

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ

Centro de Ciências da Natureza

Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS
COM FTALOCIANINA DE NÍQUEL E DE COBRE E
GOMAS NATURAIS REGIONAIS DO CAJUEIRO
(*Anacardium Occidentale*) E DO ANGICO BRANCO
(*Anadenanthera Colubrina*).**

Ionara Nayana Gomes Passos

Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior

Orientador

Prof. Dr. Angel Alberto Hidalgo

Co-orientador

Teresina-PI

2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ

Centro de Ciências da Natureza

Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS COM FTALOCIANINA DE NÍQUEL E DE COBRE E GOMAS NATURAIS REGIONAIS DO CAJUEIRO (*Anacardium Occidentale*) E DO ANGICO BRANCO (*Anadenanthera Colubrina*).

Ionara Nayana Gomes Passos

Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior

Orientador

Prof. Dr. Angel Alberto Hidalgo

Co-orientador

Dissertação apresentada à Coordenação do curso de pós-graduação em química, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de MESTRE EM QUÍMICA – Área: Físico-Química.

Teresina-PI

2009

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS COM
FTALOCIANINA DE NÍQUEL E DE COBRE E GOMAS NATURAIS
REGIONAIS DO CAJUEIRO (*Anacardium Occidentale*) E DO ANGICO
BRANCO (*Anadenanthera Colubrina*).**

IONARA NAYANA GOMES PASSOS

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química - Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Físico –Química.

Aprovada por:

Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior
Universidade Federal do Piauí
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Carlos Marques Gomes da Silva Cruz
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Paraná

Prof. Dr. Welter Cantanhêde da Silva
Universidade Federal do Piauí

Teresina, 24 de Julho de 2009.

*Aos meus pais, Washington e Maria Francisca,
fonte de inspiração pra minha vida.*

AGRADECIMENTOS

- A Deus e a Maria Santíssima pela vida e por todas as forças que sempre recebi pra enfrentar obstáculos;
- Aos meus pais Washington Passos, Maria Francisca Passos e à minha irmã Ionise Passos e a meu afilhado Taiguara, por estarem sempre ao meu lado em qualquer situação;
- Aos meus orientadores Prof. Dr. José Ribeiro e Prof. Dr. Angel Hidalgo, meus sinceros agradecimentos, pelo empenho e confiança dedicados ao trabalho, mas, sobretudo pela amizade valiosa e conselhos;
- Ao Departamento de Química/UFPI, especialmente aos professores, Welter, Marinho, Moita Neto e funcionários, Marli e Regina pelos ensinamentos químicos e humanos e ao Lapetro/UFPI pelo suporte técnico;
- A Profa. Dra. Maria Letícia Veja pelo auxílio nas discussões dos resultados;
- Ao Prof. Dr. Valtencir Zucolotto pela oportunidade de realizar um estágio IFSC/USP e a todos os professores, alunos e funcionários;
- Aos meus avós, Onesina Passos e Teodorico Passos (*in memoriam*), que me amaram sem medidas e a minha avó Maria do Livramento, pelo exemplo de mulher forte pra enfrentar a vida;
- Aos meus familiares, por fazerem parte de tudo que é bom na minha vida: Fátima Passos, Lúcia Passos, Gracinha Passos, João Luiz Passos, Andrade Rocha, Maria da Cruz, Maria Lindaura, Maria Alexandra, Fernando, Rafael, Leandro, Luciana e Jean;
- Às pessoas especiais Mayara, Fábio, Xavier e Cleyton do grupo CdO, pelo companheirismo e bons momentos;
- Aos colegas de mestrado, pelo aprendizado e convivência, em especial, Iranildo, Juliana, Daniel, Jardes, Figueireido, Socorro, Ronaldo, Sérgio, Sâmia, Márcia, Helson, Roberto, Rafael, Isabele, Cleidiane, Jocélia, Cadu e Jacira;
- Ao Isaac, pela paciência e disposição em ajudar sempre e aos colegas de graduação Frederico, Marcos, Bianca, Juliana e Janayra pelos momentos de descontração;
- A CAPES, INEO, CNPq, FINEP, FAPEPI e UFPI pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

Lista de Abreviaturas.....	ix
Lista de Tabelas.....	x
Lista de Figuras.....	xii
Resumo.....	xviii
Abstract.....	xix
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	01
1.1 – NANOTECNOLOGIA.....	02
1.2 - FILMES AUTOMONTADOS.....	03
1.2.1 – Filmes Langmuir- Blodgett (LB).....	04
1.2.2 – Filmes automontados ou Layer-by-Layer (LbL).....	05
1.3 – Materiais utilizados na formação dos filmes <i>LbL</i>	07
1.3.1 – Gomas Naturais.....	07
1.3.1.1 – Goma do cajueiro.....	08
1.3.1.2 – Goma do angico branco.....	11
1.3.2 – As Ftalocianinas metálicas.....	12
1.3.3 – Ftalocianinas tetrassulfonatada de Níquel.....	13
1.3.4 – Ftalocianinas tetrassulfonatada de Cobre.....	14
1.3.5 – Poli (alilamina hidrociorada).....	14
1.4 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS...	15
1.4.1- Espectroscopia na região do Ultravioleta e do Visível (UV-Vis).....	15
1.4.2- Microbalança de Cristal de Quartzo (MCQ).....	16
1.4.3- Espectroscopia no Infravermelho.....	17
1.4.4- Espectroscopia Raman.....	17
1.4.5- Microscopia de força atômica.....	17
1.4.6- Voltametria Cíclica (VC).....	18
1.5- OBJETIVOS.....	19
1.5.1- Geral.....	19
1.5.2- Específicos.....	19

CAPÍTULO 2 – EXPERIMENTAL	20
2.1- MATERIAIS UTILIZADOS.....	21
2.2- Fabricação dos filmes automontados.....	22
2.3.- Caracterização dos filmes automontados.....	23
2.3.1- Espectroscopia na região do Ultravioleta e do Visível (UV-Vis).....	23
2.3.2- Espectroscopia de Infravermelho.....	24
2.3.3- Microbalança de cristal de quartzo.....	24
2.3.4- Espectroscopia RAMAN.....	25
2.3.5- Microscopia de força atômica.....	25
2.3.6- Voltametria cíclica.....	26
CAPÍTULO 3 – FILMES AUTOMONTADOS CONTENDO FTALOCIANINA TETRASULFONATADA DE NÍQUEL	27
3.1- ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS.....	28
3.1.1- Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis).....	28
3.1.2- Espectroscopia de infravermelho.....	38
3.1.3- Espectroscopia Raman.....	42
3.2- CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	45
3.2.1- Voltametria Cíclica.....	45
3.2.2- Estudo da atividade eletroquímica do substrato.....	46
3.2.3- Variação do número de quadricamadas do filme.....	48
3.2.4- Caracterização dos processos redox.....	51
3.3- Microscopia de Força Atômica (AFM).....	58
CAPÍTULO 4 – FILMES AUTOMONTADOS CONTENDO FTALOCIANINA TETRASSULFONATA DE COBRE	62
4.1- ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS.....	63
4.1.1- Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis).....	63
4.1.2- Espectroscopia de infravermelho.....	70
4.1.3- Espectroscopia raman.....	75
4.1.4- Microscopia de força atômica (AFM).....	78

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	81
5.1 – CONCLUSÕES.....	82
5.2 – SUGESTÕES.....	84
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Atomic force microscopy
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
FtTsNi	Ftalocianina tetrassulfonatada de níquel
FtTsCu	Ftalocianina tetrassulfonatada de cobre
I_{pa}	Corrente de pico anódico
I_{pc}	Corrente de pico catódico
MCQ	Microbalança de cristal de quartzo
PAH	Poli(alilamina hidroclorada)
RMS	Rugosidade média de superfície
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visível

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1: Composição das gomas do caju e do angico branco.....	11
TABELA 2.1: Soluções dos materiais depositados nos filmes finos.....	21
TABELA 2.2: Tipos de substratos, técnicas de caracterização e processo de limpeza utilizado.....	22
TABELA 3.1: Comparação entre os picos de absorção da FtTsNi na solução e nos filmes automontados.....	32
TABELA 3.2: Valores de coeficiente angular da equação da reta para os filmes automontados contendo FtTsNi e gomas naturais de acordo com a sequência de deposição.....	35
TABELA 3.3: Valores dos coeficientes angulares da equação da reta para os filmes automontados contendo FtTsCu e gomas naturais de acordo com a sequência 1.....	37
TABELA 3.4: Atribuição das principais bandas (cm^{-1}) para os espectros de FTIR do sistema FtTsNi da Figura 3.8.....	41
TABELA 3.5: Atribuições dos sinais referentes aos espectros Raman dos sistemas com FtTsNi.....	44
TABELA 3.6: Potenciais de picos anódicos ($E_{p_{a1}}$ e $E_{p_{a2}}$) e respostas de corrente para os filmes (sequência 1), contendo 05 bi/quadricamadas.....	52
TABELA 3.7: Potenciais de picos anódicos ($E_{p_{a1}}$ e $E_{p_{a2}}$) e respostas de corrente para os filmes (sequência 2), contendo 05 bi/quadricamadas.....	54
TABELA 3.8: Valores de rugosidade para os filmes nas duas sequências com a goma do angico e na sequência 1 para a goma do caju.....	60
TABELA 4.1: Comparação entre os picos de absorção da FtTsCu na solução e nos filmes automontados.....	65
TABELA 4.2: Valores dos coeficientes angulares da equação da reta para os filmes automontados contendo FtTsCu e gomas naturais de acordo com a sequência de deposição.....	68
TABELA 4.3: Valores dos coeficientes angulares da equação da reta para os filmes automontados contendo FtTsCu e gomas naturais de acordo com a sequência 1.....	70
TABELA 4.4 Freqüências do modo de vibração atribuídas ao estiramento SO_3^- das	

ftalocianinas para os dois sistemas.....	71
TABELA 4.5: Atribuição das principais bandas (cm^{-1}) para os espectros de FTIR do sistema FtTsCu da Figura 4.5.....	73
TABELA 4.6: Atribuições dos sinais referentes aos espectros Raman dos sistemas com FtTsCu.....	77
TABELA 4.7: Valores de rugosidade para os filmes nas duas sequências com a goma do angico e de caju nas duas sequências de deposição.....	80

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Ilustração da montagem de filmes LbL utilizando interações eletrostáticas.....	06
FIGURA 1.2: Representação da ligação glicosídica.....	07
FIGURA 1.3: Composição bioquímica da goma do cajueiro.....	10
FIGURA 1.4: Estrutura química da ftalocianina tetrassulfonatada de níquel (FtTsNi).....	13
FIGURA 1.5: Estrutura química da ftalocianina tetrassulfonatada de cobre (FtTsCu).....	14
FIGURA 1.6: Estrutura química da poli(alilamina hidroclorada) (PAH).....	14
FIGURA 1.7: Aplicação do potencial com o tempo na voltametria cíclica (VC).....	18
FIGURA 2.1: Esquema de formação de filmes contendo quadricamadas.....	23
FIGURA 2.2: Microbalança de cristal de quartzo, com os cristais de quartzo e o suporte para os substratos.....	25
FIGURA 2.3: Célula eletroquímica de vidro com encaixe para três eletrodos e orifícios para escape de gás e borbulhador.....	26
FIGURA 3.1: Espectro de absorção na região do UV-VIS das soluções empregadas para a fabricação dos filmes automontados.....	29
FIGURA 3.2: Espectros de absorção na região do visível para acompanhamento da formação da primeira quadricamada do filme PAH/ Angico /PAH/ FtTsNi	30
FIGURA 3.3: Espectros de absorção para os filmes formados de acordo com a seqüência 2: (a) PAH/ FtTsNi ; (b) PAH/ Angico /PAH/ FtTsNi e (c) PAH/ Caju /PAH/ FtTsNi	31
FIGURA 3.4: Espectros de comparação entre as décimas quadricamadas dos filmes na forma de bi/quadricamadas.....	33
FIGURA 3.5: Espectros de absorção para os filmes formados de acordo com a seqüência 1: (a) PAH/ FtTsNi ; (b) PAH/ FtTsNi /PAH/ Angico e (c) PAH/ FtTsNi /PAH/ Caju	34
FIGURA 3.6: Relação linear entre o número de bi/quadricamadas dos filmes <i>versus</i> a absorbância, de acordo com as seqüências de deposição (1) e (2).....	36

FIGURA 3.7: Relação linear entre as medidas de massa ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) entre os filmes de FtTsNi e as gomas de Angico e Caju.....	37
FIGURA 3.8: Espectros de FTIR para os sistemas de (a) PAH/FtTsNi/PAH/Angico e (b) PAH/FtTsNi/PAH/Caju contendo filmes casting das gomas, pastilha de KBr e filmes automontados com 5, 10 e 15 quadricamadas medidos no modo reflexão.....	39
FIGURA 3.9: Espectros Raman para o sistema FtTsNi/Gomas nas sequências 1 e 2 com filmes contendo 10 quadricamadas.....	43
FIGURA 3.10: Voltamograma cíclico para o substrato ITO puro, em H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$ a 50 mVs^{-1}	46
FIGURA 3.11: Voltamogramas cíclicos para os filmes PAH/Angico e PAH/Caju (05 bicamadas), depositados sobre substrato de ITO puro, em H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$ a 50 mVs^{-1}	47
FIGURA 3.12: Voltamogramas cíclicos em função da variação do número de quadricamadas para o filme PAH/FtTsNi/PAH/Angico em H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$ a 50 mVs^{-1}	48
FIGURA 3.13: Voltamogramas cíclicos em função da variação do número de quadricamadas para o filme PAH/FtTsNi/PAH/Caju em H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$ a 50 mVs^{-1}	50
FIGURA 3.14: Comparação entre a atividade eletroquímica dos filmes de acordo com a sequência 1: PAH/FtTsNi, PAH/FtTsNi/PAH/Angico e PAH/FtTsNi/PAH/Caju (05 bi/quadricamadas). H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$ a 50 mVs^{-1}	51
FIGURA 3.15: Comparação entre a atividade eletroquímica dos filmes de acordo com a sequência 2 (PAH/Goma/PAH/FtTsNi) contendo 5 quadricamadas H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$ a 50 mVs^{-1}	53
FIGURA 3.16: Voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura para os filmes automontados: (a) PAH/FtTsNi, (b) PAH/FtTsNi/PAH/Angico e (c) PAH/FtTsNi/PAH/Caju contendo 5 bi/quadricamadas. <i>Inset</i> : Relação linear entre I_{pa1} e v	56
FIGURA 3.17: Voltamogramas cíclicos contendo 15 ciclos sucessivos de PAH/FtTsNi/PAH/Caju, em H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$ a 50 mVs^{-1} , para os filmes automontados na sequência 1 com 05 bi/quadricamadas.....	57

FIGURA 4.1: Espectros de absorção para os filmes formados na seqüência 2: (a) PAH/ FtTsCu ; (b) PAH/ Angico /PAH/ FtTsCu e (c) PAH/ Caju /PAH/ FtTsCu	64
FIGURA 4.2: Espectros de absorção para os filmes formados na seqüência 1: (a) PAH/ FtTsCu /PAH/ Angico e (b) PAH/ FtTsCu /PAH/ Caju	66
FIGURA 4.3: (a) Espectros de comparação entre as décimas bi/quadricamadas e (b) relação linear da absorbância máxima (615 nm) <i>versus</i> o número de bi/quadricamadas dos filmes automontados com FtTsCu e gomas de angico e caju..	67
FIGURA 4.4: Relação linear entre as medidas de massa ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) entre os filmes de FtTsCu e as gomas de angico e caju.....	69
FIGURA 4.5: Espectros de FTIR para o sistema de (a) PAH/ FtTsCu /PAH/ Angico contendo filmes casting das gomas, pastilha de KBr e filmes automontados com 5, 10 e 15 quadricamadas medidos no modo reflexão.....	72
FIGURA 4.6: Espectros de FTIR para os sistemas de e PAH/ FtTsCu /PAH/ Caju contendo filmes casting das gomas, pastilha de KBr e filmes automontados com 5, 10 e 15 quadricamadas medidos no modo reflexão.....	74
FIGURA 4.7 Espectros Raman para os filmes automontados contendo 10 quadricamadas contendo FtTsCu e gomas de angico e caju nas seqüências 1 e 2.....	76

RESUMO

PASSOS, I. N. G. (2009). **CARACTERIZAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS COM FTALOCIANINA DE NÍQUEL E DE COBRE CONTENDO GOMAS NATURAIS REGIONAIS DO CAJUEIRO (*Anacardium Occidentale*) E DO ANGICO BRANCO (*Anadenanthera Colubrina*)**. Teresina. 91 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências da Natureza, Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Piauí.

A técnica Layer-by-Layer (LbL) mostrou-se versátil na preparação de filmes ultrafinos, com os materiais utilizados neste trabalho, onde se utilizaram moléculas eletroativas de ftalocianinas tetrassulfonatadas de níquel (FtTsNi) e cobre (FtTsCu) em conjunto com o polímero poli(alilamina hidroclorada) (PAH), que atua como polímero de construção e gomas naturais do angico branco e do caju. As interações eletrostáticas governaram a formação de filmes a cada camada depositada. Foram obtidos filmes estáveis e reversíveis, em duas seqüências de deposição: PAH/FtTsMe/PAH/Goma e PAH/Goma/PAH/FtTsM (onde M pode ser Ni ou Cu). A presença das gomas nos filmes destacou-se: i) pelo aumento dos valores de absorbância no UV-Vis e massa em microbalança de cristal de quartzo, principalmente com a goma do angico; ii) os espectros de infravermelho e raman confirmaram a interação existente entre as ftlocianinas e as gomas naturais; iii) o aumento da resposta de corrente dos filmes quadricamadas quando comparado com os filmes bicamadas e iv) através das imagens de AFM foi possível afirmar com o sistema contendo FtTsNi, que a corrente depende da rugosidade e da área dos filmes. Além disso, os filmes mostraram atividade eletroquímica com picos redox bem definidos no eletrólito H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$ e o número de 05 quadricamadas foi o ideal para a realização dos experimentos voltamétricos com a goma do angico, e de 10 quadricamadas para goma do caju em termos do nível de resposta de corrente e definição de picos redox. O mecanismo que governa os processos do eletrodo é do tipo *eletron hopping*, devido à imobilização das espécies químicas na superfície do substrato.

ABSTRACT

PASSOS, I. N. G. (2009). **CHARACTERIZATION OF SELF-ASSEMBLED FILMS WITH PHTHALOCYANINE OF NICKEL AND COPPER CONTAINING THE NATURAL REGIONAL GUMS OF CASHEW (*Anacardium Occidentale*) AND WHITE ANGICO (*Anadenanthera Colubrina*).**

The Layer-by-layer (*LbL*) technique has proved versatile in the ultrathin film preparation, with the materials used in this work, which used of electroactive molecules of tetrasulfonated phthalocyanines of nickel (FtTsNi) and copper (FtTsCu) together with the poli (alilamine hydrochloride) polymer (PAH), which acts as polymer construction and the natural gums white angico and cashew. The electrostatic interactions govern the formation of films of each layer deposited. Obtained films were stable and reversible in two sequences of deposition: PAH/MeTsPc/PAH/Gum and PAH/Gum/PAH/MTsPc (where M can be Ni or Cu). The presence of gum in the films was distinguished: i) the increase in absorbance in the UV-Vis and mass in quartz crystal microbalance, especially with the angico gum; ii) of the infrared and Raman spectra confirmed the interaction existing between phthalocyanines and natural gums; iii) increase the current response of the films tetralayered when compared with bilayered films; iv) through the images of AFM was possible to say with the system containing FtTsNi that the current depends on the roughness and area of the films. Moreover, the films showed electrochemical activity with well-defined redox peaks in H₂SO₄ electrolyte 0.05 molL⁻¹ and the number of 05 tetralayered was ideal for achieving the voltammetric experiments with the gum of angico, and 10 to tetralayered of cashew gum in terms of level of current response and redox definition of peaks. The mechanism that governs the processes of the electrode is *electron hopping*, because the immobilization of chemical species on the substrate surface.

Capítulo I – Introdução

1.1. Nanotecnologia

Muitos estudos estão sendo publicados nos últimos anos dando grande enfoque a nanociência, esta se destaca por trabalhar em nível altamente organizado e disponibilizar de técnicas com custos relativamente baixos. Derivado do grego “nano” que significa anão, o termo nanotecnologia envolve um vasto campo da ciência aplicada e tecnologia, que tem como objetivo manipular materiais em escala molecular ou atômica bem como a fabricação de dispositivos que se encontram na ordem de nanômetros, desenvolvendo materiais com propriedades únicas.

Estudos relatam a classificação da nanotecnologia dependendo do número de dimensões nanométricas do material estudado, como:

- Nanotecnologia unidimensional: filmes finos onde apenas a espessura do mesmo possui dimensão nanométrica;
- Nanotecnologia bidimensional: estruturas que apresentam pelo menos uma dimensão nanométrica no plano lateral, como nanotubos de carbono e;
- Nanotecnologia tridimensional: onde os materiais possuem as três dimensões na faixa de nanômetros, chamados assim de nanopartículas (Serov et al. 2003).

Estes três tipos de nanotecnologia não são tão diferentes uma da outra, podendo então se sobrepor, no entanto cada uma tem sua própria característica e podem assim mostrarem-se independentes uma da outra.

A nanotecnologia é um ramo da ciência que abrange várias disciplinas, entre elas a física, ciência de materiais, colóides e interface, dispositivos físicos, química, engenharia química, biologia, medicina e informática (Zarbin, 2007; Kostoff et al., 2007; Serov et al., 2003; Roco, 2001). Isto faz com que a nanociência se destaque cada vez mais na comunidade científica.

Materiais nanoestruturados são obtidos através de diferentes precursores (que podem estar nos estados sólido, líquido ou gasoso) e métodos, o que envolve assim diferentes técnicas. Duas estratégias merecem enfoque: a “de cima para baixo” onde materiais microscópicos têm suas propriedades alteradas com a redução à escala nanométrica específica. Dessa primeira estratégia destaca-se a técnica de fotolitografia usada na indústria de semicondutores (Araki, 2007; Kostoff et al., 2007). A segunda

estratégia é a “de baixo para cima” baseada na preparação de nanomateriais a partir de átomos e moléculas constituintes por meio de automontagem (Araki, 2007).

Neste trabalho a estratégia utilizada para produção de filmes finos se encaixa na “de baixo para cima” a qual consiste em sintetizar super moléculas que possam se auto montar, através de pHs diferentes, mudanças de concentração do meio ou a aplicação de um campo elétrico.

Essa tecnologia que envolve a nanociência tem o objetivo principal de descobrir e desenvolver novos dispositivos que sejam altamente eficientes e alterar princípios ativos que possam resultar na produção de novos medicamentos (Zucolotto et al., 2006a; Siqueira Jr. et al., 2006b), isto pode ser alcançado através da manipulação de átomos e moléculas, tendo em vista que a mudança na organização das estruturas pode resultar em propriedades diferentes no material. Pode-se entender então que o termo automontagem designa a técnica de formação de novas estruturas, com materiais que se organizam no meio, através da afinidade que pode se sobrepor aos efeitos de repulsão sem manipulação humana (Toma, 2004; Toma, 2005).

