA, N., NISHIMURA, M., HOSH, T., **Langmuir**, v.15, p.221, 1999.

[54] ONITSUKA, O.; FOU, A. C.; FERREIRA, M.; HSIEH, B. R.; RUBNER, M. F., **Enhancement Of Light Emitting Diodes Based On Self-Assembled Heterostructures Of Poly(P-Phenylene Vinylene).** Journal Applied Physics, v.80, p.4067, 1996.

[55] HE J-A., BIAN S.P., LI L., KUMAR J., TRIPATHY S.K., SAMUELSON L.A. **Nano-fabrication of surface relief gratings on azo dye films utilizing interference of evanescent waves on prism** Appl. Phys. Lett., v.76, p.3233, 2000.

[56] CRESPIELHO, F. N et al. **Immobilization of Humic Acid in Nanostructured Layer-by-Layer Films for Sensing Applications.** Environ. Sci. Technol. v .39, p. 385-5389, 2005.

[57] PATERNO, L. G., Dissertação de Mestrado, **Síntese por plasma frio de filmes finos similares à polianilina.** Departamento de Engenharia e Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2003.

- [58] CHEN, X.; YANG, Y.; DING, M.; **Electrocatalytic oxidation and sensitive Detection of cysteine at layer-by-layer assembled carbon nanotube-modified electrode** . *Analytica Chimica Acta* 557, p. 52–56, 2006.
- [59] OLIVEIRA JR., ZUCOLOTTO, V., FERREIRA, M., MATTOSO, L. H. C., RIUL JR., A., **Supramolecular Engineering of Conducting Materials**, p. 35-46 , 2005
- [60] ARREGUI, F.J., COOPER, K.L., LIU, Y., MATIAS, I.R., CLAUS, R.O., IEICE **Polymeric thin films of controlled complex refractive index formed by the electrostatic self-assembled monolayer process**. *Trans. Electro.*,E83-C, p. 360, 2000.
- [61] LI, D., JIANG, Y., ZHIMING, W., CHEN, X., Li, Y., **Sens. Actuators B**, v.66, p.125, 2000.
- [62] LVOV, Y., KATSUHIKO, A., ICHINOSE, I., KUNITAKE, T., **J. Molecular film assembly via layer-by-layer adsorption of oppositely charged macromolecules (linear polymer, protein and clay) and concanavalin A and glycogen**. *Am.Chem. Soc.*, v.117, p.6117, 1995.
- [63] TURNER, A.P.F.; KARUBE, I.;WILSON,G.S.; **Biosensors, Fundamentals and Applications**, Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [64] WILKINS, E. E P. ATANASOV. **Glucose monitoring: State of the art and future possibilities**. *Medical Engineering & Physis*. V.18, n.4, Jun, p.273-288. 1996
- [65] MOTESHAREI, K., GHADIRI, M. R., **Zeolitic rectification of electrochemical ion transfer**. *J. Am. Chem. Soc.*, v.119, p.11306, 1997.



[66] FERREIRA, M., ZUCOLOTTO, V., FERREIRA, M., OLIVEIRA JR., O. N., **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, p. 1-25, 2004

[67] YU, A., LIANG, Z., CHO, J., CARUSO, F., **Nano Letters**, v.3, p.1203, 2003.

[68] KOGA, K., SUGAWARA, K., **Population Statistics of gold nanoparticles morphologies: direct determination by HREM observatioes**. Surf. Sci., v. 529, p. 23-35, 2003.

[69] MINORU INABA et al., **Controlled growth and shape formation of platinum nanoparticles and their electrochemical properties**; Electrochimica Acta 52 p. 1632–1638, 2006..

[70] BINNING, G; QUATE, C.F.; GERBER, CH. **Atomic Force Microscope**. Physical Review Letters, Vol.56, Iss.9, p. 930-933, 1986.

[71] SKOOG, D. A., WEST, D.M., HOLLER, F.L., **Analytical Chemistry**, 7. ed., Saunders College Publishing, Estados Unidos da América, 1996.

[72] LIZ-MARZÁN, L.M., **Nanometals: Formation and Color**. Mater. Today, p. 26-31, 2004.

[73] GRAHAM SOLOMONS, T.W., **Química Orgânica 1.**, 7.ed. Rio de Janeiro,RJ, LTC S.A, 2001 Guanabara dois S. A, p.3,1981.

[74] BASSETT et al. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4 . ed . Rio de Janeiro, RJ, Guanabara S.A, 1981. Cap. 16.

[75] CANTATE, D. A. **Tipos de voltametria**. Monografia. UFSCar. São Carlos, SP, 2004. BARD, A. j.; FAUKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals an applications**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

- [76] BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**, Oxford University Press, v.5, p. 191-210. 416-418, 1996.
- [77] PEDROSA, V.A; CODOGNOTO , L; AVACA, L.A. **Determinação Voltamétrica de 4-clorofenol sobre o eletrodo de diamante dopado com boro utilizando a voltametria de onda quadrada**. Quim. Nova, Vol. 26, N<sup>o</sup>. 6, p. 844-849, 2003.
- [78] Alfaya, R. V. S.; **Filme fino do polímero de silsesquioxano de cloreto de piridínio sobre uma superfície de grafite**. Desenvolvimento de um sensor potenciométrico para sacarina em adoçantes artificiais, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, 2000.
- [79] ALPAT, S.; ALPAT S. K.; TELEFONCU, A. **A sensitive determination of dopamine in the presence of ascorbic acid using a nafion-coated clinoptilolite-modified carbon paste electrode**. Analytical and Bioanalytical Chemistry v.383, n.4, p.695-700, 2005.
- [80] BLUM, S. A. **Aplicação de eletrodos de pasta de carbono, produzidos com materiais de diferentes estruturas, na detecção de dopamina**. Dissertação de Mestrado, UEPG, Ponta Grossa, PR, 2007.
- [81] HERLINGER, E.; JAMESON, R. F.; LINERT, W. **Spontaneous autoxidation of dopamine**. J. of the Chem. Soc. Perkin Transactions, v. 2, n. 2, p. 259-263, 1995.
- [82] OLIVEIRA, A. C. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos compósitos à base de borracha de silicone e grafite**. Dissertação de Mestrado, UFSCAR, São Carlos, SP, 2004.
- [83] LIU, A.; HONMA, I.; ZHOU, H. **Electrochemical biosensor based on protein-polysaccharide hybrid for selective detection of nanomolar dopamine**

**metabolite of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid (DOPAC).** Electrochemistry Communications, v. 7, p. 233–236, 2005.

[84] FORZANI, E. S.; RIVAS, G. A.; SOLIS, V. M. **Amperometric determination of dopamine on an enzymatically modified carbon paste electrode.** Journal of Electroanalytical Chemistry v.382, p.33-40, 1995.

[85] MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; SALES, M .G. F. **Flow-injection analysis of dopamine in injections with a periodate-selective electrode.** Journal of Pharmaceutical Sciences v.89, n.7, p.876-884, 2000.

[86] ZHANG, L. H. et al. **Flow-injection determination of trace amounts of dopamine by chemiluminescence detection.** Talanta v.50, n.3, p.677-683, 1999.

[87] HAFIZI, S.; KRUK, Z. L.; STAMFORD, J. A. **Fast Cyclic Voltammetry - Measurement of Dopamine In The Presence Of Its Biological Precursors And Metabolites.** Journal Of Electroanalytical Chemistry v283, n.1-2, p.125-133, 1990.

[88] KALINKE, A.H., **Síntese de partículas de platina em uma matriz orgânica de negro de fumo para produção de eletrodos modificados;** Dissertação de Mestrado, UEPS, PR, 2008.

[89] RINNE, J. O.; MYLLYKYLA, T.; MARJAMAKI, P. **A Postmortem Study Of Brain Nicotinic Receptors in Parkinsons and Alzheimers-Disease.** Brain Res. v 547, p.167-170, 1991.

[90] LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise.** São Carlos: Editora Rima, 2004.

[91] Kumar, S.; ZOU ,S . **Electroreduction of O<sub>2</sub> on uniform arrays of Pt and PtCo nanoparticles.** Electrochemistry Communications p.151–1157 , 2006.

- [92] SIQUEIRA JR, et al. **Processing of Electroactive Nanostructured Films Incorporating Carbon Nanotubes and Phthalocyanines for Sensing** J. Phys. Chem. C 112, p. 9050–9055, 2008.
- [93] NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. **Theory of Stationary Electrode Polarography**. Analytical Chemistry v.36, n.4, p.706 -723, 1964.
- [94] SANTOS, W. J. R. et al. **Amperometric sensor for nitrite using a glassy carbon electrode modified with alternating layers of iron (III) tetra-(*N*-methyl-4-pyridyl)-porphyrin and cobalt (II) tetrasulfonated phthalocyanine**. Talanta v. 70, p. 588-594, 2006.
- [95] FONSECA, S.G.C et al. **Validation of the analytical methodology for evaluation of lapachol in solution by HPCL**. Quím. Nova vol.27 n°.1 São Paulo Jan./Feb, 2004.
- [96] KUBTA, L.T. et al. **Tetracyanoquinodimethanide adsorbed on a silica gel modified with titanium oxide for electrocatalytic oxidation of hydrazine**. J Solid State Electrochem vol 11. Outubro,2007 p.631–638

# Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

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

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

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