Vários estudos destacam a importância de filmes finos com o objetivo de obter estruturas altamente organizadas, com o controle da espessura e propriedades em escala molecular (Kostoff et al., 2007; Ariga et al., 2007; Nohria et al., 2006; Crespilho et al., 2006b; Ferreira et al., 2004; Serov et al., 2003).

A seguir são destacadas as principais técnicas de preparação e obtenção de filmes finos, além das principais características dos mesmos.

1.2. Filmes automontados

Filmes automontados são materiais que podem se organizarem espontaneamente no nível molecular ou sob a ação de um campo elétrico ou magnético. Estes filmes que apresentam espessura em escala nanométrica são designados como filmes nanoestruturados.

O fato de se ter o controle da arquitetura e da organização de materiais no estado sólido a nível molecular, torna cada vez mais interessante o estudo de filmes finos em escala nanométrica, pois assim, se podem obter características valiosas para o desenvolvimento de novos dispositivos (Zucolotto et al., 2006a).

O grande interesse nesse tipo de estudo é a modificação que os materiais automontados podem sofrer através da fabricação de um determinado material com estrutura pré-estabelecida. Isto pode se dá através de moléculas que tenham propriedades funcionais de interesse, formado a partir da combinação de duas ou mais propriedades desejáveis, fato esse que requer alta organização estrutural e orientação molecular e uma escala nanométrica de compostos no estado sólido.

O marco inicial para a fabricação de filmes com estruturas ordenadas com a manipulação das propriedades que se tinha interesse foi a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) e atualmente a técnica de automontagem, *LbL*, do inglês *Layer by Layer*, tem tido maior destaque pela sua facilidade de manipulação, além de custos relativamente baixos, quando comparada a outras técnicas.

As estruturas dos filmes fabricados através das duas técnicas *LB* (Langmuir-Blodgett) e *LbL* (*Layer by Layer*) possuem excelente organização de suas estruturas moleculares, além do controle de suas espessuras, que permitem ainda a incorporação de grupos funcionais que podem alterar as características dos materiais, melhorando assim suas propriedades (Ariga et al., 2007).

A seguir tem-se uma descrição detalhada do que consiste as técnicas mais eficientes utilizadas na fabricação de filmes finos.

1.2.1. Técnica de Langmuir-Blodgett

Os filmes Langmuir-Blodgett receberam esse nome em homenagem ao cientista Irving Langmuir, que começou o desenvolvimento da técnica em 1915 e também da cientista Katharine Blodgett que em 1919 utilizou substratos sólidos para a formação de filmes. Assim se denominam filmes formados na superfície da água como os de Langmuir e após transferência e deposição em substratos sólidos, filmes Langmuir-Blodgett (LB) (Wrobel et al., 2008; Paterno et al., 2001a; Decher, 1997).

A possibilidade de sintetizar moléculas orgânicas, quase sem limitações, com a estrutura e funcionalidade desejada, em conjunto com um sofisticado filme fino e a tecnologia de deposição permite a produção de energia elétrica e componentes opticamente e biologicamente ativos em escala nanométrica. Além disso, a técnica LB é uma das mais promissoras na preparação de filmes finos, pois permite o controle

preciso da espessura da monocamada, deposição homogênea do material sobre a área do substrato e a formação de multicamadas de materiais com diferentes composições, onde se pode usar qualquer tipo de substrato sólido na formação de filmes nesse tipo de técnica (Blute et al., 2009).

Apesar da gama de materiais que podem ser preparados através da técnica LB, (dispositivos ópticos, sensores químicos e biológicos, eletrodos, fotodiodos, dispositivos termocrômicos e revestimentos de fibras óticas), esta tem a desvantagem devido a seu custo elevado, já que o procedimento de fabricação de filmes LB exige um ambiente de trabalho extremamente limpo e isolado a chamada “sala limpa”, além do processo de transferência das monocamadas para o substrato ser lento e ainda haverem limitações do mesmo quanto à topologia, fazendo com que essa técnica seja restrita a poucos centros de pesquisas (Oliveira Jr. et al., 2004).

1.2.2. Técnica Layer-by-layer (LbL)

Tendo em vista os avanços direcionados a construção de novos dispositivos através de técnicas de formação de filmes nanoestruturados, foi desenvolvida então a técnica *LbL*, a partir de 1980 por Sagiv e colaboradores (1980). Também se utilizando de substratos sólidos, esta técnica visa imersão dos mesmos em soluções que contem moléculas bifuncionais, formando um filme multicamada através de ligações covalentes entre uma das extremidades da molécula em questão e o substrato. A outra extremidade da molécula se comporta como ponto de ancoragem para a formação de nova camada. Entretanto, existem materiais que diminuem o rendimento das reações químicas, interferindo no processo de adsorção no substrato, além disso, materiais com pequenos graus de impurezas bloqueiam os sítios ativos das moléculas, fator que impede a formação das camadas nos filmes.

Foi então que na década de 90, estudos deram enfoque a esta técnica e possibilitaram a obtenção de filmes finos através de moléculas disponíveis de grupos iônicos com cargas de sinais contrários. Semelhante a um sanduíche, a técnica *LbL* se baseia na adsorção alternada de materiais de caráter catiônico e aniônico sobre um substrato sólido, obtendo uma arquitetura também bastante organizada (Sagiv, 1980;

Toma, 2004; Hammond, 2004; Hu, Xu *et al.*, 2009). A Figura a seguir ilustra o esquema de formação de filmes automontados.

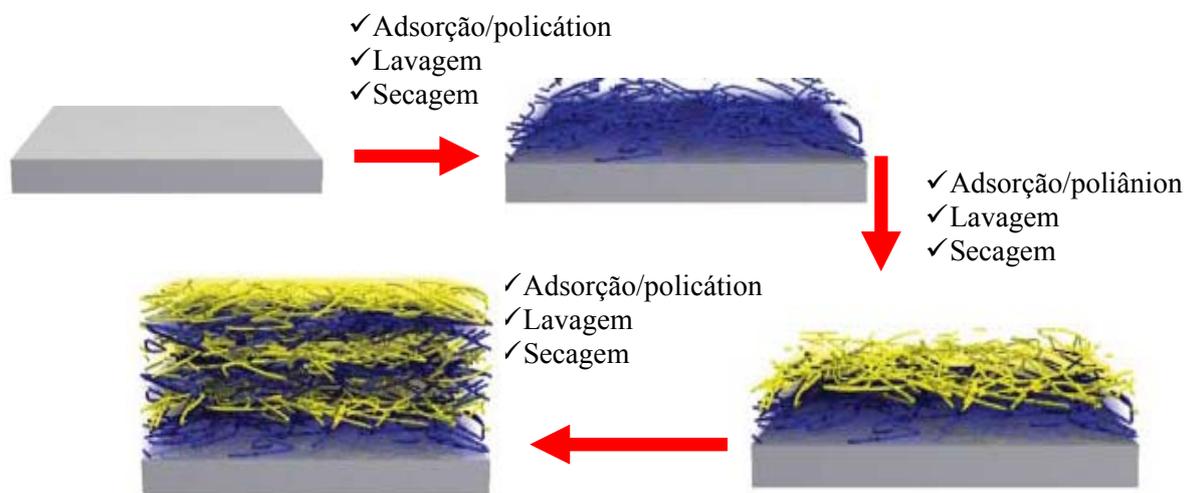


FIGURA 1.1: Ilustração da montagem de filmes LbL utilizando interações eletrostáticas (Quinn et al., 2007).

A técnica *LbL* possui a grande vantagem de trabalho com materiais em escala nanométrica e no estado sólido, pois possibilita o controle da espessura dos filmes, além da organização estrutural dos mesmos, filmes esses que podem ter propriedades, como composição, espessura e funcionalidade melhoradas, desde que as condições de temperatura, pH, força iônica, concentrações de materiais adsorventes sejam controladas (Ariga, 2007; Quinn et al., 2007; Nakanishi et al., 2006, Crespilho et al., 2006).

Tendo em vista as vantagens que a técnica de automontagem supra citada proporciona, pode-se trabalhar através da mesma, com uma gama de materiais de interesse da comunidade científica, como por exemplo ftalocianinas, lipídeos, proteínas, nanopartículas, nanotubos dentre vários outros, na forma de filmes automontados, não só por interação via eletrostática, mas como também por íon-dipolo, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, ligações covalentes, interações hidrofóbicas, Van-der-Waals e também pela combinação destas interações (Ariga, 2007; Quinn et al., 2007; Whitesides & Grzybowski, 2002)

1.3. Materiais utilizados na formação dos filmes *LbL*

1.3.1. Gomas Naturais

Há muitos anos as gomas naturais produzidas a partir de exsudados de plantas são utilizadas pelo homem. No Egito antigo, já se tinha o conhecimento e utilização dessas gomas para o processo de mumificação de corpos com a goma arábica, além de sua utilização na fabricação de hieróglifos, servindo como pigmento e adesivos. Atualmente as gomas ainda são muito utilizadas e atuam com grande importância na indústria de alimentos, cosméticos, química e farmacêuticas com funções variadas (Zampa et al., 2007; Verbeken et al., 2003; Yebeyen, Lemenih *et al.*, 2009).

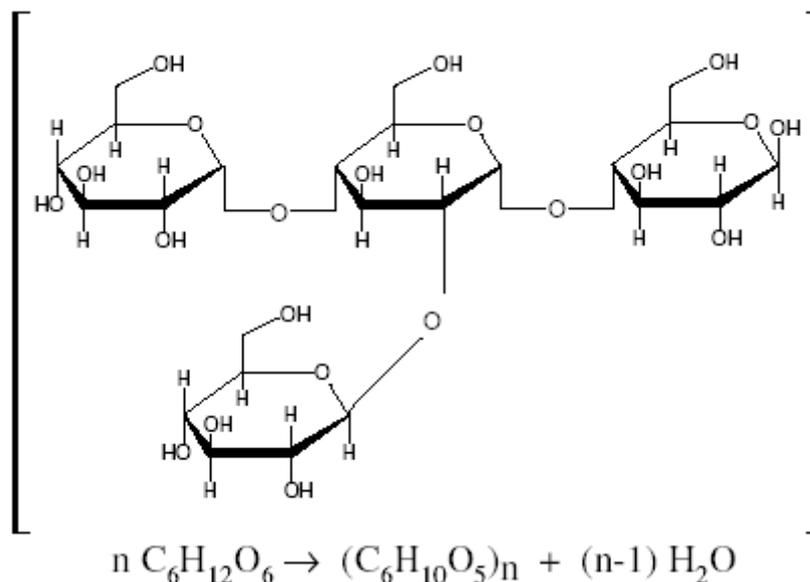


FIGURA 1.2: Representação da ligação glicosídica

As gomas são polímeros naturais, formados por unidades de monossacarídeos os quais geram polissacarídeos de cadeia longa. Essas unidades estão ligadas pela formação de ligações glicosídicas e eliminação de moléculas de água. As gomas naturais podem ser homopolissacarídeos, por exemplo, a celulose e amilose, que possuem unidades monossacarídicas por toda sua extensão e heteropolissacarídeos, que apresentam estrutura complexa devido à presença de

ramificações e interações do tipo pontes de hidrogênio na estrutura, o que faz com que cada goma apresente propriedades diferentes por possuírem características estruturais diferentes umas das outras (Brito, 2000).

Os exsudados são produzidos por plantas superiores como um mecanismo de defesa da mesma, quando esta sofre uma agressão. A agressão pode ser de caráter natural, como fatores climáticos ou microbiológicos, ou pode ser caracterizada como agressão artificial, onde há a extração humana, resultando no aparecimento de um líquido que atua cicatrizando essa agressão. Esses materiais podem formar hidrocolóides em contato com a água, os quais podem ser polissacarídeos de caráter aniônicos, não-iônicos ou podem ser sais de polissacarídeos. Esta interação pode se dá de duas formas: retenção de moléculas (efeito de espessamento), ou formação de redes (efeito de geleificação) (Zampa et al., 2007). Além disso, essas gomas naturais podem formar géis e, dependendo da sua estrutura, concentração, força iônica, pH e temperatura podem se obter com viscosidades diferentes (Gyedu-Akoto, et al., 2007).

1.3.1.1. Goma do cajueiro

A goma do cajueiro tem por nome científico *Anacardium occidentale*, pertencente à família *Anacardiaceae*, que possui cerca de 60 a 74 gêneros e 400 a 600 espécies de árvores e arbustos, plantas essas, tropicais e subtropicais, com poucos representantes de clima temperado. Essa planta é encontrada em praticamente todo o território de clima tropical, tendo sua exploração concentrada principalmente na Índia, Brasil, Moçambique, Quênia e Tanzânia (Mothé, 2006; Lima et al., 2001). No Brasil, o cultivo do cajueiro ocupa uma área de 650.000 hectares de terra, que está localizada quase por inteira na região nordeste, onde os estados do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte detêm 95% dessa produção e o estado do Piauí é o segundo maior produtor de caju do país, perdendo apenas para o Ceará (Aquino et al., 2004; Lima et al., 2001).

A goma é um produto biodegradável e atóxico. Esse heteropolissacarídeo possui uma estrutura de cadeia longa e complexa com elevado peso molecular que é produzida pelas células que estão nos dutos da árvore do cajueiro, o que proporciona o produto de defesa bioquímica da planta. O exsudado é

liberado pelo caule da planta na forma bruta, ou seja, contendo ainda impurezas. Isso acontece naturalmente devido ao mecanismo de defesa da árvore contra fatores externos naturais, como por exemplo, o ataque de fungos e bactérias ou fatores humanos como a introdução de agentes químicos como óxido de etileno e derivados do ácido benzóico ou cortes feitos no caule. As condições climáticas desfavoráveis à planta e solos carentes de nutrientes são fatores que estimulam a produção da goma na árvore.

A característica visual da goma do cajueiro é de uma resina de coloração amarelo-âmbar, a qual passa por um processo de purificação resultando em um pó branco. Esse pó branco detem a presença de polissacarídeos (Lima et al. 2002, Cunha et al., 2007 e Gyedu-Akoto et al., 2008). Como o material bruto ainda contém impurezas, o processo de purificação serve para separar os polissacarídeos presentes na goma, além disso, esta purificação pode passar por um processo de transformação dos grupamentos ácidos do material isolado para a forma de carboxilato.

A goma do cajueiro do nordeste do Brasil apresenta na sua composição maior porcentagem de D-galactose variando de 72 a 73% tendo na sua composição os açúcares similarmente distribuídos da seguinte maneira: D-glicose (11 - 14%), ácido D-glucurônico (4,7 - 6,3%), L-arabinose (4,6 - 5%), L-ramnose (3,2 - 4%), além de menos de 2% de resíduos de outros açúcares como manose e xilose (Paula et al., 2002; Mothé & Correia, 2002; Gyedu-Akoto et al., 2007).

A goma do cajueiro também pode ser encontrada na Índia com constituintes semelhantes à goma brasileira, um polissacarídeo ácido que possui uma cadeia principal de β -galactose (1 \rightarrow 3) com ramificações de β -galactose (1 \rightarrow 6). Além disso, a goma também é composta por arabinose, ramnose, ácido glucurônico, ácido 4-O-metilglucurônico, xilose, glicose e manose que estão presentes como resíduos terminais (Mothé & Rao, 1999; Paula et al., 2002).

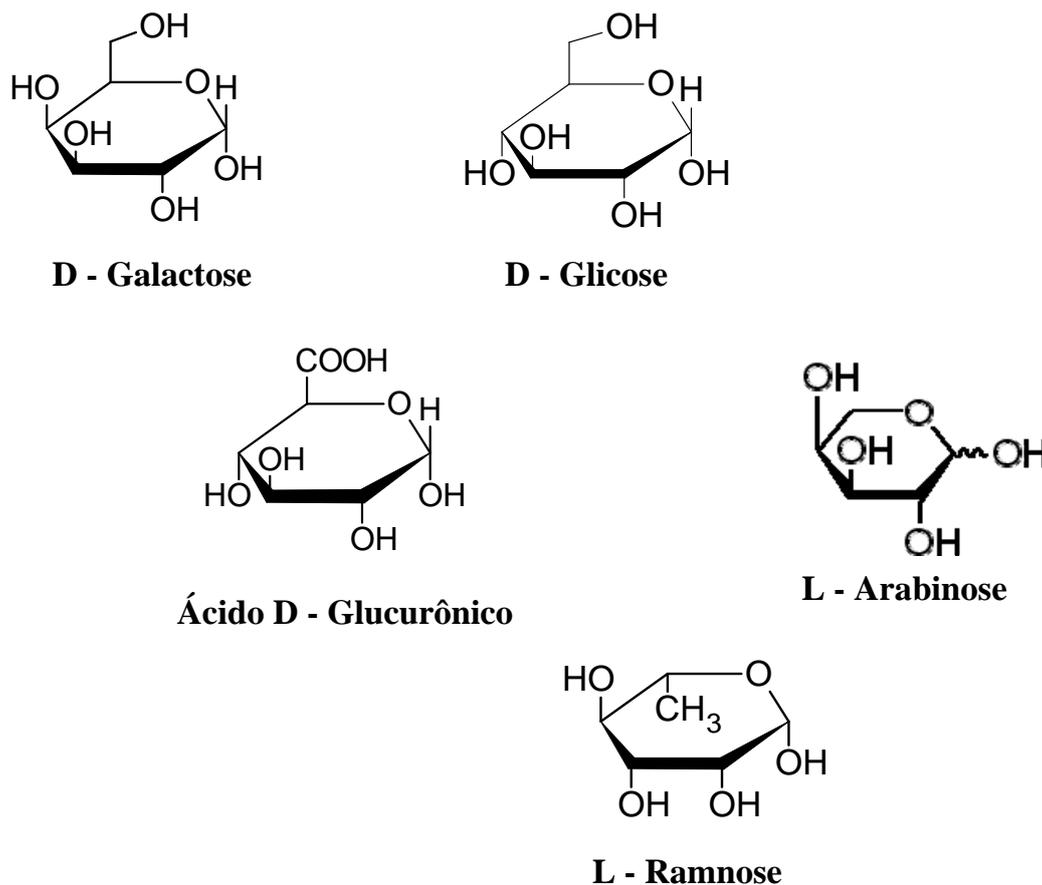


FIGURA 1.3: Composição química da goma do cajueiro.

O caráter ácido e aniônico desse material é atribuído aos ácidos D-glucurônicos quando em solução aquosa. Sendo assim, a goma apresenta carga negativa em solução podendo ser empregada como polieletrólito aniônico na fabricação de filmes ultrafinos.

A goma do cajueiro pode ser utilizada como cola líquida para papel, na indústria de alimentos, como coagulante na produção de tabletes de chocolate e estabilizante de sucos, cerveja e sorvetes. Outra utilização dessas gomas é na clarificação de sucos, podendo ser utilizada na fabricação da cajuína (Gyedu-Akoto et al., 2007 e 2008). Essas gomas são de caráter hidrofílico e possui propriedades coloidais com funções espessantes, geleificantes, emulsificantes, estabilizantes e aglutinantes, com características físico-químicas e reológicas semelhantes à goma arábica podendo então substituí-la. Além disso, a goma do cajueiro está sendo estudada no tratamento de lesões cutâneas, no combate a infecções causadas por parasitas como *Schistosoma mansoni* (Schirato et al., 2006 e Leão et al., 2002)

1.3.1.2. Goma do angico branco

O angico branco de nome científico *Anadenanthera colubrina* pertence a família Leguminosae-Mimosoideae e possui características semelhantes à goma do cajueiro, pertencente ao grupo das arabinogalactanas substituídas seu polissacarídeo é composto por arabinose, galactose, ácido urônico e traços de ramnose e manose. A estrutura química do polissacarídeo é extremamente complexa, formada por uma cadeia principal de β -D-galactopiranosose ligadas (1 \rightarrow 3), com grande variedade de cadeias laterais, que englobam unidades de α -L-Rhap, β -D-GlcpA, β -D-Galp, α -LAraf, β -L-Araf e α -L-Arap (Tosin, 2008).

A Tabela 1.1 fornece valores em percentagem de alguns principais constituintes das gomas utilizadas neste trabalho, fazendo-se uma comparação entre as mesmas.

TABELA 1.1: Principais constituintes das gomas do caju e do angico branco (Tosin, 2008)

<i>Constituinte</i>	<i>Goma do Cajueiro (%)</i>	<i>Goma Angico branco (%)</i>
Ácidos glucorônicos	6	10
Galactose	73	20
Ramnose	4	6
Manose	1	1

Assim como a goma do cajueiro, a goma do angico branco em solução aquosa também apresenta caráter ácido e aniônico devido a presença de ácidos D-glucurônicos, justificando-se o uso desses materiais na fabricação de nanocompósitos na forma de filmes ultrafinos formados pela técnica *LbL*.

Pode-se inferir que a goma do caju possui menores valores percentuais de ácidos glucorônicos quando comparado a goma do angico branco. Esse fato possui relevância quando se faz menção a interação com os materiais utilizados na fabricação dos filmes ultrafinos, fator que irá influenciar na formação dos mesmos.

1.3.2. Ftalocianinas Metálicas

A palavra ftalocianina é de origem grega, onde naphtha quer dizer petróleo e cianina, azul escuro, isso devido a coloração que a mesma apresenta. Esses materiais foram obtidos em 1907 por aquecimento da cianobenzamida a altas temperaturas por Braun e Tcherniac e 25 anos depois se propôs sua estrutura por experimentos de difração de raios-X (Leznoff & Lever, 1989).

As ftalocianinas têm na sua composição quatro unidades isoindol, dezoito elétrons π deslocalizados no anel macrociclo e um sistema com grande efeito de conjugação proporcionando elevada estabilidade devido ao efeito de ressonância eletrônica. As substituições na molécula desse material podem ser realizadas através dos dois átomos de hidrogênio centrais, onde até 70 elementos da tabela periódica podem substituí-los, o que resulta em ftalocianinas metálicas. Podem ainda haver substituições através dos 16 átomos de hidrogênio periféricos presentes nos anéis benzênicos substituindo-os por halogênios, grupos orgânicos e inorgânicos, resultando nas ftalocianinas substituídas (Leznoff & Lever, 1989; Siqueira Jr., 2006a). Além disso, as ftalocianinas não apresentam toxicidade, são semicondutoras e possuem atividade eletroquímica bem definida e elevada reatividade química devido à presença de quatro anéis benzênicos no macrociclo. Esse fator proporciona seu uso em aplicações nas áreas de eletrônica molecular, dispositivos fotossensíveis, sensores analíticos, memória óptica, armazenamento de informações e de energia e em sistemas eletroquímicos para a conversão de energia (Zampa, 2007).

Nas ftalocianinas se introduz grupamentos sulfônicos (SO_3^-) com o objetivo de aumentar a solubilidade das macromoléculas em meio aquoso e alcoólico. Com a introdução desses grupos, as ftalocianinas tetrassulfonatadas se apresentam com caráter aniônico, podendo ser empregadas na construção de polieletrólitos na fabricação de filmes ultrafinos através da técnica *LbL*, (Zucolotto, 2003 e Siqueira Jr., 2006b).

1.3.3. Ftalocianinas tetrassulfonatada de Níquel

O níquel é o átomo central nesta ftalocianina tetrassulfonatada com o quatro grupos sulfônicos (SO_3^-) substituintes, como ilustrado na Figura 1.4, possibilitando sua solubilidade em água e álcool e responsável pelo caráter aniônico em solução aquosa.

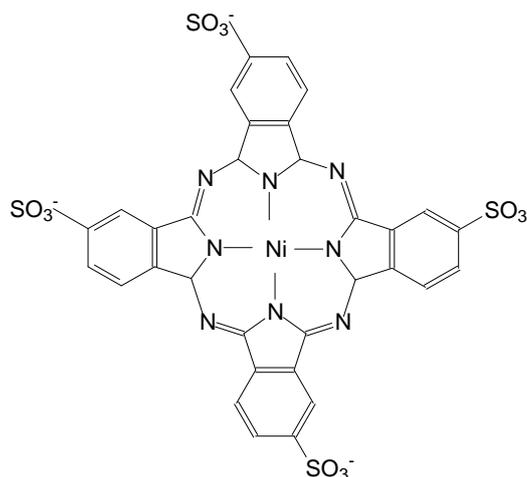


FIGURA 1.4: Estrutura química da ftalocianina tetrassulfonatada de níquel (FtTsNi).

O metal central na ftalocianina tetrassulfonatada de níquel é bastante abundante e o mais reativo quando comparado aos elementos do seu grupo. Apresenta a seguinte configuração eletrônica: $[\text{Ar}] 3d^8, 4s^2$ e sua valência varia de -1 a +6 sendo o estado +2 de considerável estabilidade. Além disso, o níquel exibe propriedades catalíticas e é capaz de formar diversos compostos de coordenação com estruturas octaédricas, quadrado-planas, tetraédricas, bipirâmides trigonais, entre outros (Lee, 1980). Estudos vêm mostrando que a ftalocianina tetrassulfonatada de níquel pode ser empregada na fabricação de filmes finos para aplicação em dispositivos eletroluminescentes e como sensores (Zampa et al., 2007).

1.3.4. Ftalocianina tetrassulfonatada de Cobre

A ftalocianina tetrassulfonatada de cobre ilustrada na Figura 1.5 também possui quatro grupos sulfônicos substituintes e tem o cobre como metal central, o qual é um dos metais mais usados e importantes na indústria por ser dúctil, maleável e bom condutor de eletricidade. O cobre apresenta-se com a seguinte configuração eletrônica: $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$, com estados de oxidação baixos, sendo o de maior importância o +2.

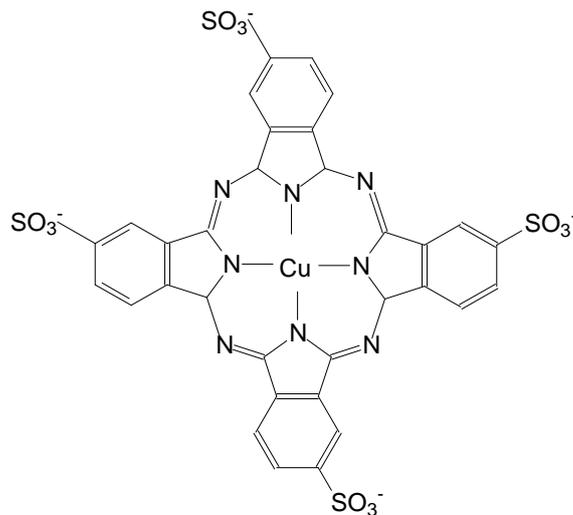


FIGURA 1.5: Estrutura química da ftalocianina tetrassulfonatada de cobre (FtTsCu).

Podem-se encontrar trabalhos nessa área utilizando-se da ftalocianina de cobre em sistemas com outros materiais para aplicações como sensores (Zucolotto et al., 2006a; Wael et al., 2007).

1.3.5. Poli(alilamina hidroclorada) PAH

A poli(alilamina hidroclorada) (PAH), é conhecida como polímero de construção, pois a mesma é usada em filmes com o objetivo de unir outros materiais.

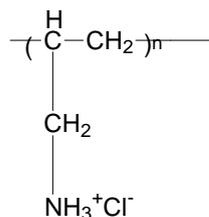


FIGURA 1.6: Estrutura química da poli(alilamina hidroclorada) (PAH).

A PAH possui elevado peso molecular e apresenta ramificações laterais com o grupo NH_3^+ , com carga positiva, o que resulta em um caráter catiônico da mesma. Assim sendo, esse material tem o objetivo de unir materiais de caráter aniônico, como as gomas naturais e as ftalocianinas metálicas. A PAH também não absorve na região entre 350 e 850 nm, região essa onde são observadas as bandas de absorção no ultravioleta visível das ftalocianinas metálicas. Além disso, a PAH não se apresenta com atividade eletroquímica no intervalo de potencial estudado, fator que justifica ainda o seu uso como material na formação de nanocompósitos contendo gomas e ftalocianinas metálicas.

1.4. Técnicas de caracterização dos filmes automontados

1.4.1. Espectroscopia na região do Ultravioleta e do Visível (UV-Vis)

A espectroscopia na região do ultravioleta e do visível está baseada na capacidade que os átomos têm de absorver energia radiante fazendo com que seus elétrons sejam promovidos a níveis energéticos mais elevados. Esta técnica emprega faixas de luz monocromática perturbando a amostra e registrando a absorbância em função do comprimento de onda na forma de um espectro, onde se observam bandas largas, pois além das transições eletrônicas, uma molécula possui transições vibracionais e rotacionais, fazendo com que as linhas de absorção dessas transições se sobreponham e resulte em uma banda larga de absorção.

A lei de Lambert-Beer é quem rege a espectrofotometria, sendo a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras, sendo estas no estado líquido, sólido ou gasoso, nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho e esta explica que a intensidade da luz incidente em uma amostra é o resultado da intensidade de luz absorvida pela mesma mais a parcela refletida e a transmitida. As medidas de radiação em determinado comprimento de onda são dadas por:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha cl \quad \text{(Equação 1.1)}$$

sendo que A é a absorvância da amostra, I_o é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e I é a intensidade da radiação que emerge da amostra. A absorvância molar (α) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação, c é a concentração da espécie absorvedora e l é o caminho óptico do meio. Tendo em vista esses parâmetros da lei de Lambert-Beer, pode-se acompanhar o crescimento dos filmes automontados relacionando a absorvância do pico máximo no comprimento de onda característico das moléculas de interesse do filme com a concentração, observando assim a continuidade do processo de adsorção a cada etapa de deposição (Vogel, 1992; Rocha et al., 2004).

1.4.2. Microbalança de Cristal de Quartzo (MCQ)

A balança com microcristal de quartzo é usada para medidas que exigem alta precisão. Ela funciona com o uso da propriedade piezoelétrica do cristal medindo uma determinada massa por unidade de área avaliando a mudança na variação de sua ressonância oscilante como função da variação da massa colocada na superfície do eletrodo ou ressoador acústico.

A relação entre os valores descritos é fundamentada pela equação de Sauerbrey onde é observada a variação de frequência em hertz dependente do produto da mudança de massa por unidade de área pelo fator de sensibilidade do cristal $56,6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para um cristal com corte tipo AT com operação a 5 MHz em temperatura ambiente, onde a estabilidade da frequência depende do corte (A) e da temperatura (T) e seus níveis de funcionamento são tabelados.

As medidas de microbalança se baseiam na fórmula de Sauerbrey, onde:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad \text{(Equação 1.2)}$$

sendo, Δf a variação em hertz da frequência observada, Δm a mudança na massa por unidade de área em g/cm^{-2} e C é o fator de sensibilidade para o cristal. Assim, pode-se acompanhar o crescimento dos filmes automontados relacionando a massa por unidade

de área do eletrodo, também indicando a continuidade do processo de formação das camadas a cada etapa (Santos et al., 2001 e Watanabe, 2006).

1.4.3. Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho tem por objetivo identificar os compostos através das vibrações das moléculas. A condição para que ocorra a absorção da radiação infravermelha é que haja a variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional, assim o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, resultando nos espectros de infravermelho (Zucolotto et al., 2003b). Esta técnica se faz necessária neste trabalho, tendo em vista que se objetiva identificar os grupos existentes nos materiais usados, bem como nos filmes ultrafinos fabricados a partir desses materiais.

1.4.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de alta resolução que proporciona em poucos segundos informações químicas e estruturais de vários tipos de materiais sejam eles compostos orgânicos ou inorgânicos, proporcionando assim a identificação desses materiais. Esta análise se baseia na luz dispersada por um material quando é incidida sobre ele uma luz monocromática, permitindo o estudo vibracional e rotacional da molécula (Zucolotto 2003a). Assim como no estudo de infravermelho, esta técnica visa complementá-la na identificação dos grupamentos e interações específicas entre os materiais utilizados.

1.4.5. Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*, AFM), é uma das principais ferramentas de análises de superfícies de materiais sólidos. A mesma possui altas resoluções, as quais podem atingir escalas nanométricas. A técnica

se baseia na varredura da superfície do material por uma ponta de prova (tip) e por causa do contato existente, as forças de atração e repulsão são registradas, assim, pode-se obter morfologia, relevo, rugosidade da superfície, rigidez do material, entre outros (Zucolotto 2003a).

1.4.6. Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma técnica que se usa inicialmente quando um processo eletroquímico é estudado pela primeira vez, pois esta fornece informações a cerca da termodinâmica de processos redox, cinética de reações heterogêneas, transporte de elétrons e eletroquímica de processos adsortivos. Neste tipo de análise, se aplica um potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, o qual é varrido linearmente em função do tempo, onde o resultado é apresentado na forma de uma onda triangular.

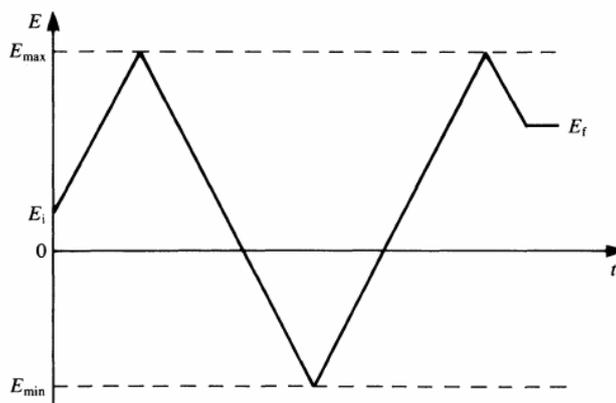


FIGURA 1.7: Aplicação do potencial com o tempo na voltametria cíclica (VC).

Tendo em vista que a varredura do potencial gera uma corrente no sistema, o potenciostato registra e apresenta a corrente resultante em função do potencial aplicado, resultando então no que se chama de voltamograma. O potencial de pico catódico (E_{pc}), potencial de pico anódico (E_{pa}) e as correntes de pico catódico (i_{pc}) e anódico (i_{pa}) são os parâmetros mais importantes neste tipo de análise (Brett & Brett, 1996; Bard & Faulkner, 2000).

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 GERAL

Desenvolver filmes ultrafinos utilizando as ftalocianinas metálicas de níquel e de cobre e as gomas exsudadas do angico branco e do cajueiro, através da técnica de automontagem camada por camada ou *layer by layer*.

1.5.2 ESPECÍFICOS

- Obtenção de filmes automontados formados com ftalocianina tetrassulfonada de níquel e de cobre com gomas naturais regionais de angico branco (*Anadenanthera Colubrina*) e de caju (*Anacardium Occidentale*);
- Caracterização dos filmes LbL através de técnicas espectroscópicas na região do ultravioleta visível, infravermelho, raman e AFM, além de acompanhar o crescimento da massa dos filmes através de microbalança de cristal de quartzo e a caracterização eletroquímica por meio de voltametria cíclica dos sistemas.
- Caracterização dos filmes automontados por eletroquímica através de voltametria cíclica;
- Investigar a influência do eletrólito suporte; o crescimento e estabilidade dos filmes; os processos que governam a transferência de carga nos eletrodos.

Capítulo 2 – Experimental

2.1. Materiais utilizados

Os principais materiais utilizados como polieletrólitos na fabricação dos filmes automontados deste trabalho foram as gomas naturais do cajueiro e do angico branco, além das ftalocianinas de cobre (FtTsCu) e de níquel (FtTsNi). As gomas naturais foram obtidas na cidade de Teresina (Piauí) e passaram pelo processo de purificação e isolamento na forma de sal de sódio de acordo com o procedimento de COSTA et. al (Costa et al., 1996). Após a purificação, uma massa de 0,5 g da goma foi solubilizada em 100 mL de água ultra pura (sistema Milli-Q), sob agitação, por um período de 24 horas. Em seguida a solução de goma foi filtrada em funil de placa sinterizada.

As ftalocianinas metálicas foram obtidas comercialmente da Aldrich co. e não passaram por nenhum processo de purificação para o preparo das soluções. As soluções dos materiais empregados foram preparadas como descrito na Tabela 2.1.

TABELA 2.1: Soluções dos materiais depositados nos filmes finos.

Materiais	Concentração	pH	Procedência
FtTsCu	0,5 g.L ⁻¹	5,5-5,8	Aldrich Co.
FtTsNi	0,5 g.L ⁻¹	5,5-5,8	Aldrich Co.
PAH	0,5 g.L ⁻¹	5,5-5,8	Aldrich Co.
Goma do caju	5%	6,0 – 6,5	Coleta local
Goma do angico	5%	6,0 – 6,5	Coleta local
H ₂ SO ₄	0,05 molL ⁻¹	1,4	Aldrich Co.

Este trabalho utilizou de alguns tipos diferentes de substratos, tendo em vista as técnicas de caracterização a que cabia cada um. Sendo assim, cada um desses materiais passou por um rigoroso processo de limpeza, chamado de *hidrofilização* (KERN, W. *Semiconductor International*, 94, 1984.), a fim de se remover totalmente as impurezas dos substratos que pudessem impedir o processo de adsorção das soluções interferindo assim na qualidade dos filmes.

A Tabela 2.2 fornece informações a respeito dos substratos utilizados na fabricação dos filmes ultrafinos além do tipo de procedimento utilizado na limpeza dos mesmos e o tipo de análise a ser realizado com estes substratos.

TABELA 2.2: Tipos de substratos, técnicas de caracterização e processo de limpeza utilizado.

Substrato	Técnica de caracterização	Limpeza
ITO*	Voltametria cíclica	Hidrofilização básica
Vidro BK7	Espectroscopia na região do UV-Vis, Espectroscopia RAMAN, AFM	Hidrofilização ácida e básica
Lâmina de silício	Espectroscopia na região do Infravermelho	Fervura em álcool isopropílico
Cristal de quartzo	Microbalança de cristal de quartzo	Solução de limpeza (H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂) 2:1

* (vidro recoberto com óxido condutor)

2.2. Fabricação dos filmes automontados

No capítulo anterior foram esplanados os conhecimentos detalhados sobre a técnica de formação de filme empregada neste trabalho, sendo que a mesma consiste na adsorção de materiais de cargas de sinais opostos na superfície de um substrato sólido, promovendo as interações eletrostáticas. Para realizar esse procedimento de adsorção de materiais, foram depositadas camadas alternadas de materiais com cargas opostas começando pela PAH (material catiônico) e após as ftalocianinas metálicas (FtTsNi ou FtTsCu) ou as gomas naturais (caju e angico branco), ambos de caráter aniônico, formando assim filmes finos em quadricamadas e possibilitando a arquitetura altamente organizadas dos mesmos como ilustrado na Figura 2.1.

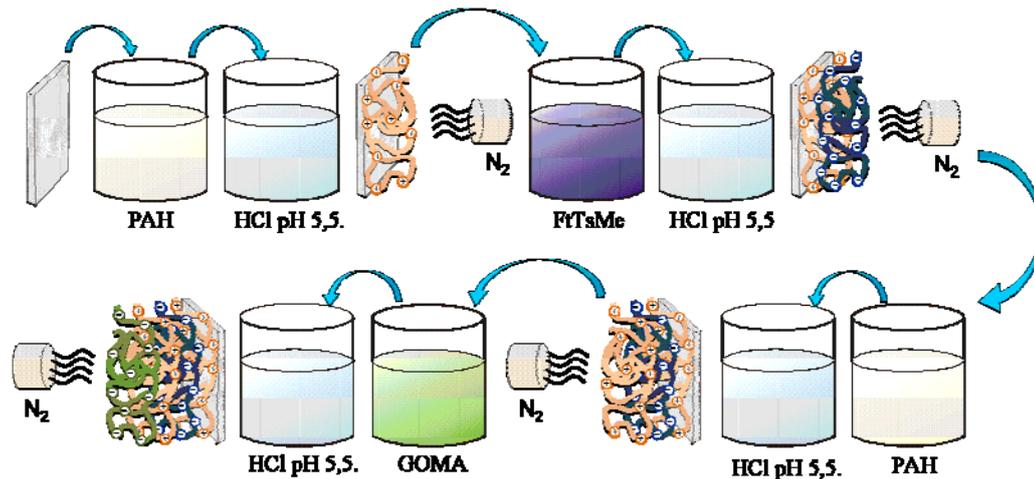


FIGURA 2.1: Esquema da formação de filmes contendo 01 quadricamada.

Na preparação dos filmes para cada tipo de caracterização, os substratos foram imersos por 15 segundos nas soluções em estudo, lavados numa solução de HCl pH 5,6 e secos através de fluxo de Nitrogênio. Esses filmes foram preparados em duas seqüências distintas, como se segue:

Seqüência 1: (PAH/FtTsM/PAH/Goma)_n

Seqüência 2: (PAH/Goma/PAH/FtTsM)_n

Sendo n o número de bicamadas, ou seja, filmes fabricados sem a presença de gomas, ou quadricamadas depositadas e M o metal da ftalocianina utilizada.

2.3. Caracterização dos filmes automontados

2.3.1. Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta e do Visível (UV-Vis)

O experimento no qual foi acompanhado o crescimento dos filmes na região do ultravioleta visível foi realizado em um aparelho espectrofotômetro HITACHI U-3000. Os espectros obtidos foram os das soluções aquosas de PAH, gomas e soluções diluídas das ftalocianinas de cobre e níquel. Além disso, foram obtidos os espectros dos filmes automontados da primeira a décima bi/quadricamada com o objetivo de comparar o comportamento dos materiais em solução e na forma de

filmes ultrafinos, sendo verificado o aumento da absorção da radiação na região entre 200 e 850 nm a cada etapa de deposição.

2.3.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Experimentos de infravermelho foram conduzidos em um espectrômetro Nicolet 470 Nexus usando gás nitrogênio sobre a amostra no modo reflexão. Foram analisados filmes na sequência PAH/FtTsMe/PAH/Gomas contendo 5, 10 e 15 quadricamadas, filmes casting das gomas e das ftalocianinas. Além disso, foram preparadas as pastilhas de KBr das gomas e das ftalocianinas de cobre e de níquel.

2.3.3. Microbalança de Cristal de Quartzo

Na técnica da Microbalança de cristal de quartzo (MCQ), as variações de massa por unidade de área ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) onde se acompanhou o crescimento dos filmes, são relacionadas à variação observada na frequência de oscilação do cristal de quartzo. Esta é usada para medidas que exigem alta precisão e funciona com o uso da propriedade piezoelétrica do cristal medindo uma determinada massa por unidade de área avaliando a mudança na variação de sua ressonância oscilante como função da variação da massa colocada na superfície do eletrodo ou ressoador acústico, onde se pode então ter noções da quantidade de massas depositadas através da técnica de automontagem nos filmes formados.

A relação entre os valores descritos é fundamentada pela equação de Sauerbrey (Santos et al., 2001) onde é observada a variação de frequência em hertz dependente do produto da mudança de massa por unidade de área pelo fator de sensibilidade do cristal $56.6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}\text{cm}^{-2}$ para um cristal com corte tipo AT (especificações do equipamento) com operação a 5 MHz em temperatura ambiente, onde a estabilidade da frequência depende do corte (A) e da temperatura (T) e que tem seus níveis de funcionamento tabelados (Watanabe, 2006).



FIGURA 2.2: Microbalança de cristal de quartzo, com os cristais de quartzo e o suporte para os substratos.

O equipamento utilizado foi uma microbalança de cristal de quartzo, QCM 200 da SRS com cristal de quartzo com corte AT e frequência de ressonância fundamental de 5 MHz

2.3.4. Micro - Espectroscopia RAMAN

Medidas de espectroscopia Raman foram obtidas com espectrógrafo MicroRaman Renishaw System, com laser com comprimento de onda 632 nm (vermelho). Os espectros foram coletados com três acumulações e tempo de coleta de três segundos utilizando uma objetiva de 50x.

2.3.5. Microscopia de Força Atômica

As medidas de microscopia de força atômica, (*atomic force microscopy*), AFM representa uma ferramenta de análise de superfícies sólidas, com resoluções que podem atingir a escala nanométrica. Neste trabalho as medidas de AFM foram utilizadas na análise da morfologia e da rugosidade dos filmes fabricados, utilizando-se de um equipamento SPM Multimode – Nanoscope III, da Digital instruments. As imagens foram obtidas em uma escala de 10x10 μm em uma única região do filme.

2.3.6. Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram conduzidas em um equipamento potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30, utilizando-se uma célula de vidro, com compartimento para três eletrodos, além de entrada e saída de gás, como ilustrado na Figura 2.3.

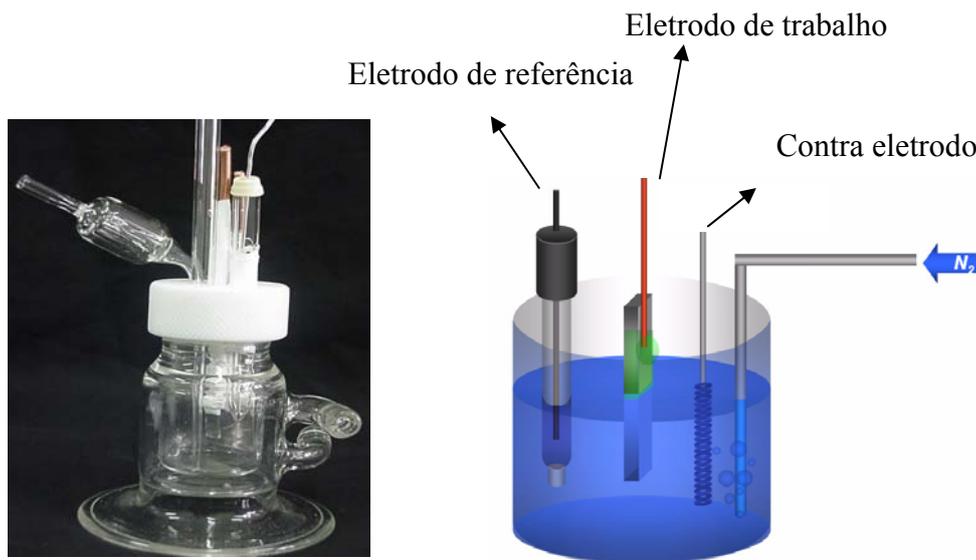


FIGURA 2.3: Célula eletroquímica de vidro com encaixe para três eletrodos e orifícios para escape de gás e borbulhador.

O contra-eletrodo utilizado para esta medida é uma placa de platina, enquanto o eletrodo saturado de calomelano (ESC) é utilizado como referência. Os filmes automontados sobre substrato de ITO com área de aproximadamente $0,4 \text{ cm}^2$ foram fabricados com 3, 5, 7 e 10 bi/quadricamadas nas duas seqüências de deposição 1 e 2, sendo estes utilizados como eletrodos de trabalho. Estas medidas foram realizadas em sala climatizadas com temperatura de aproximadamente $22 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ e em atmosfera inerte de Nitrogênio. O eletrólito suporte utilizado foi a solução aquosa de H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$, sendo então os filmes caracterizados eletroquimicamente.

Os dados obtidos em voltametria, assim como os de UV-Vis, Microbalança, Infravermelho e Raman foram analisados no software ORIGIN LAB 7.5 (licenciado para UFPI).

**Capítulo 3 – Filmes automontados contendo ftalocianina
tetrassulfonatada de níquel**

3.1. Análises espectroscópicas

3.1.1. Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis)

Medidas espectroscópicas na região do ultravioleta e do visível foram realizadas com o objetivo de observar as espécies que absorvem radiação nessa região. As ftalocianinas têm como característica visual coloração intensa que vai do verde ao azul, devido a uma banda isolada que está localizada no final do vermelho na região do visível, em aproximadamente 670 nm, chamada banda Q. As interações entre o metal central e os ligantes axiais presentes nas ftalocianinas são responsáveis pela energia da banda e relaciona também as transições dos elétrons para o nível LUMO (Rocha et al., 2004; Zampa, 2007).

A segunda região do espectro onde as ftalocianinas absorvem está compreendida entre 300 e 400 nm, resultado das vibrações referentes à banda B. A região usada para monitoramento do crescimento dos filmes foi de 350 a 850 nm, onde se observam bandas de absorção máxima entre 600 e 700 nm referentes a banda Q. Esta absorção se deve a presença das ftalocianinas, pois as gomas naturais e a PAH não possuem absorbância nesta região (Zampa, 2007; Siqueira Jr. et al, 2008).

A Figura 3.1 ilustra os espectros de absorção das soluções diluídas de ftalocianinas e das gomas. As soluções das ftalocianinas nas concentrações utilizadas para a fabricação dos filmes foram ainda diluídas a 5% para que se obtivessem seus respectivos espectros.

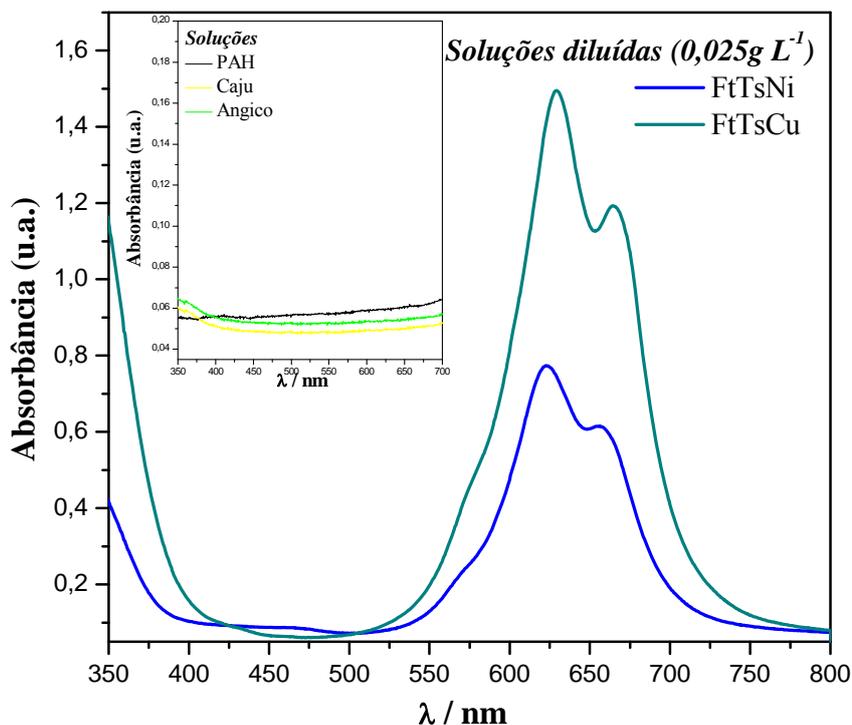


FIGURA 3.1: Espectro de absorção na região do UV-Vis das soluções empregadas para a fabricação dos filmes automontados.

Com relação à FtTsNi pode-se observar a primeira banda mais intensa em 623 nm, a qual pode estar relacionada a presença de espécies diméricas ou a formação de agregados, devido a presença de grupamentos sulfônicos (SO_3^-), que são incorporados nestas ftalocianinas. Observa-se ainda para a ftalocianina de cobre uma banda de absorção máxima em 629 nm a qual também pode estar relacionada à formação de agregados ou ainda às espécies diméricas. Estas primeiras bandas citadas são de maior intensidade e predominam sobre a segunda banda observada nestes espectros.

A segunda banda de absorção da FtTsNi está localizada em 670 nm e para a solução de ftalocianina de cobre se observa uma segunda banda em 665 nm. Esta segunda banda presente nas ftalocianinas está relacionada à presença de espécies monoméricas presentes nas mesmas.

A Figura 3.2 ilustra a formação da primeira quadricamada do filme na sequência 2 (PAH/Angico/PAH/FtTsNi) comprovando que a absorção se deve unicamente a presença de ftalocianina, já que as gomas naturais e a PAH não têm absorção nesta região, assim nota-se que o espectro da camada PAH/Angico/PAH se sobrepõe sobre o espectro da camada PAH/Angico. Com a goma do cajueiro se espera

também o mesmo comportamento em relação à formação da primeira quadricamada, já que esta não possui absorção nesta região.

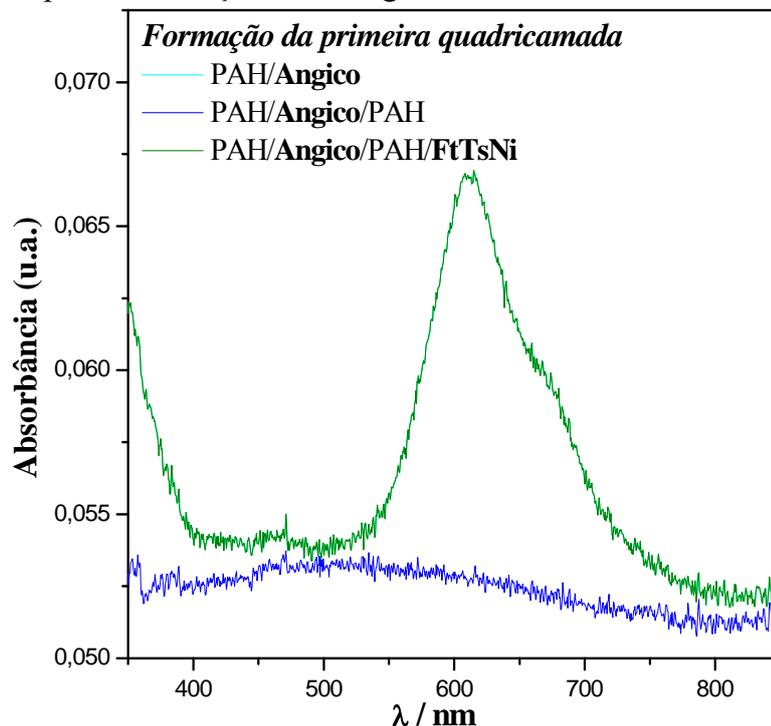


FIGURA 3.2: Espectros de absorção na região do visível para acompanhamento da formação da primeira quadricamada do filme PAH/Angico/PAH/FtTsNi.

Nos espectros de crescimento dos filmes automontados sem a presença das gomas naturais, formados em bicamadas, e com a presença das mesmas nas sequências 1 (PAH/FtTsNi/PAH/Gomas) e 2 (PAH/Gomas/PAH/FtTsNi) na forma de filmes quadricamadas se observa semelhança aos das soluções de ftalocianinas, com a banda mais intensa de absorção em 615 nm e um ombro em 670 nm, referentes às espécies diméricas ou formação de agregados e às espécies monoméricas respectivamente, como ilustrado na Figura 3.3.

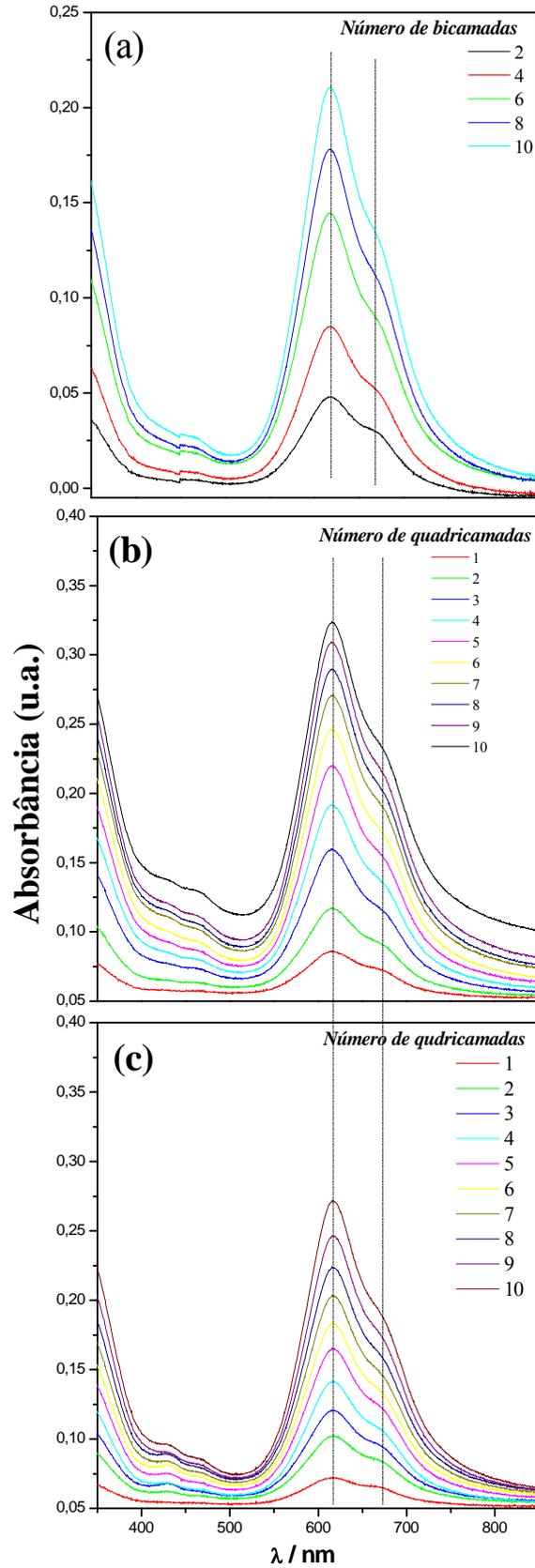


FIGURA 3.3: Espectros de absorção para os filmes formados de acordo com a seqüência 2: (a) PAH/FtTsNi; (b) PAH/Angico/PAH/FtTsNi e (c) PAH/Caju/PAH/FtTsNi.

Observa-se nos espectros dos filmes automontados com a FtTsNi que existe um deslocamento das bandas de absorção máximas para menores comprimentos de onda. As bandas presentes referentes às espécies diméricas (ou agregados) e às espécies monoméricas se deslocam para a região do azul no espectro do ultravioleta visível. A Tabela 3.1, fornece informações a respeito dos deslocamentos encontrados nos filmes automontados, quando estes são comparados às soluções diluídas, como visto na Figura 3.1.

TABELA 3.1: Comparação entre os picos de absorção da FtTsNi na solução e nos filmes automontados.

FtTsNi	1º banda (espécies diméricas ou formação de agregados) / nm	2º Pico (espécies monoméricas) / nm
Solução	623	670
Filmes	615	665

Estes deslocamentos podem estar relacionados com a conformação que as moléculas de ftalocianinas assumem quando estão na forma de filme de acordo com o empilhamento em conformação face a face nos filmes automontados. Além disso, a segunda banda de absorção se torna menos intensa quando comparada com o espectro da solução de FtTsNi, o que pode ser um indicativo das interações eletrostáticas sofridas pelas moléculas dos materiais ou a formação de agregados do tipo H, já que se tem também um deslocamento para os espectros dos filmes para o azul (Siqueira Jr. 2008). Ainda pode-se inferir que os filmes apresentam os espectros semelhantes aos das soluções de ftalocianinas podendo estar relacionados unicamente à presença da Ftalocianina de Níquel presente nos filmes (Siqueira Jr. et al., 2006; Zampa et. al., 2007).

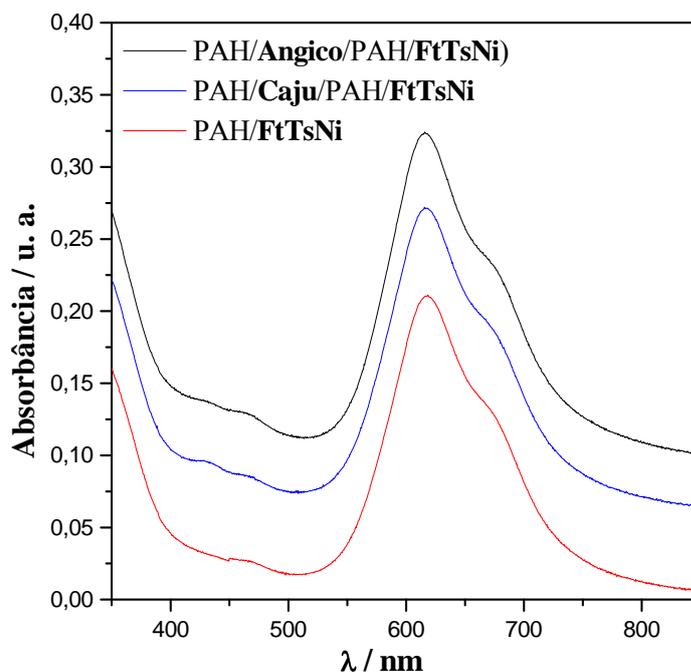


FIGURA 3.4: Espectros de comparação entre as décimas quadricamadas dos filmes na forma de bi/quadricamadas.

Para se avaliar a arquitetura de acordo com a absorvância, os filmes foram construídos mudando a ordem de deposição dos materiais de acordo com a sequência 1, ou seja, com a goma pelo lado de fora do filme. Pode-se observar então que os espectros assumem as mesmas características da sequência 2, com picos de absorção máxima em 615 nm e um pequeno ombro em 665 nm, confirmando que estão relacionados unicamente à presença da ftalocianina de níquel.

Além disso, conclui-se também que a sequência de deposição dos materiais, ou seja, a arquitetura que as moléculas assumem na forma de filme, não interfere no valor do comprimento de onda em que ocorre a absorvância máxima.

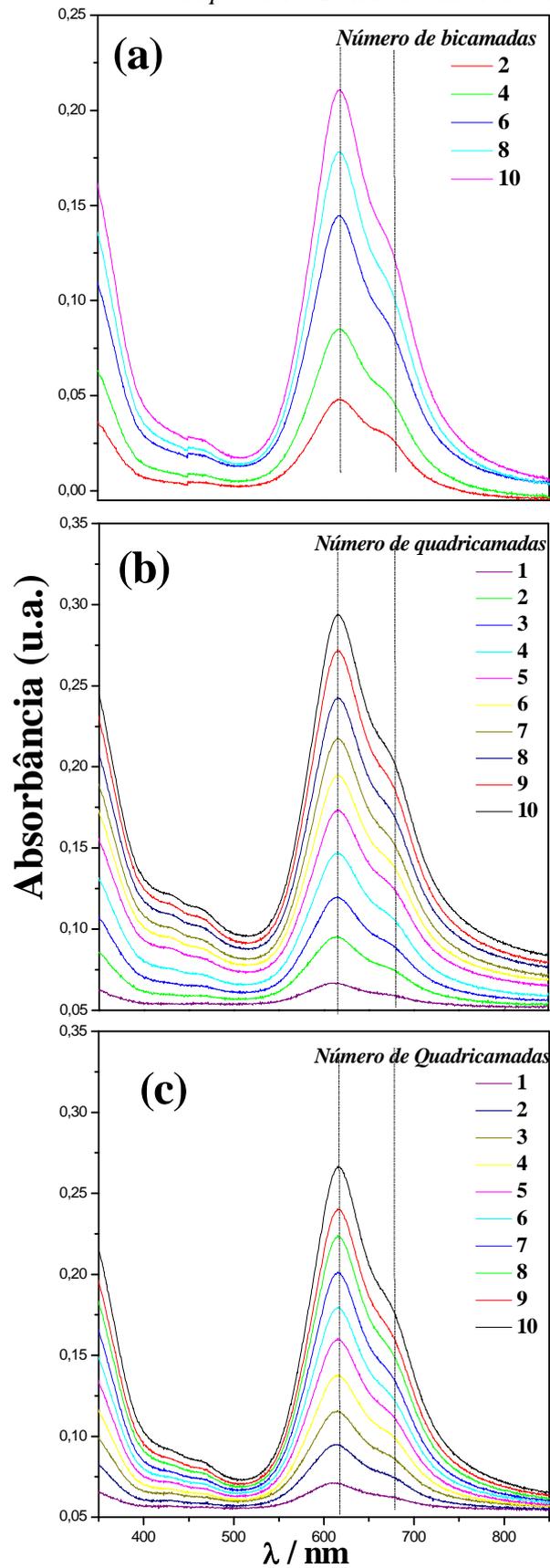


FIGURA 3.5: Espectros de absorção para os filmes formados de acordo com a seqüência 1: (a) PAH/FtTsNi; (b) PAH/FtTsNi/PAH/Angico e (c) PAH/FtTsNi/PAH/Caju.

Na Tabela 3.2 pode-se observar a comparação entre os valores dos coeficientes angulares da reta de ajuste linear dos filmes formados em bicamadas e aqueles formados em quadricamadas nas duas seqüências de deposição 1 (PAH/**FtTsNi**/PAH/**Gomas**) e 2 (PAH/**Gomas**/PAH/**FtTsNi**). De acordo com a Lei de Beer-Lambert, (capítulo 1) pode-se inferir a quantidade de material depositado nos filmes, está justificada pela equação da reta, sendo devida a proporcionalidade direta entre estas duas grandezas.

TABELA 3.2: Valores de coeficiente angular da equação da reta para os filmes automontados contendo FtTsNi e gomas naturais de acordo com a seqüência de deposição.

Filmes	Valor de b^*
PAH/ Angico /PAH/ FtTsNi	0,037 (\pm 0,003)
PAH/ FtTsNi /PAH/ Angico	0,031 (\pm 0,001)
PAH/ Caju /PAH/ FtTsNi	0,029 (\pm 0,002)
PAH/ FtTsNi /PAH/ Caju	0,028 (\pm 0,002)
PAH/ FtTsNi	0,0219 (\pm 0,0006)

*Coeficiente angular; Sendo a equação da reta: $y = a + bx$ (em 615 nm)

Pode-se inferir que, quanto maior o coeficiente angular da reta, maior a inclinação e conseqüentemente têm-se maior quantidade de material adsorvido ao substrato em cada etapa, assim, dependendo da conformação do filme se tem maior valor de absorbância. Isto pode ser devido à forma com que as moléculas se orientam quando adsorvidas ao substrato. Se sugerindo que as moléculas estão conformadas paralelamente à superfície do substrato, então o crescimento está relacionado à maior quantidade de ftalocianina, isto devido a conformação face a face adotada pelas mesmas como já visto em trabalhos com esta ftalocianina (Li et al, 1998, Zucolotto et al, 2003b). De acordo com a comparação entre as seqüências de deposição, pode-se notar que a seqüência 2, (ftalocianina na extremidade do filme), apresenta os maiores valores de absorbância, sendo uma conseqüência de que mais quantidade de material foi adsorvido ao filme e que um maior nível de interação é observado entre esses

diferentes materiais (Vogel, 1992; Passos et al., 2007). A Figura 3.6 ilustra a relação linear entre os valores de absorvância e o número de bi/quadricamadas dos filmes automontados.

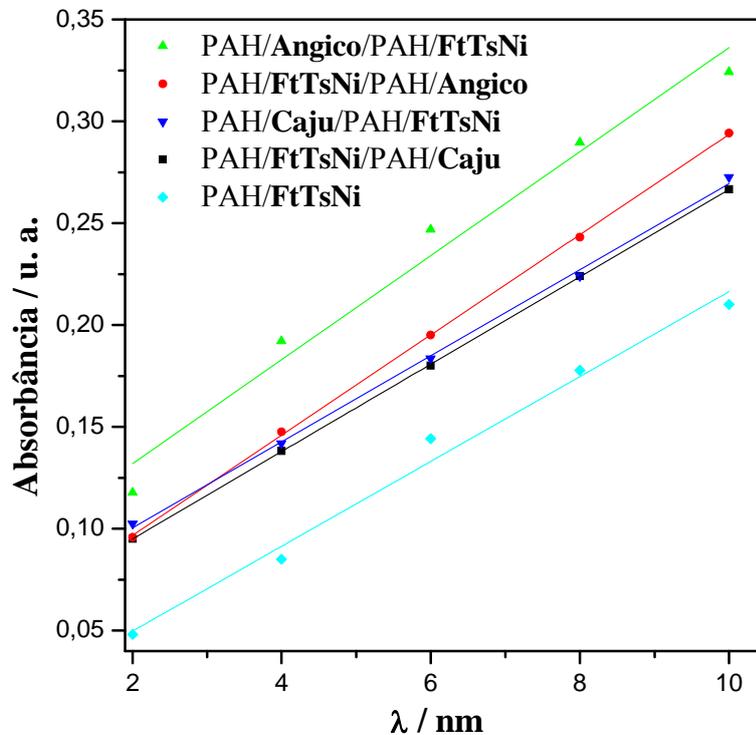


FIGURA 3.6: Relação linear entre o número de bi/quadricamadas dos filmes *versus* a absorvância máxima (615 nm), de acordo com as seqüências de deposição (1) e (2).

O fato de a absorção no UV-Vis crescer linearmente com o número de camadas depositadas sobre um substrato de vidro, implica que a mesma quantidade de FtTsNi é adsorvida ao sistema, indicando auto-regulagem do processo de formação dos filmes (Zucolotto et al., 2006a, Zampa et al., 2007). Maiores valores de absorvâncias são observados para os filmes em quadricamadas, ou seja, com a presença das gomas.

Medidas de microbalança de cristal de quartzo também foram realizadas para confirmar o processo de adsorção dos filmes, como ilustra a Figura 3.7, onde se tem a formação de filmes contendo 5 quadricamadas na seqüência 1.

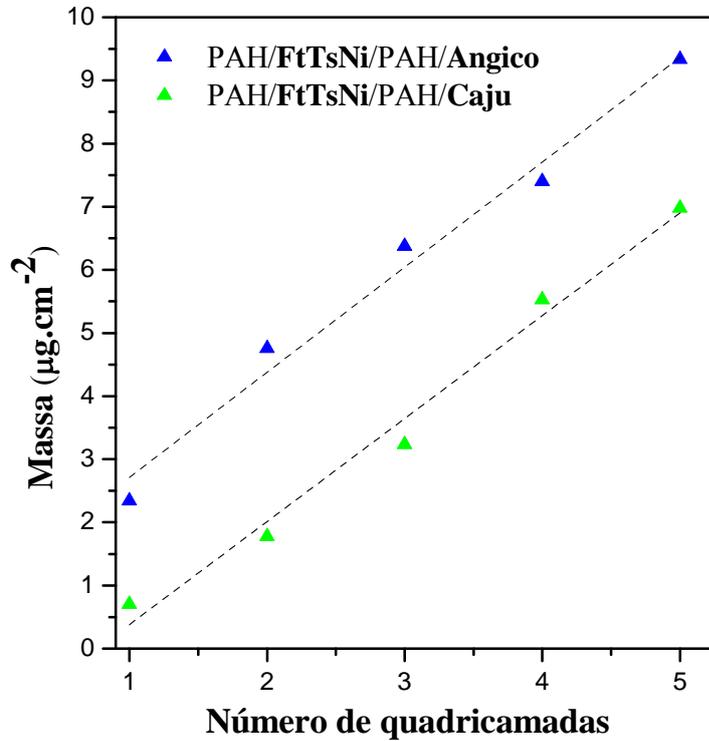


FIGURA 3.7: Relação linear entre as medidas de massa ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) entre os filmes de FtTsNi e as gomas de angico e caju.

As medidas em microbalança de cristal de quartzo são bastante sensíveis e permitem afirmar a cerca da quantidade de massa por área do substrato onde se deposita o material (no caso o cristal de quartzo). Sendo assim, através dos resultados obtidos pode-se confirmar com as medidas de MCQ que existe um aumento de massa a cada quadricamada depositada, onde se tem linearidade com dispersão de pontos ao redor da linha de ajuste, concordando com os resultados obtidos em medidas de UV-Vis. A Tabela 3.3 fornece informações a cerca dos coeficientes angulares para o sistema com a ftalocianina de níquel.

TABELA 3.3: Valores dos coeficientes angulares da equação da reta para os filmes automontados contendo FtTsCu e gomas naturais de acordo com a sequência 1.

Filmes	Valor de b^*
PAH/FtTsNi/PAH/Angico	1,967±0,012
PAH/FtTsNi/PAH/Caju	1,268±0,014

*Coeficiente angular; Sendo a equação da reta: $y = a + bx$

A presença das gomas do angico branco e do cajueiro melhora o processo de adsorção de material quando comparado com filmes sem a presença das mesmas. As interações eletrostáticas ocorrem entre os grupamentos acetil (COO^-) e sulfônico (SO_3^-) presentes nas gomas e nas ftalocianinas respectivamente e o grupamento da PAH positivo (NH_3^+). A contribuição da goma pode ser devida a interpenetração das cadeias depositadas, através de terminações não ligadas que se projetam para fora do filme e podem fazer contato com segmentos que se seguem (Zampa, 2007; Zucolotto 2006a e Zampa et al., 2007).

3.1.2. Espectroscopia Vibracional de infravermelho

As caracterizações espectroscópicas vibracionais na região do infravermelho dos filmes nanoestruturados de ftalocianina de níquel e gomas naturais de caju e angico foram realizadas por FTIR no modo reflexão, com o objetivo de encontrar interações específicas entre esses materiais. Como descrito no capítulo 2, os filmes automontados continham 5, 10 e 15 quadricamadas depositados em substrato de silício, além de pastilhas de KBr para os materiais puros e filmes casting das soluções de gomas. A Figura 3.8 ilustra em seqüência os espectros de FTIR para o sistema de PAH/FtTsNi/PAH/Gomas.

Os espectros para os filmes automontados apresentaram deslocamento da banda em 1033 cm^{-1} do espectro de FtTsNi em pastilha de KBr para 1025 cm^{-1} . A banda em 1033 cm^{-1} é atribuída ao estiramento dos grupos sulfônicos (SO_3^-) das ftalocianinas tetrassulfonadas (Zucolotto et al., 2006a).

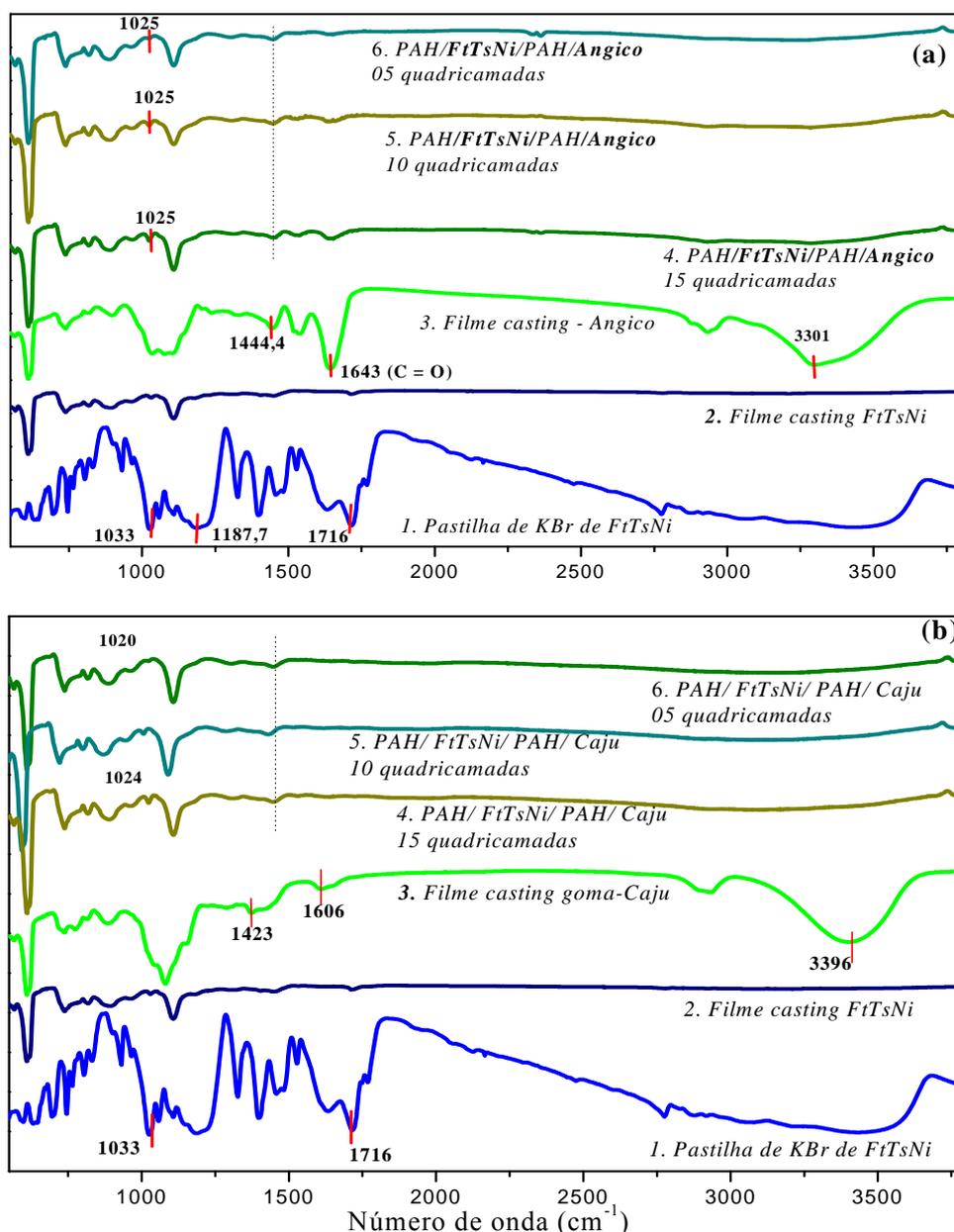


FIGURA 3.8: Espectros de FTIR para os sistemas de (a) PAH/FtTsNi/PAH/Angico e (b) PAH/FtTsNi/PAH/Caju contendo filmes casting das gomas, pastilha de KBr e filmes automontados com 5, 10 e 15 quadricamadas medidos no modo reflexão.

O deslocamento citado anteriormente pode estar atribuído a interações iônicas entre os grupos sulfônicos (SO_3^-) da FtTsNi com grupos protonados amina da PAH (NH_3^+) que atuam como força de ligação entre as mesmas, ocorrendo a diminuição da energia pois os grupos sulfônicos têm liberdade restringida pelas interações eletrostáticas, resultados já obtidos em estudos que continham medidas de FTIR para filmes automontados contendo PANI/CuTsPc (Zucolotto et al., 2006a) e PAH/FeTsPc (Zucolotto et al. 2003b; Jesus, 2009) dando ideia de que esta interação

está associada a arquitetura nanoestruturada do filme automontado, devido ao contato entre os materiais.

Outras bandas referentes também ao estiramento SO_3^- aparecem na região entre 1050 e 1070 cm^{-1} dos espectros, porém para os filmes automontados pouco se nota o deslocamento em relação à ftalocianina pura, isso pode ocorrer devido ao valor de pH se encontrar em aproximadamente 5,8 oferecendo poucos grupos NH_3^+ oriundos da PAH para que ocorra interação entre os materiais, já que este polímero atua na construção das camadas do filme.

As bandas entre 700 e 750 cm^{-1} e em 1106 e 1150 cm^{-1} , atribuídos à deformação angular C–H fora do plano e no plano da ftalocianina, respectivamente. Pode-se observar que as bandas entre 1059 e 1065 cm^{-1} e em 1191 cm^{-1} também se atribui ao estiramento da ftalocianina, porém esta segunda banda não é observada nos filmes automontados, dando ideia de que no filme, as moléculas estão arranjadas no plano.

As bandas encontradas em 1444 e 1643 cm^{-1} na goma de angico são atribuídas a deformação angular C – H e ao estiramento C = O do grupamento carboxílico da goma, com deslocamentos nos filmes para 1448 e 1649 cm^{-1} respectivamente, devido a efeitos de conjugação, fator que evidencia a adsorção deste material nos filmes, já que comparando os mesmos, observa-se aumento na intensidade destes picos à medida que se aumenta o número de quadricamadas, fator que pode indicar a interpenetração desses materiais nos filmes (Zucolotto et al., 2003b).

A Tabela 3.4 apresenta as atribuições das principais bandas encontradas nos espectros de infravermelho do sistema contendo FtTsNi e gomas naturais.

TABELA 3.4: Atribuição das principais bandas (cm^{-1}) para os espectros de FTIR do sistema FtTsNi da Figura 3.8.

Atribuição	FtTsNi (filme Casting)*	Angico	Caju	FtTsNi (pastilha de KBr)*	Filmes PAH/FtTsNi/ PAH/Angico	Filmes PAH/FtTsNi/ PAH/Caju
Vibração do macrociclo	609 804	609		804 832	609 817	815,7
Deformação Angular C – H				704		
Deformação Angular C – H fora do plano	740	731		744	738,6	738,6
Ni – Ft				931		
Respiração do anel Ft	962			965	964	962
Estiramento SO_3	1033			1025	1025	1024
Deformação angular C – H	1106,9			1108,6	1106,9	1108,8
SO_3				1187,7		
Estiramento pirrol	1300			1326,6	1307,5	
Estiramento isoindol	1403,9			1396	1398	
Deformação angular C – H		1444	1423		1448	1446
Estiramento isoindol				1457		
C = C, C = N						
Estiramento pirrol				1531	1533	
Estiramento benzeno				1636		
Estiramento C = O		1643	1606		1649	
Estiramento C – H		2935	2933			
Estiramento O – H		3301	3396			

*(Siqueira Jr., 2006; Zucolotto et al., 2003a; Zucolotto, 2003b)

Para a goma do cajueiro também se observaram as bandas características deste polissacarídeo natural como aquelas encontradas em 2933 e 3396 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos C – H e O – H respectivamente, porém nota-se que a banda encontrada para a goma em 1423 cm^{-1} atribuída a deformação C – H e em 1606 cm^{-1} referente ao estiramento C = O do grupo carboxílico aparecem com pouca ou nenhuma intensidade nos filmes. Esse fator pode ser devido a menor quantidade de grupos carboxílicos presentes na goma do cajueiro implicando em menor quantidade de material adsorvido ao sistema (Zucolotto et al., 2003b), afirmação essa que também foi constatada nas medidas de UV-Vis e microbalança de cristal de quartzo.

3.1.3. Micro - Espectroscopia Raman

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman utilizando-se de filmes automontados em substrato de ITO contendo 10 quadricamadas, sendo estes confeccionados nas duas sequências, 1 e 2 usando-se o laser de 632 nm (vermelho).

Inicialmente foram obtidos os espectros nas amostras de ftalocianina de Níquel e nas gomas puras em pó. Para a goma nenhuma banda foi observada em quanto que para a ftalocianina de níquel pura e nos filmes em 10 quadricamadas os espectros estão apresentados.

A Figura 3.9 ilustra o sistema com filmes contendo FtTsNi e gomas naturais (caju e angico) contendo 10 quadricamadas, além da FtTsNi em pó.

As bandas em 753, 1335 e 1554 cm^{-1} características do acoplamento planar da ftalocianina de níquel sobre o substrato podem ser identificadas com facilidade no espectro (espectro 1a da Figura 3.9). Entretanto, para os espectros obtidos na presença das gomas (espectro 2a e 3a da Figura 3.9) essas bandas apresentam-se reduzidas em intensidade e com pequenos deslocamentos indicando a interação entre as gomas e a ftalocianina. Essa menor intensidade pode estar relacionada a menor quantidade de material, já que a concentração da ftalocianina ($0,5 \text{ gL}^{-1}$) é muito pequena comparada ao mesmo material puro na forma de pó. A interação mostra-se mais intensa para goma de angico provavelmente por ser uma goma com maior teor de ácido em sua composição. A Figura 3.9 é apresentada em duas seqüências (a) e (b).

(a)

1- FtTsNi pó

2- PAH/FtTsNi/PAH/Angico

3- PAH/Angico/PAH/FtTsNi

(b)

1- FtTsNi pó

2- PAH/FtTsNi/PAH/Caju

3- PAH/Caju/PAH/FtTsNi

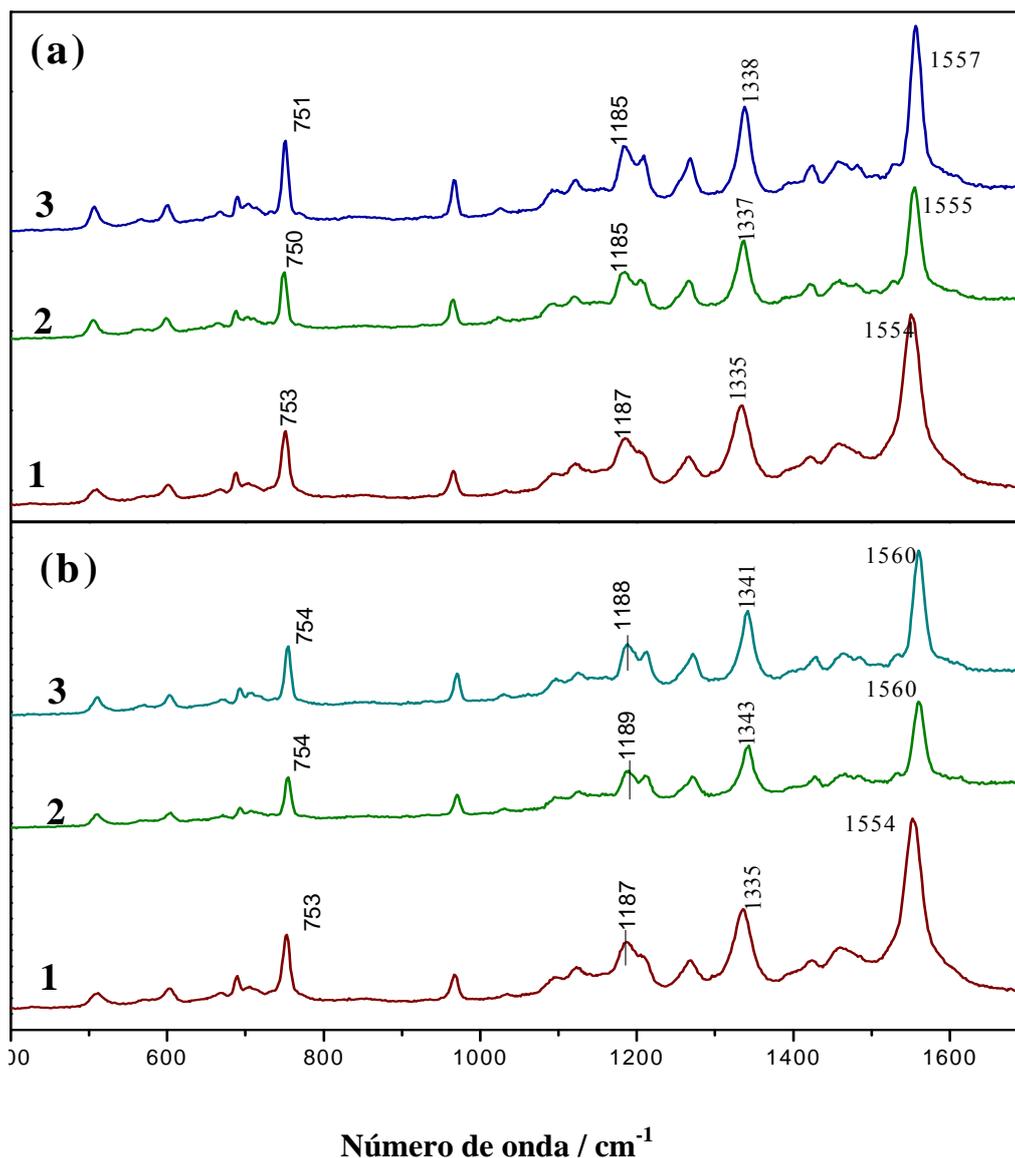


FIGURA 3.9: Espectros Raman para ftalocianina de Ni e o sistema FtTsNi/Gomas nas seqüências 1 e 2 com filmes contendo 10 quadricamadas.

A interação eletrostática que se observa nos espectros de infravermelho entre os grupos NH_3^+ da PAH, SO_3^- da ftalocianina e COO^- das gomas nos filmes automontados, não estão nos espectros Raman, no entanto pode se observar os sinais de estiramento do grupo SO_3 tanto na ftalocianina pura (pó) que aparece em 1123 cm^{-1} e com pequenos valores de deslocamentos nos filmes automontados. Esta se desloca para menores freqüências na segunda seqüência de deposição quando o filme é com a goma do caju, porém com a goma do angico, quando se tem a seqüência 1, o deslocamento é para menor valor.

A Tabela 3.5 relaciona as atribuições dos sinais referentes aos espectros Raman dos sistemas com FtTsNi.

TABELA 3.5: Atribuições dos sinais referentes aos espectros Raman dos sistemas com FtTsNi.

Atribuição	FtTsNi (pó)	PAH/FtTsNi/ PAH/Angico	PAH/Angico/ PAH/FtTsNi	PAH/FtTsNi/ PAH/Caju	PAH/Caju/ PAH/FtTsNi
<i>Vibração do macrociclo</i>	511	505	506	509	509
<i>Vibração do macrociclo</i>	603	601	598	602	602
<i>Vibração do macrociclo</i>	688	688	689	692	692
<i>Respiração do anel benzeno</i>	753	750	751	754	754
<i>Deformação angular C-H</i>	967	965	966	969	969
<i>Deformação angular C-H</i>	1036	1022	1027	1030	1030
	1094	1090	1092	1095	1095
<i>Estiramento SO₃</i>	1123	1120	1123	1124	1126
	1187	1185	1185	1189	1188
<i>Estiramento pirrol</i>	1269	1267	1269	1270	1272
<i>Estiramento pirrol</i>	1335	1337	1338	1341	1343
<i>Estiramento isoindol</i>	1392	1392	1392	1392	1392
<i>Estiramento pirrol C=C C=N</i>	1554	1557	1555	1560	1560

*(Zucolotto et al., 2003; Zucoloto, 2003b)

A intensidade das bandas de absorção nos espectros Raman para ftalocianinas depende do metal central (Berríos et al., 2008; Mattiolit et al., 1994). Com o laser utilizado (632 nm) para estas medidas se observa nitidez apenas para os estiramentos atribuídos respiração do anel benzeno em 753 cm⁻¹, aos intensos sinais em 1335 cm⁻¹ e em 1555 cm⁻¹ atribuídos ao estiramento pirrol presente na ftalocianina, os quais também são observados nos filmes automontados, nas duas sequências de deposição, com pequenos deslocamentos e com intensidades relativamente menores.

Observam-se ainda, estes deslocamentos para maiores valores de frequências, porém com menores intensidades dos sinais para a sequência 1. Isto pode estar relacionado com o arranjo das moléculas das gomas e das ftalocianinas e como

estas interagem na superfície do substrato (Siqueira Jr. 2006a; Siqueira Jr. et al, 2008), afirmação esta que está de acordo também com os resultados obtidos na espectroscopia na região do ultravioleta visível para os sistemas.

3.2. Caracterização eletroquímica

3.2.1. Voltametria Cíclica

As caracterizações eletroquímicas foram obtidas através de voltametria cíclica, a qual é uma das mais utilizadas nos processos de transferência de carga ocorrendo por meio de uma interface eletrodo solução. Esta, por sua vez, tem a vantagem de fornecer localização rápida dos potenciais redox de espécies que possuam atividade eletroquímica avaliando assim o processo redox.

A voltametria cíclica se baseia em um potencial que é aplicado no eletrodo de trabalho onde o mesmo varia linearmente com o tempo, gerando uma onda triangular. Assim, reações de oxidação e redução acontecem para as espécies eletroativas contidas em solução ou adsorvidas na superfície de eletrodos modificados. O potencial aplicado gera uma corrente no sistema, a qual é medida pelo potenciostato fornecendo um gráfico de corrente *versus* potencial, gerando assim o voltamograma cíclico (Bard & Faulkner, 2000; Brett e Brett, 1996; Osmanbas et al., 2008).

Tendo em vista as medidas anteriores e a confirmação de se poderem construir filmes automontados com ftalocianina de níquel, PAH e gomas naturais, estudos eletroquímicos foram conduzidos com o objetivo de se identificar propriedades físico-químicas destes materiais. Os filmes utilizados foram construídos como descrito na literatura sobre substrato de ITO, sendo esses eletrodos modificados através de compostos previamente adsorvidos com atividade eletroquímica devido à presença de espécies eletroativas que podem ser aceptoras ou doadoras de elétrons. Essas espécies são utilizadas então, para pré-concentrar um analito na superfície do eletrodo, o qual pode operar como um sensor seletivo e mais sensível, onde a qualidade desse eletrodo dependerá do tipo e da estabilidade eletroquímica do material

modificador, além da reversibilidade do processo redox (Bard & Faulkner, 2000; Brett e Brett, 1996; Osmanbas et al., 2008).

3.2.2. Estudo da atividade eletroquímica do substrato

A atividade eletroquímica do substrato foi avaliada no intervalo de potencial de interesse (de 0,1 a 1 V) para posterior estudo dos filmes, sendo comprovado que a superfície do substrato utilizado (ITO) não poderia influenciar nas medidas, sendo então que qualquer atividade eletroquímica a ser registrada, está associada à presença do material adsorvido no filme.

O eletrólito de suporte utilizado para tais medidas foi H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , pois de acordo com ZAMPA et al. (2007), o íon monovalente HSO_4^- exibe sua carga próxima à superfície, aumentando assim o campo elétrico e intensificando a força de atração exercida sobre as moléculas de água do solvente. Além disso, a menor mobilidade do íon HSO_4^- e o impedimento estérico faz com que os sítios ativos da estrutura do filme sejam preservados exibindo processos redox bem definidos.

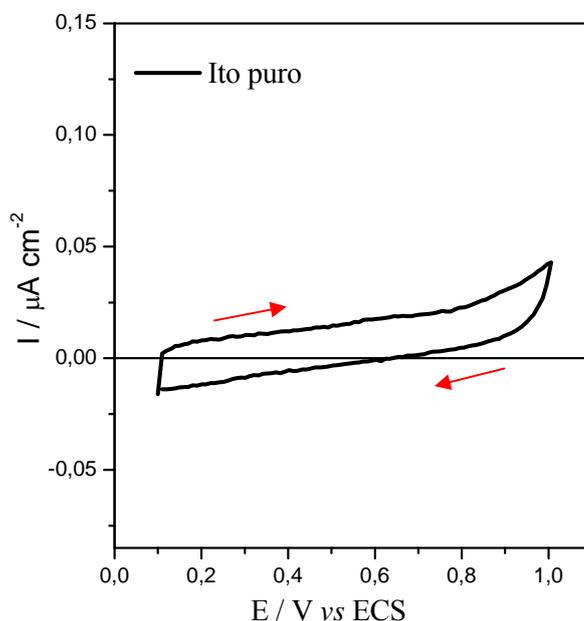


FIGURA 3.10: Voltamograma cíclico para o substrato ITO puro, em H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} a 50 mV s^{-1} .

As ftalocianinas possuem atividade redox bem definida, isso se deve principalmente aos grupos com nitrogênios no anel do macrociclo, devido aos elétrons

livres que podem coordenar com o metal central e os grupos doadores de elétrons do solvente. Além disso, as moléculas de ftalocianinas apresentam um sistema aromático de 18 elétrons π , que no estado de oxidação comum possui duas cargas negativas em *Ft* (-2), fator que também possibilita reações de oxidação e redução (Leznoff & Lever, 1989; Siqueira Jr. et al., 2006b). Como ilustrado na Figura 3.11, as gomas naturais e a PAH não possuem atividade eletroquímica, porém a interação destes materiais com as ftalocianinas na forma de filmes ultrafinos possibilita o surgimento de novas propriedades.

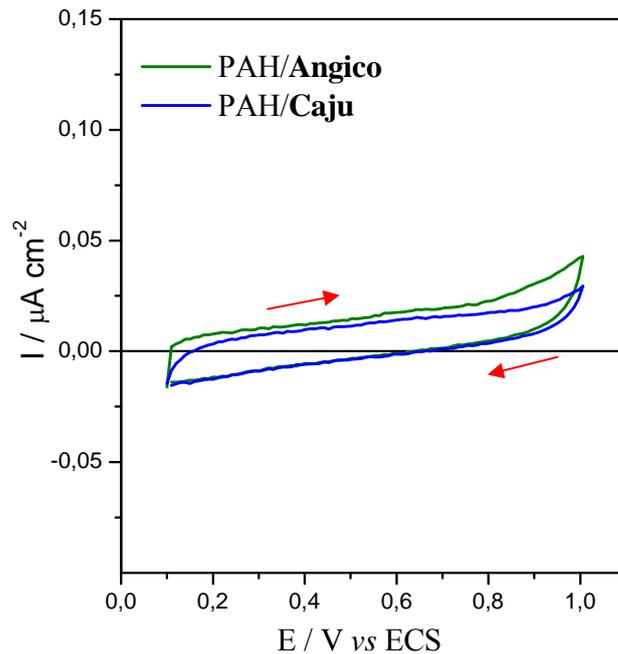


FIGURA 3.11: Voltamogramas cíclicos para os filmes PAH/Angico e PAH/Caju (05 bicamadas), depositados sobre substrato de ITO puro, em H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} .

3.2.3. Variação do número de quadricamadas do filme

Para que se entenda a ocorrência de reações eletroquímicas em um sistema, é necessário que se estude a quantidade de material adsorvida no mesmo, sendo assim, o número de quadricamadas usadas para a construção dos filmes ultrafinos foi investigada. A quantidade de material adsorvida e a estrutura porosa dos filmes são fatores que influenciam na atividade eletroquímica dos eletrodos quimicamente modificados. A reação eletroquímica conta com sítios eletroativos acessíveis oriundos do eletrólito de suporte através da sua permeabilidade no interior dos poros da estrutura, assim, com o aumento de camadas depositadas sobre o substrato, cresce o número de sítios acessíveis às reações redox e, portanto, maior é a resposta de corrente exibida pelo sistema.

A Figura 3.12 exhibe os voltamogramas cíclicos para o sistema PAH/**FtTsNi**/PAH/**Angico** contendo 3, 5, 7 e 10 quadricamadas e evidenciando a dependência entre o mecanismo de transferência de carga e o número de quadricamadas.

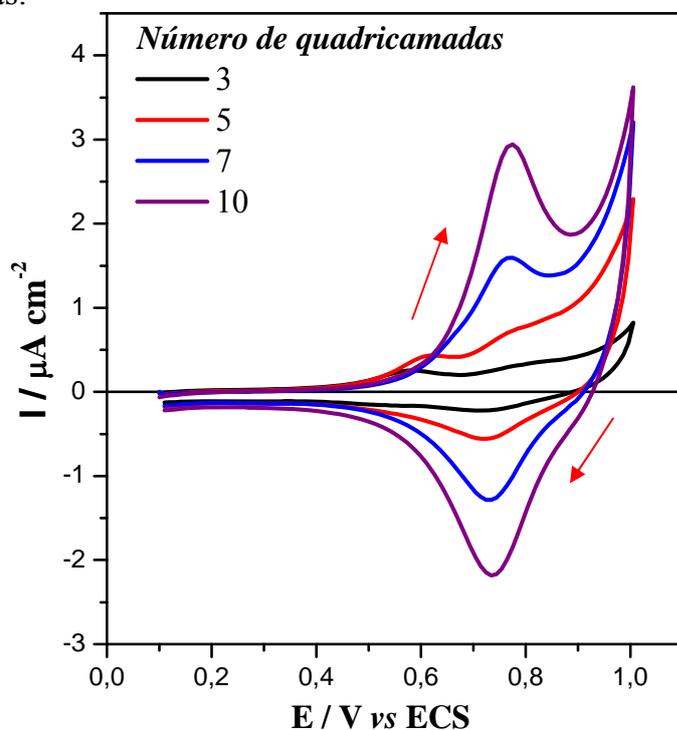


FIGURA 3.12: Voltamogramas cíclicos em função da variação do número de quadricamadas para o filme PAH/**FtTsNi**/PAH/**Angico** em H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} .

Através destes resultados pode-se observar que o perfil eletroquímico varia para filmes com maior número de quadricamadas e quanto mais camadas depositadas, maior a resposta de corrente do sistema, isto ocorre devido ao maior número de sítios ativos disponíveis. O filme com 3 quadricamadas exibe os dois picos de oxidação, o primeiro que se refere ao centro metálico e o segundo ao macrociclo presente na molécula de ftalocianina, porém, este filme apresenta corrente de resposta do sistema, relativamente menor que a do filme com 5 quadricamadas. Tem-se assim, a oxidação do centro metálico dificultada para os filmes de 7 e 10 quadricamadas. Isso se deve a mobilidade dos íons que entram e saem da estrutura do filme e com o aumento do material adsorvido, o acesso das espécies químicas do eletrólito de suporte aos sítios ativos do sistema fica dificultada, não ocorrendo então transferência de carga.

Sendo assim, o filme contendo 5 quadricamadas se apresentou com melhor resposta eletroquímica em relação aos outros sistemas estudados com a goma do angico branco, porém, para a goma do cajueiro o filme contendo 10 quadricamadas se mostrou com melhores níveis de corrente e com os dois picos de oxidação bem definidos tanto para a atividade do centro metálico quanto do anel macrocíclico, como ilustrado na Figura 3.13.

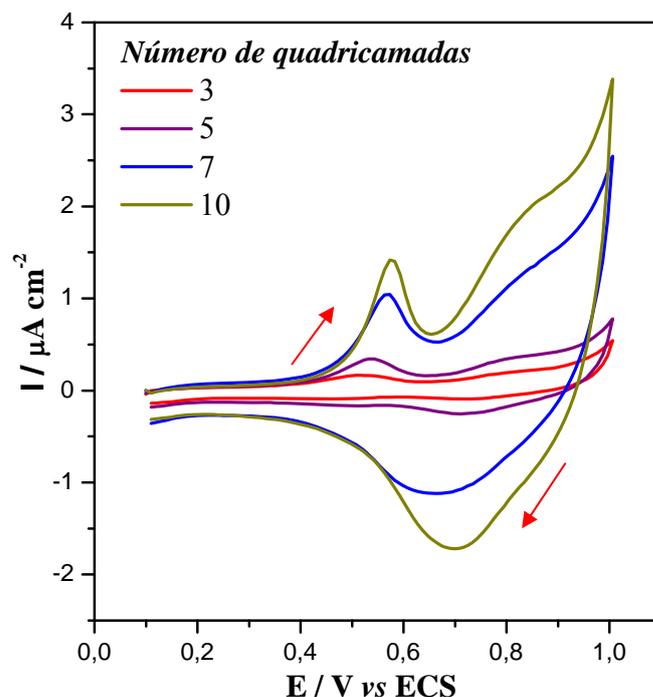


FIGURA 3.13: Voltamogramas cíclicos em função da variação do número de quadricamadas para o filme PAH/**FtTsNi**/PAH/**Caju** em H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} .

Os melhores níveis de corrente para o filme PAH/**FtTsNi**/PAH/**Caju** contendo 10 quadricamadas pode ser atribuído ao fato de que a goma do cajueiro contem menores quantidades de grupos carboxílicos presentes nesse material, fazendo com que menores quantidades sejam adsorvidas ao filme, afirmação essa comprovada também pelas medidas de espectroscopias e microbalança de cristal de quartzo. Porém os demais ensaios voltamétricos foram conduzidos com filmes contendo 5 quadricamadas, assim como para os filmes no sistema com goma do angico.

No entanto, nos voltamogramas dos filmes na forma de quadricamadas com a goma do caju, não se observa o processo de perda do pico de oxidação do centro metálico como no sistema com a goma de angico. O processo redox permanece para os filmes com 7 e 10 quadricamadas. Isso pode ser devido a goma de caju não bloquear os sítios ativos presentes no sistema devido a sua pouca quantidade de grupos acetil necessários para a formação do filme, implicando assim apenas no aumento de corrente. Para os filmes contendo bicamadas (PAH/**FtTsNi**) espera-se comportamento semelhante, já que este apresenta os processos redox característicos da FtTsNi.

3.2.4. Caracterização dos processos redox

Os filmes contendo apenas a PAH e as gomas de angico e caju não possuem espécies eletroativas e conseqüentemente não apresentarem resposta no intervalo de potencial estudado. Sendo assim, a presença das gomas nos filmes em quadricamadas fica evidenciada devido ao aumento do nível de corrente no segundo processo redox, quando comparada ao filme contendo bicamadas PAH/FtTsNi, como se pode observar na Figura 3.14 a seguir.

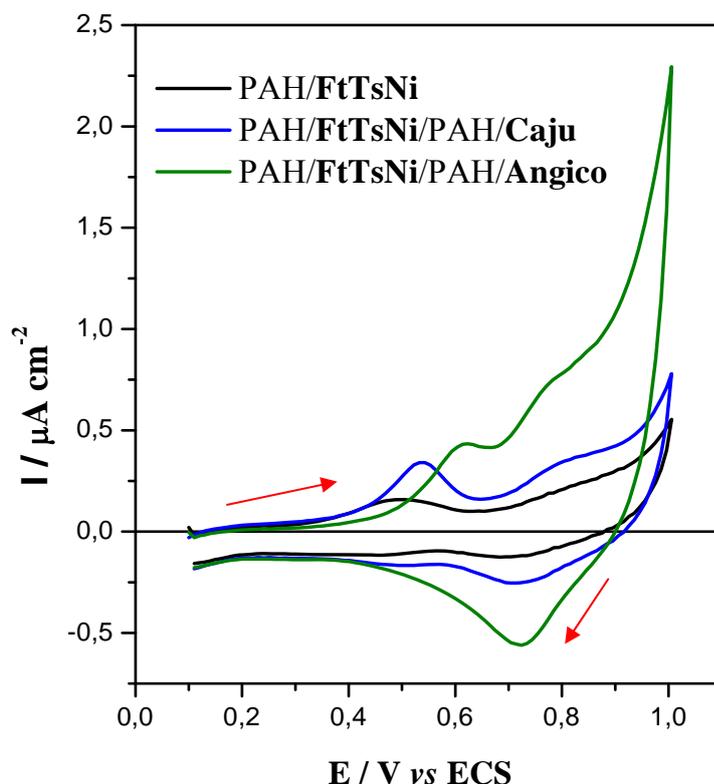


FIGURA 3.14: Comparação entre a atividade eletroquímica dos filmes de acordo com a seqüência 1: PAH/FtTsNi, PAH/FtTsNi/PAH/Angico e PAH/FtTsNi/PAH/Caju (05 bi/quadricamadas). H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹.

Para os filmes formados na seqüência 1 no sistema contendo goma de angico branco, foram identificados dois processos de oxidação, sendo o primeiro relativo ao centro metálico [Ni(II)/Ni(III)], por volta de 0,61V, e o segundo devido ao macrociclo Ft [Ni(II)TsFt⁴⁺/Ni(II)TsFt⁶⁺] em 0,79V, com correspondente pico de redução em 0,72V (Zampa et al., 2007; Siqueira Jr. et al., 2006). Os filmes com a goma do angico apresentam potencial de oxidação do centro metálico (E_{pa1}) deslocado

para potenciais mais positivos quando comparado com o filme de PAH/**FtTsNi** sugerindo que existem grupos doadores de elétrons presentes na goma e os grupos carboxílicos da mesma podem reduzir a carga do anel da ftalocianina exigindo maior energia para a ocorrência da reação. Contudo, o potencial de oxidação do anel macrociclo sofre deslocamento para valores menos positivos, podendo ser devido ao processo ser facilitado no sistema em que a goma do angico está presente, além disso, a corrente gerada no sistema é visivelmente maior do que a corrente do filme contendo apenas bicamadas (Zampa 2007; Zampa et al., 2007).

Para o filme PAH/**FtTsNi**/PAH/**Caju**, o voltamograma se assemelha ao do filme em bicamada (sem a presença de goma) sendo que o primeiro pico, referente ao centro metálico, se encontra com menor energia em 0,53 V e o segundo pico referente ao macrociclo está evidenciado em 0,77 V e pico de redução correspondente em 0,72V, sendo necessária menor energia para oxidação das espécies eletroativas presentes no sistema com essa goma.

A Tabela 3.4 fornece informações a respeito dos potenciais dos picos anódicos e as respectivas respostas de corrente destes sistemas.

TABELA 3.6: Potenciais de picos anódicos (E_{pa1} e E_{pa2}) e respostas de corrente para os filmes (seqüência 1), contendo 05 bi/quadricamadas.

Filmes	E_{pa1} (V)	I_{pa1} (μ A)	E_{pa2} (V)	I_{pa2} (μ A)
PAH/ FtTsNi	0,48	0,16	0,85	0,18
PAH/ FtTsNi /PAH/ Angico	0,61	0,43	0,79	0,77
PAH/ FtTsNi /PAH/ Caju	0,53	0,34	0,77	0,35

A redução do centro metálico pode ser devida a introdução de elétrons cedidos pelas cadeias polissacarídicas das gomas e também das macromoléculas de FtTsNi e não através da solução eletrolítica, já que o pico de redução correspondente não é observado (Zampa et al., 2007; Siqueira Jr. et al., 2006). Além disso, os menores níveis de energia e corrente gerada para o sistema com a goma do caju pode estar relacionado a essas poucas unidades polissacarídicas oriundas da goma do cajueiro.

A Figura 3.15 ilustra os perfis eletroquímicos dos filmes formados na sequência 2 (PAH/**Gomas**/PAH/**FtTsNi**) e se observa que para o filme formado com a goma de caju ocorre uma diminuição do nível de corrente nos processos redox.

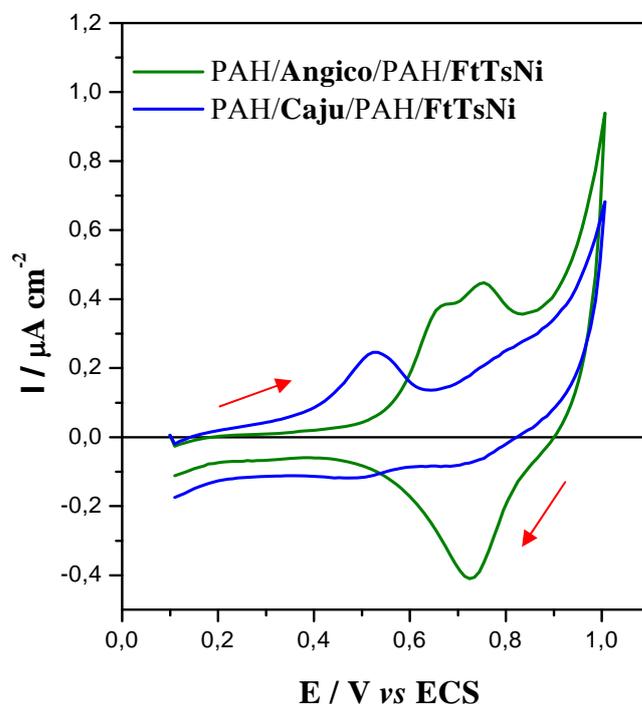


FIGURA 3.15: Comparação entre a atividade eletroquímica dos filmes de acordo com a sequência 2 (PAH/**Goma**/PAH/**FtTsNi**) contendo 5 quadricamadas H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} .

Para a goma do angico pode-se observar também que o nível de corrente diminui comparado a sequência 1, onde a goma estar na extremidade do filme, além disso, esta goma apresenta os dois processos semelhantes ao do filme formado na sequência PAH/**FtTsNi**/PAH/**Angico** em relação aos potenciais de oxidação e nível de corrente, sendo possível concluir que a sequência de deposição de materiais é um parâmetro importante a ser controlado.

A Tabela 3.5 relaciona os valores de picos de corrente e potenciais dos filmes construídos na sequência 2.

TABELA 3.7: Potenciais de picos anódicos (E_{pa1} e E_{pa2}) e respostas de corrente para os filmes (seqüência 2), contendo 05 bi/quadricamadas.

Filmes	E_{pa1} (V)	I_{pa1} (μ A)	E_{pa2} (V)	I_{pa2} (μ A)
PAH/FtTsNi	0,48	0,16	0,85	0,18
PAH/Angico/PAH/FtTsNi	0,66	0,38	0,75	0,44
PAH/Caju/PAH/FtTsNi	0,52	0,24	0,77	0,22

Para que se entendam os mecanismos que governam os processos redox é necessário que se estude o comportamento da atividade eletroquímica, e uma das ferramentas necessárias para tal entendimento é o conceito de reversibilidade eletroquímica. Sendo assim, os requisitos para se ter um sistema reversível em sistemas em solução são (Brett et al., 1996; Bard & Faulkner, 2000):

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

Foram realizados voltamogramas cíclicos para os filmes formados contendo 05 bi/quadricamadas na seqüência 1, variando-se a velocidade de varredura entre 10 e 150 mVs^{-1} , como ilustra a Figura 3.16.

Os sistemas estudados neste trabalho se tratam de materiais com sítios ativos imobilizados na superfície do eletrodo, o qual também possui sítios ativos, sendo assim, a reversibilidade do sistema é contatada, porém não obedece a todos os critérios de reversibilidade citados anteriormente. A corrente de pico anódica se mostrou proporcional a velocidade de varredura ($I_p \sim v$), porém não se observa concordância com todos os critérios. Os valores dos potenciais de pico anódico e catódico possuem pequenos deslocamentos para regiões mais positivas, além disso, os

valores de ΔE (Equação 3.1) estão relacionadas a monocamadas compactas de material eletroativo adsorvidas na superfície do substrato, no caso dos filmes estudados neste trabalho, existe uma estrutura complexa composta de uma rede de poros por onde transitam os íons oriundos da solução eletrolítica.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde, E é o potencial lido, E^0 o potencial padrão de eletrodo da célula, R a constante universal dos gases, T a temperatura na escala absoluta, n o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday, $[O]$ a concentração das espécies químicas oxidadas e $[R]$ a concentração das espécies reduzidas (Ticianelli & Gonzalez, 2005).

Assim, apesar dos valores da diferença entre os picos anódicos e catódicos dos filmes estudados terem sido diferentes daqueles obtidos pela equação de Nernst, os filmes são considerados reversíveis (Lever & Leznoff, 1989; Crespilho et al., 2006b; Zampa et al., 2007), pois os filmes se tratam de materiais imobilizados na superfície de um substrato, fazendo com que ocorra o transporte de carga através do salto de elétrons.

Outro ponto importante a ser discutido é no que se refere ao sistema de transferência de carga que se dá através do mecanismo chamado *eletron hopping*, onde no *inset* da Figura 3.16 se observa a corrente aumentando linearmente com o aumento da velocidade, indicando que a transferência de carga acontece na superfície do eletrodo demonstrando a imobilização das espécies na superfície do substrato sob a influência de um potencial químico (Crespilho et al., 2006b; Siqueira Jr., 2006).

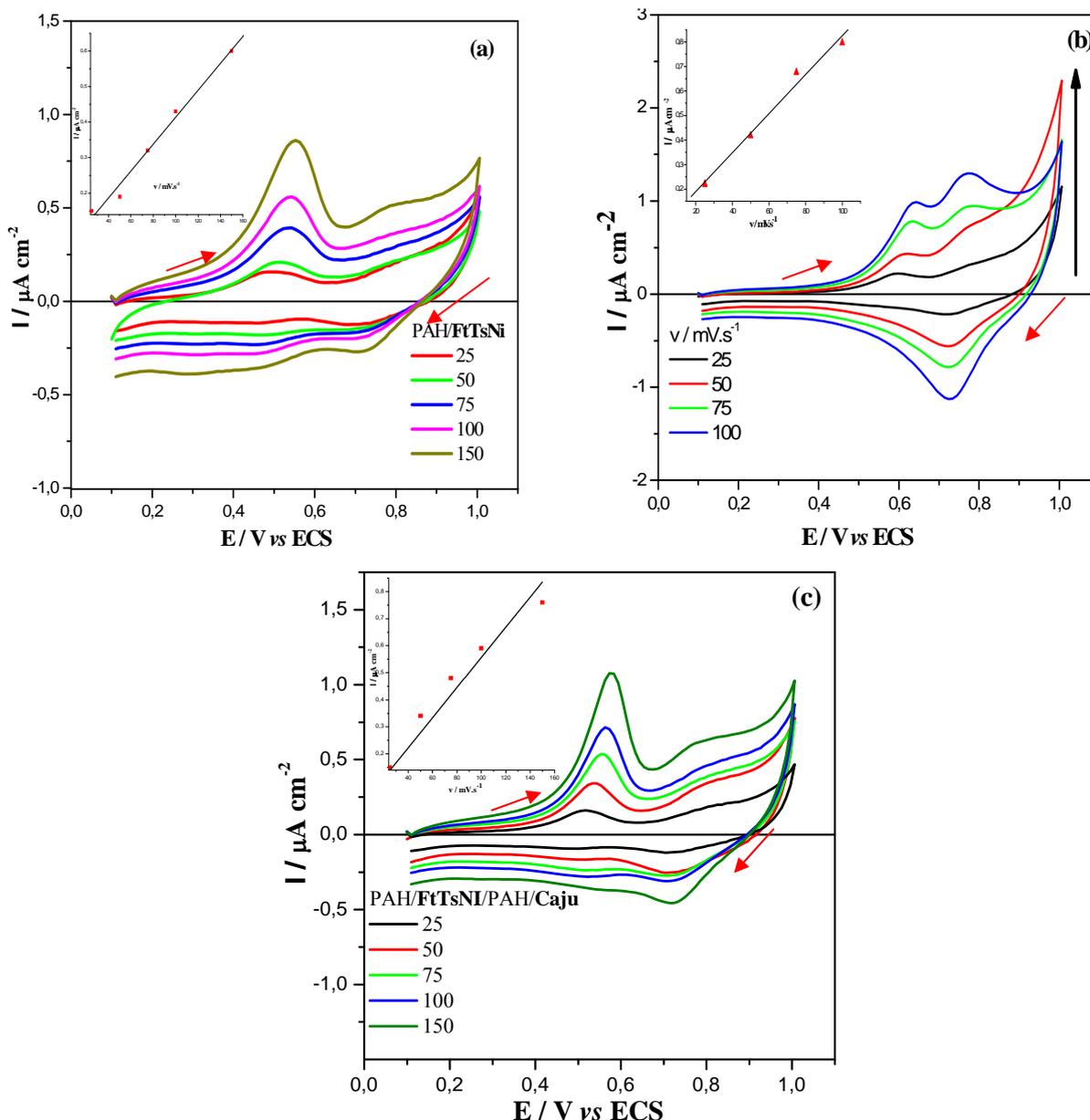


FIGURA 3.16: Voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura para os filmes automontados: (a) PAH/FtTsNi, (b) PAH/FtTsNi/PAH/Angico e (c) PAH/FtTsNi/PAH/Caju contendo 5 bi/quadricamadas. *Inset*: Relação linear entre I_{pa} e v .

Estudos a cerca da estabilidade dos filmes foram feitos aplicando-se vários ciclos sucessivos numa faixa de potencial, como ilustrado na Figura 3.17, onde pode-se observar que os mesmos níveis de resposta de corrente foram mantidos evidenciando assim que os materiais não apresentam degradação mesmos após várias varreduras, concluindo-se assim que os filmes podem ser considerados estáveis.

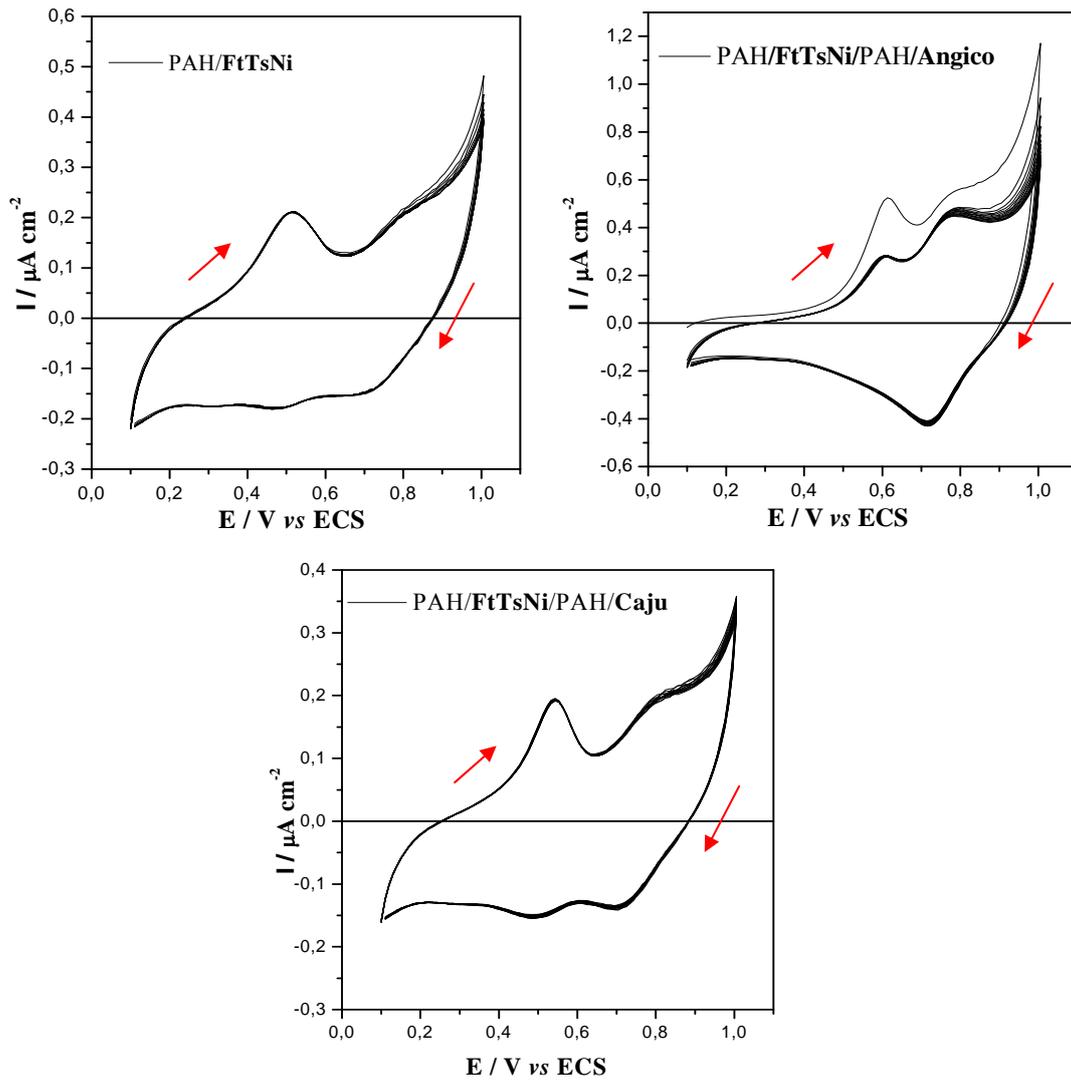


FIGURA 3.17: Voltamogramas cíclicos contendo 15 ciclos sucessivos de PAH/FtTsNi/PAH/Caju, em H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} , para os filmes automontados na seqüência 1 com 05 bi/quadricamadas.

Através dos resultados de estabilidade obtidos, pode-se observar que, confirmada a estabilidade, uma série de estudos eletroquímicos ainda podem ser realizados, tais como a utilização dos filmes como sensores, como visto em vários trabalhos já realizados (Zampa et al., 2007; Crespilho et al., 2006b; Siqueira Jr., 2006; Zucolotto et al., 2003a, Zucolotto et al., 2003b; Zucolotto et al., 2006a, Zucolotto et al., 2003b; Passos et al., 2007), objetivo de continuação deste trabalho.

3.3. Microscopia de força atômica (AFM)

A morfologia dos filmes automontados foi investigada a fim de se obter dados a respeito da rugosidade dos mesmos. As análises foram realizadas por AFM no modo contato de superfície dos filmes contendo 10 quadricamadas nas duas sequências 1 e 2 para a goma do angico e na sequência 1 para a goma do caju. Foram analisadas as imagens de 10x10 μm de apenas uma região dos filmes.

As Figuras 3.18 e 3.19 ilustram as imagens de AFM dos filmes contendo 10 quadricamadas.

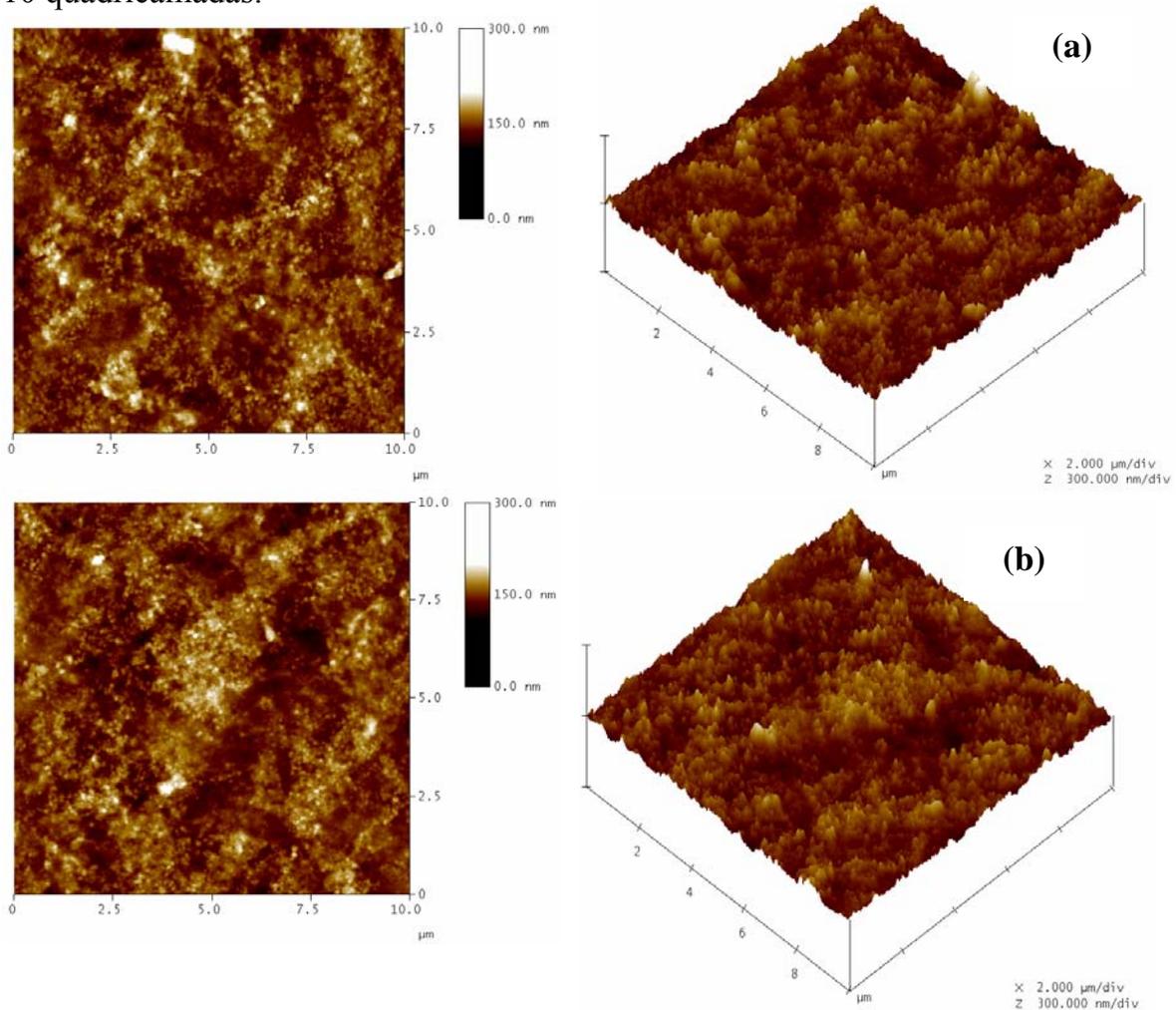


FIGURA 3.18: Imagens de AFM de filmes automontados de FtTsNi e goma natural de angico nas duas sequências de deposição: (a) PAH/FtTsNi/PAH/Angico e (b) PAH/Angico/PAH/FtTsNi.

Através das imagens de AFM observam-se morfologias aparentemente definidas dos filmes, que contém quadricamadas, ou seja, com a presença das gomas

de caju e angico ilustradas pelas Figuras 3.18 e 3.19, porém algumas protuberâncias conhecidas como “crescimento colunar” e grãos coalescentes aparecem com maior intensidade no filme com a goma do angico. Assim, observa-se que quanto mais rugoso o filme, maior sua porosidade, facilitando o transporte de elétrons para superfície do eletrodo.

Não se obteve imagens satisfatórias para o filme na sequência 2 com a goma de caju (PAH/Caju/PAH/FtTsNi), devido a riscos presentes no mesmo.

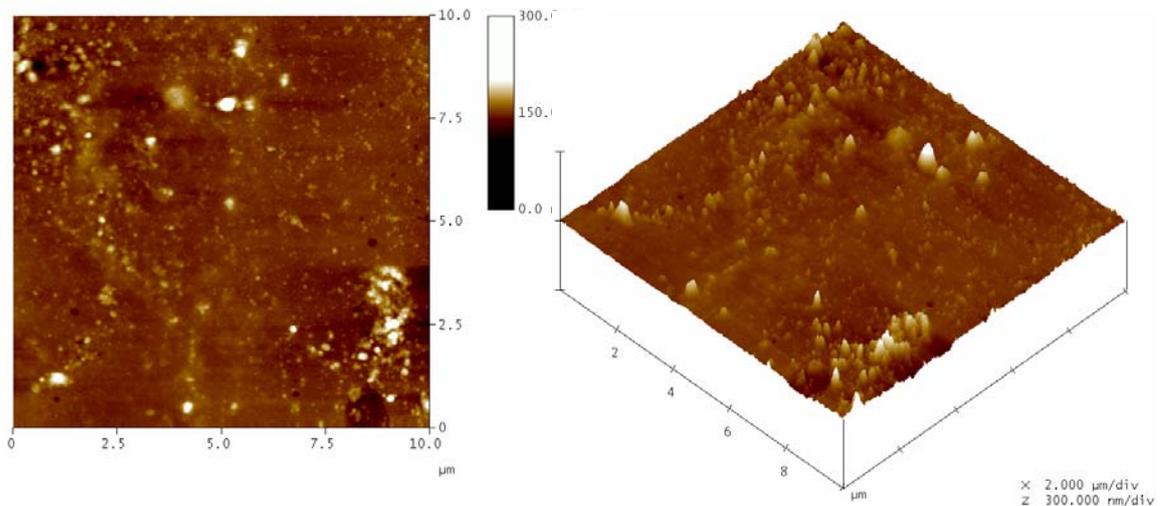


FIGURA 3.19: Imagens de AFM de filmes automontados de FtTsNi e goma natural de caju na sequência 1 de deposição: (PAH/FtTsNi/PAH/Caju).

Isto pode estar relacionado aos efeitos da superfície do substrato com os materiais depositados, já que também se tem pouco material adsorvido, no caso 10 quadricamadas. Para os filmes contendo a goma do angico, as duas sequências de deposição do filmes apresentam protuberâncias, já o filme com a goma do caju se observa este efeito em menor quantidade e mais suavizado. Assim, pode-se afirmar que o filme PAH/FtTsNi/PAH/Caju, concordando com os resultados vistos anteriormente, apresenta com menores valores de rugosidade do que em todos os outros filmes, como pode ser visto na Tabela 3.6.

Espera-se que quanto maior o número de quadricamadas presentes no filme, maiores sejam também os valores de rugosidade, fator que já foi confirmado segundo Zucolotto et al (2003) (Zucolotto 2003; Zucolotto et al., 2003a e b). Além

disso, este tipo de estudo se mostra geral quando se refere a filmes construídos com polímeros (Zucolotto, 2003).

As imagens de AFM para a goma do caju ilustram um filme mais “liso”, com menores valores de rugosidade, fazendo com que seja dificultado o transporte de elétrons na superfície do eletrodo.

Além disso, ainda podem-se relacionar os valores de rugosidade média com os valores de correntes encontrados para os filmes, como mostra a Tabela 3.6 relaciona os valores de rugosidade média obtida para os filmes e os valores de corrente obtidas nos voltamogramas cíclicos.

TABELA 3.8: Valores de rugosidade para os filmes nas duas sequências com a goma do angico e na sequência 1 para a goma do caju.

Filme	RMS (nm)	I_{pa1} (μA)	I_{pa2} (μA)
PAH/ FtTsNi /PAH/ Angico	13,42	n.o.*	2,94
PAH/ Angico /PAH/ FtTsNi	13,15	n.o.*	2,27
PAH/ FtTsNi /PAH/ Caju	8,3	1.417	1,645
PAH/ Caju /PAH/ FtTsNi	n.o.*	0,71	0,986

* Não observado para filmes contendo 10 quadricamadas

Confirma-se a formação dos filmes onde se relaciona as medidas de UV-Vis, Microbalança de cristal de quartzo e ainda voltametria cíclica, com os valores de rugosidade e corrente para os filmes contendo 10 quadricamadas. Os filmes com a goma do angico se mostram com maiores valores de rugosidade, absorbância, massa e de corrente quando se compara com os filmes formados com a goma de caju. Os filmes formados com a goma do angico branco na sequência 2 (PAH/**Angico**/PAH/**FtTsNi**) apresentam maiores valores de absorbância nos espectros de UV-Vis, comparado a sequência 1 (PAH/**FtTsNi**/PAH/**Angico**), porém quando se relacionam as medidas de voltametria cíclica, a sequência que obteve maiores valores de corrente foi aquela em que a goma do angico está na extremidade do filme, ou seja, a sequência 1. Nos filmes contendo 10 quadricamadas, não se observa pico de corrente relacionado ao centro metálico nos filmes com a goma do angico, apenas o pico

correspondente ao macrociclo da ftalocianina, assim nota-se também maiores valores de rugosidade para a sequência 1, concordando com as medidas de voltametria cíclica.

Com a goma do cajueiro, nota-se pequena diferença para maiores valores de absorvância dos espectros de UV-Vis para sequência 2 (PAH/**Caju**/PAH/**FtTsNi**), porém os maiores valores de corrente são encontrados para a sequência (PAH/**FtTsNi**/PAH/**Caju**). No entanto, como não se obtiveram imagens satisfatórias de AFM para este sistema, não foi possível comparar estes resultados nas duas sequências.

A sequência de deposição dos materiais mostra que a rugosidade média dos filmes está relacionada diretamente ao nível de corrente obtido nos voltamogramas para o pico de oxidação referente ao macrociclo (já que para o filme contendo 10 quadricamadas não se observa o primeiro pico de oxidação com a goma do angico). Este parâmetro de sequência de deposição de camadas se mostra importante, uma vez que se isto pode influenciar fortemente no perfil eletroquímico dos filmes, pois a rugosidade está relacionada com a corrente obtida nos sistemas, e como citado anteriormente, as correntes observadas condizem com as medidas de AFM para a goma do angico e do caju nas duas sequências, estudadas.

**Capítulo 4 – Filmes automontados contendo ftalocianina
tetrassulfonatada de cobre**

4.1. Análises espectroscópicas

4.1.1. Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis)

O capítulo 3 tratou de informações a cerca dos espectros de UV-Vis do crescimento dos filmes automontados formados com ftalocianina de níquel, sendo assim, foram realizados estudos de formação dos filmes contendo FtTsCu na forma de bi/quadricamadas, com o objetivo de obter informações a respeito das características eletrônicas dos materiais em estudo comparando-os assim com os sistemas formados a partir de ftalocianina de níquel.

Os espectros de absorção dos filmes automontados contendo ftalocianina de cobre e gomas naturais de angico branco e do cajueiro na região do ultravioleta visível são ilustrados na Figura 4.1, onde se nota a intensa banda de absorção em 615 nm relacionados às espécies diméricas (ou formação de agregados) e um pequeno ombro em 680 nm que pode estar relacionado às espécies monoméricas das ftalocianinas tetrassulfonatadas (Leznoff & Lever, 1989).

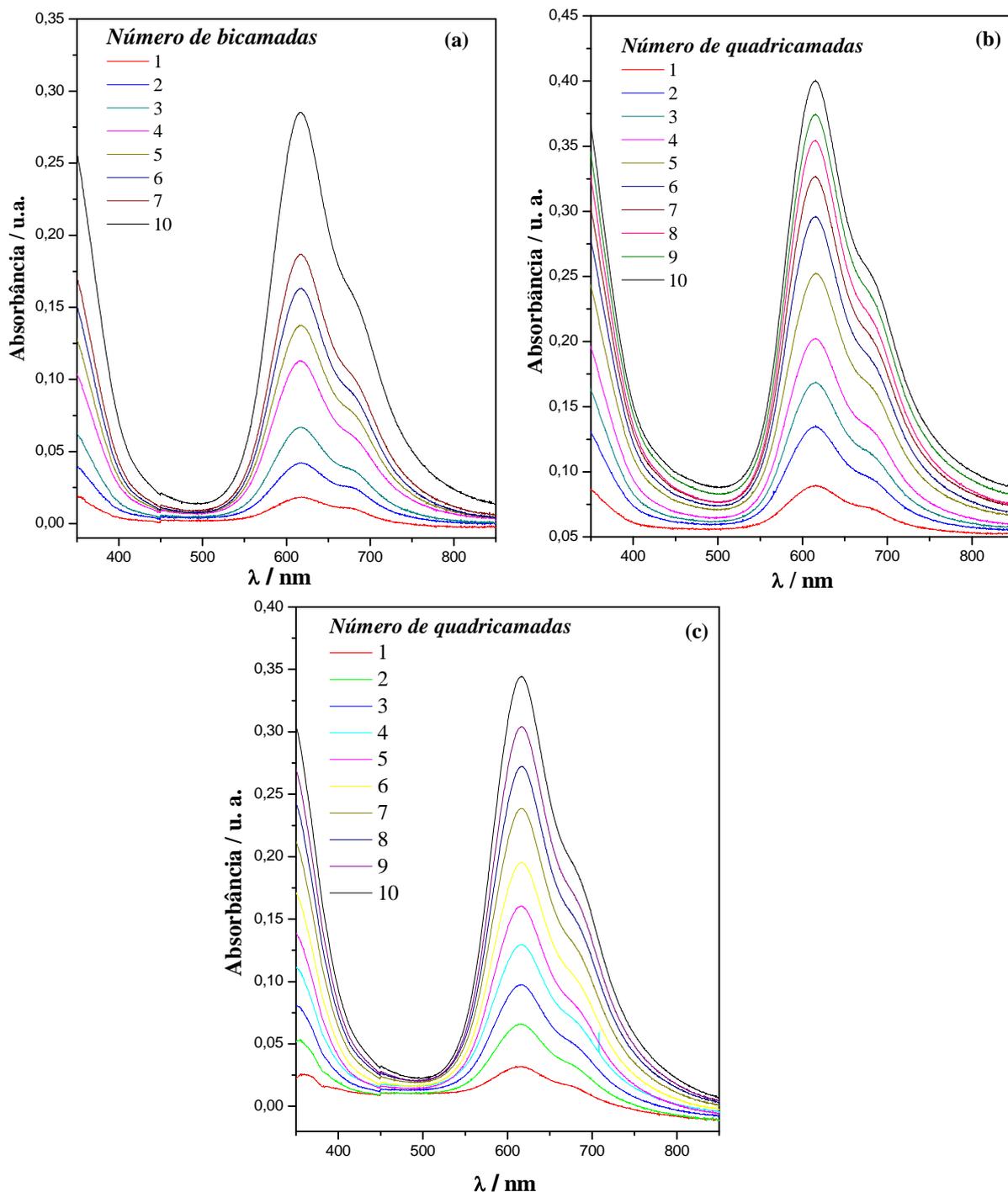


FIGURA 4.1: Espectros de absorção para os filmes formados na seqüência 2: (a) PAH/FtTsCu; (b) PAH/Angico/PAH/FtTsCu e (c) PAH/Caju/PAH/FtTsCu.

Os filmes formados com a FtTsCu e as gomas regionais possuem pequenos deslocamentos dos picos de absorção máxima quando se compara com os espectros das soluções (capítulo 3). A Tabela 4.1 relaciona os valores de deslocamentos para os filmes comparando os mesmo com a solução de FtTsCu.

TABELA 4.1: Comparação entre os picos de absorção da FtTsCu na solução e nos filmes automontados.

FtTsNi	1º Pico (espécies diméricas ou formação de agregados) / nm	2º Pico (espécies monoméricas) / nm
Solução	629	665
Filmes	615	680

Tais deslocamentos podem estar relacionados a possíveis interações moleculares das moléculas das ftalocianinas tetrassulfonatadas e as gomas regionais o que pode interferir na conformação de adsorção das moléculas além da formação de agregados (Santos Jr. 1991; Siqueira Jr., 2006; Siqueira Jr. et al., 2006; Zucolotto, 2003b).

Assim como nos resultados obtidos com o sistema com ftalocianina de níquel, esses resultados podem estar relacionados à forma com que as moléculas se orientam quando adsorvidas ao substrato. Quando se sugere que as moléculas estão conformadas paralelamente à superfície do substrato, então o crescimento estar relacionado à maior quantidade de ftalocianina adsorvida, isto devido a conformação face a face adotada pelas mesmas como já relatados em trabalhos com este material (Li et al, 1998, Zucolotto et al, 2003b).

Foi investigada a formação dos filmes na sequência 1 (PAH/**FtTsCu**/PAH/**Gomas**) onde se obteve as mesmas características de picos de absorção máximo na sequência 2, no entanto com bandas de absorção menos intensas quando comparadas com a sequência 2, como ilustrado na Figura 4.2.

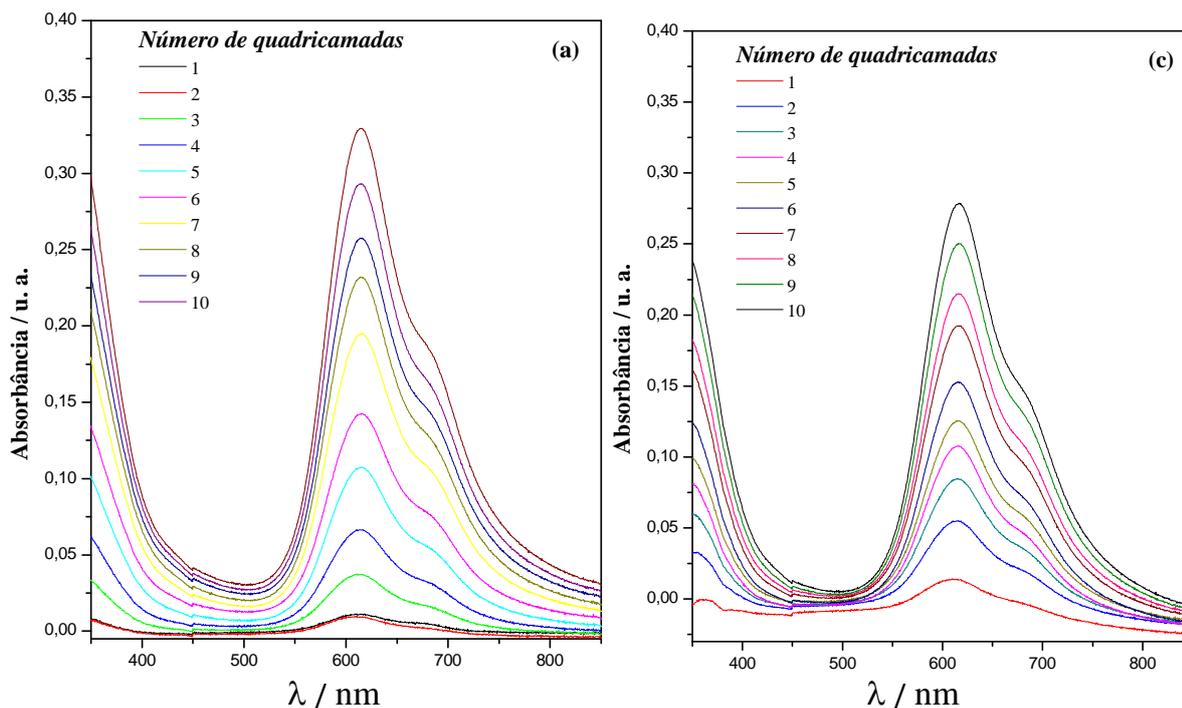


FIGURA 4.2: Espectros de absorção para os filmes formados na seqüência 1: (a) PAH/FtTsCu/PAH/Angico e (b) PAH/FtTsCu/PAH/Caju.

A Figura 4.3 ilustra a comparação entre as décimas bi/quadricamadas dos filmes contendo ftalocianina de cobre e gomas naturais de caju e angico nas duas seqüências de deposição (1 e 2).

Através da Figura 4.3b pode-se inferir que é possível verificar a relação linear entre os valores de absorbância, obtidos através do pico máximo (615 nm), e o número de bi/quadricamadas depositadas sobre o substrato, fator esse que indica processo de deposição dos materiais como auto-regulado resultando que a mesma quantidade de ftalocianina é adsorvida a cada etapa.

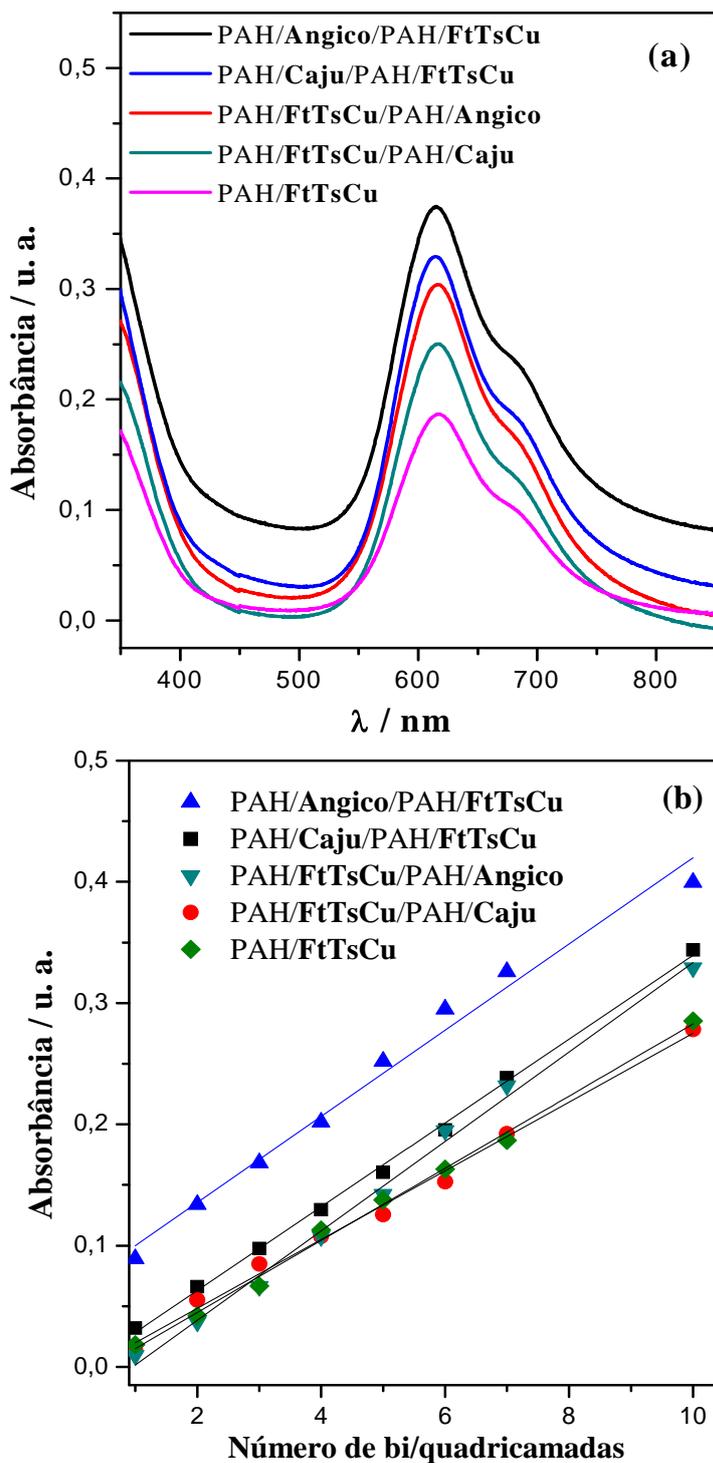


FIGURA 4.3: (a) Espectros de comparação entre as décimas bi/quadricamadas e (b) relação linear da absorbância máxima (615 nm) *versus* o número de bi/quadricamadas dos filmes automontados com FtTsCu e gomas de angico e caju.

Além disso, os valores dos coeficientes angulares da equação da reta foram obtidos confirmando que as gomas naturais contribuem na formação dos filmes, como mostrado na Tabela 4.2.

TABELA 4.2: Valores dos coeficientes angulares da equação da reta para os filmes automontados contendo FtTsCu e gomas naturais de acordo com a sequência de deposição.

Filmes	Valor de b^*
PAH/Angico/PAH/FtTsCu	0,045±0,002
PAH/Caju/PAH/FtTsCu	0,0336±0,0003
PAH/FtTsCu/PAH/Angico	0,031±0,001
PAH/FtTsCu	0,02742±0,0006
PAH/FtTsCu/PAH/Caju	0,0270±0,0005

*Coeficiente angular; Sendo a equação da reta: $y = a + bx$

Através dos valores dos coeficientes angulares calculados pode-se observar que quanto maior for o valor do coeficiente angular da equação da reta, maior a quantidade de material adsorvido ao substrato, concordando com a Lei de Beer-Lambert (Capítulo 1) (Vogel, 1992; Passos et al., 2007)

De acordo com os resultados de UV-Vis pode-se inferir que o aumento da concentração da molécula absorvedora resulta no aumento do valor de absorbância da ftalocianina, sendo assim, quanto maior o número de camadas de FtTsCu depositadas sobre o substrato, maior o valor de absorbância registrada. Os resultados de comparação entre as sequências estudadas 1 e 2, mostrou melhores resultados com a goma do angico na sequência 2, assim como nos filmes contendo FtTsNi, visto no Capítulo 3, permitindo afirmar que ocorre maior deposição de material e que esta goma se destaca como agente promotor de formação de filmes automontados.

Resultados de MCQ também foram registrados para as gomas de caju e angico branco com FtTsCu e permite afirmações a cerca da quantidade de massa em função da área do substrato para esses materiais, como ilustra a Figura 4.4 a seguir:

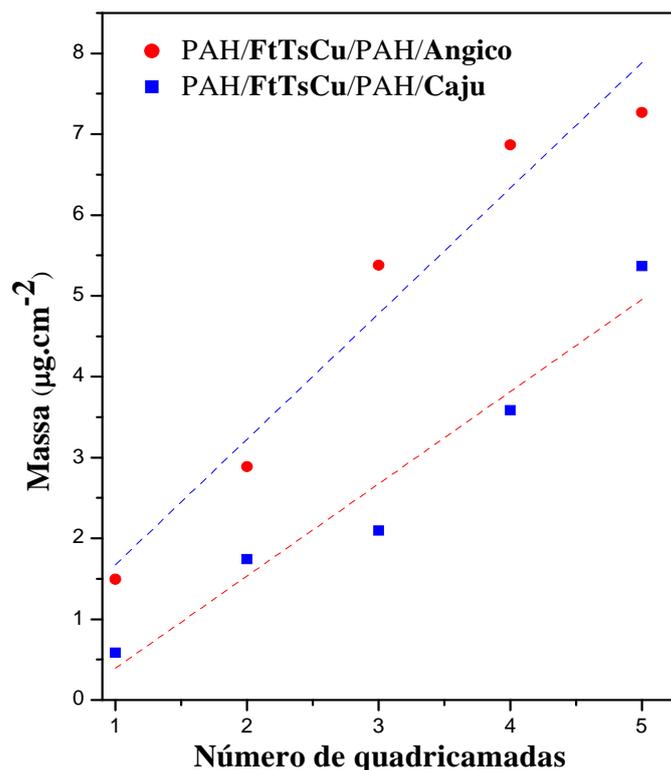


FIGURA 4.4: Relação linear entre as medidas de massa ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) entre os filmes de FtTsCu e as gomas de angico e caju.

Como visto no capítulo 3 (medidas de MCQ) onde se tem informações a respeito da sensibilidade desta medida, pode-se também com este sistema (com FtTsCu), relacionar os valores de massa depositados na superfície do substrato na construção dos filmes. Pode-se então confirmar com as medidas de MCQ que existe um aumento de massa a cada quadricamada depositada. Observa-se também linearidade com dispersão de pontos ao redor da linha de ajuste, concordando com os resultados obtidos em medidas de UV-Vis e infravermelho, estes últimos serão apresentados na próxima seção.

A Tabela 4.3 mostra os valores dos coeficientes angulares obtidos para os filmes na sequência 1.

TABELA 4.3: Valores dos coeficientes angulares da equação da reta para os filmes automontados contendo FtTsCu e gomas naturais de acordo com a sequência 1.

Filmes	Valor de b^*
PAH/FtTsCu/PAH/Angico	1,5884±0,0014
PAH/FtTsCu/PAH/Caju	0,9246±0,0084

*Coeficiente angular; Sendo a equação da reta: $y = a + bx$

Estes resultados permitem afirmar que assim como nas medidas de UV-Vis, a goma do angico se mostra como melhor agente promotor para a formação dos filmes automontados quando comparado com a goma do cajueiro. Isso pode estar relacionado à interação eletrostática existente entre os grupamentos acetil, amina e sulfônicos presentes nas gomas, na PAH e nas ftalocianinas tetrassulfonatadas respectivamente (Zampa, 2007; Zucolotto 2006a; Zampa et al., 2007), sendo que a goma do caju apresenta menores quantidades de grupos carboxílicos como poderá ser confirmado através de resultados de infravermelho na próxima seção.

4.1.2. Espectroscopia de infravermelho

As caracterizações espectroscópicas vibracionais dos filmes nanoestruturados ftalocianina de cobre e gomas naturais de caju e angico foram realizadas utilizando-se dos mesmos procedimentos utilizados para os filmes de FtTsNi. A Figura 4.5 ilustra em seqüência os seguintes espectros de FTIR para o sistema de FtTsCu:

1. Pastilha de KBr de FtTsCu;
2. Filme casting de FtTsCu em substrato de silício;
3. Filme casting de goma natural;
4. Filme automontado de PAH/FtTsCu/PAH/Goma, contendo 5 quadricamadas;
5. Filme automontado de PAH/FtTsCu/PAH/Goma, contendo 10 quadricamadas;
6. Filme automontado de PAH/FtTsCu/PAH/Goma, contendo 15 quadricamadas.

Na Figura 4.5 também se pode observar as interações que apareceram no sistema com a ftalocianina de níquel, com deslocamento da banda atribuída ao estiramento do grupo sulfônico (SO_3^-) em 1033 cm^{-1} da FtTsCu pura em relação aos filmes automontados e ao filme casting da mesma, que tem seus valores apresentados na Tabela 4.4. Também se atribui ao estiramento SO_3^- as bandas observadas entre 1059 e 1065 cm^{-1} e em 1191 cm^{-1} .

Assim como no sistema com FtTsNi não se observa a banda em 1191 cm^{-1} para os filmes automontados com FtTsCu. A interação entre a ftalocianina e as gomas deve ocorrer entre os grupos sulfônicos da FtTsCu e amina da PAH e os grupos acetil presente nas gomas. Esta interação pode estar comprovada através dos espectros de FTIR pelo deslocamento da banda presente em 1003 cm^{-1} referente aos grupos sulfônicos para menores valores em 1024 cm^{-1} nos filmes automontados. Estas atribuições das bandas, com o deslocamento daquela observada em 1033 cm^{-1} da FtTsCu pura para 1024 cm^{-1} nos filmes automontados, aparecem na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 Frequências do modo de vibração atribuídas ao estiramento SO_3^- das ftalocianinas para os dois sistemas.

Modo de vibração do grupo sulfônico SO_3^- em cm^{-1}			
			Filmes
FtTsMe	Pastilha de KBr	Filme Casting	automontados
FtTsNi	1033	1029	1020, 1024 e 1025
FtTsCu	1033	1029	1024

Os deslocamentos observados na Tabela 4.4 podem estar relacionados as interações iônicas entre os grupos sulfônicos (SO_3^-) presentes nas ftalocianinas tetrassulfonatadas com protonados amina da PAH (NH_3^+) além dos grupos acetil (COO^-) presentes nas gomas naturais.

A Figura 4.5 ilustra o sistema com a FtTsCu e a goma do angico branco.

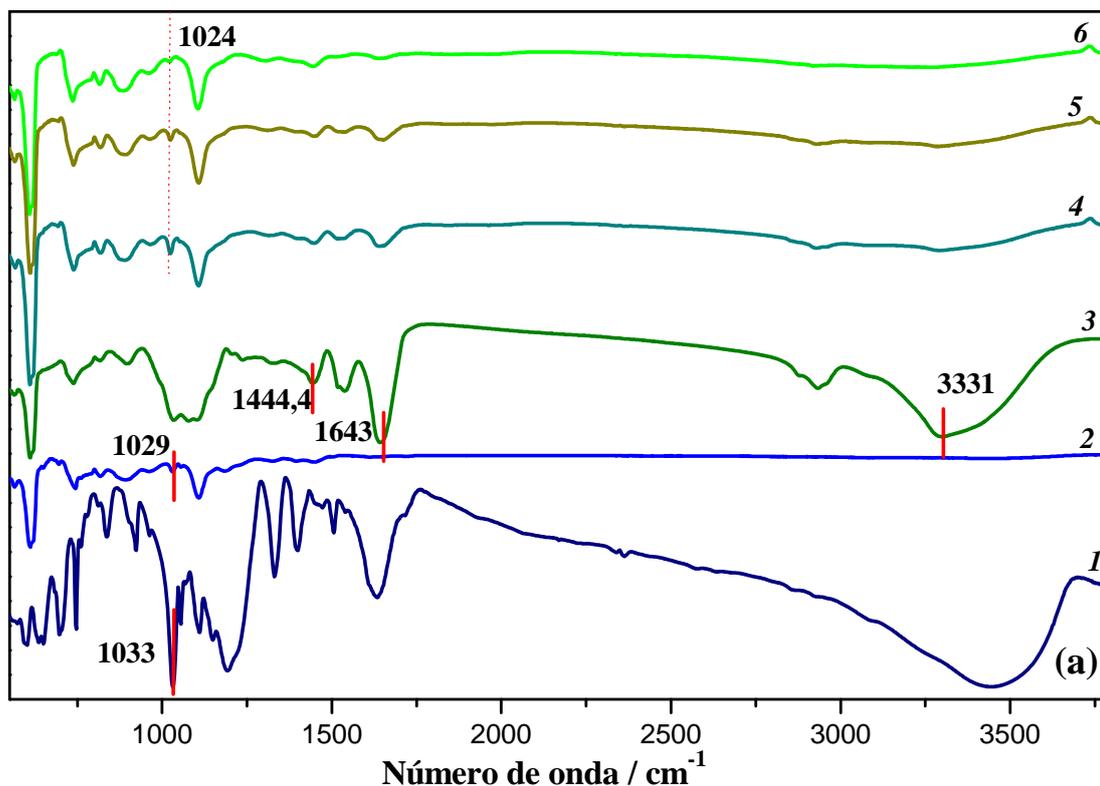


FIGURA 4.5: Espectros de FTIR para o sistema de (a) PAH/FtTsCu/PAH/Angico contendo filmes casting das gomas, pastilha de KBr e filmes automontados com 5, 10 e 15 quadricamadas medidos no modo reflexão.

Assim como no sistema com a ftalocianina de níquel, estes deslocamentos podem ser devidos aos grupos citados anteriormente que podem estar atuando como força de ligação entre estes materiais, assim há a diminuição da energia no sistema, pois a interação eletrostática restringe a vibração dos grupos sulfônicos (Siqueira Jr., 2006a; Jesus, 2009), fator que pode ser devido a forma em que as moléculas estão organizadas em arquitetura nanoestruturada (Zucolotto et al., 2003a; Zucolotto, 2003b; Siqueira Jr., 2006).

A Tabela 4.5 fornece informações a respeito das bandas encontradas nos sistemas, bem como suas atribuições.

TABELA 4.5: Atribuição das principais bandas (cm^{-1}) para os espectros de FTIR do sistema FtTsCu da Figura 4.5.

Atribuição	FtTsCu (filme Casting)*	FtTsCu (pastilha de KBr)*	Filmes PAH/FtTsCu/ PAH/Angico	Filmes PAH/FtTsCu/ PAH/Caju
Vibração do macrociclo	609	804	609	815,7
	804	832	817	
Deformação Angular C – H		704		
Deformação Angular C – H fora do plano	740	744	738,6	738,6
Respiração do anel Ft	962	965	964	962
Estiramento SO_3	1033	1025	1025	1024
Deformação angular C – H SO_3	1106,9	1108,6	1106,9	1108,8
		1187,7		
Estiramento pirrol	1300	1326,6	1307,5	
Estiramento isoindol	1403,9	1396	1398	
Deformação angular C – H			1448	1446,3
Estiramento isoindol		1457,7		
C = C, C = N				
Estiramento pirrol		1531	1533	
Estiramento C = O			1646,9	

*(Siqueira Jr., 2006; Zucolotto et al., 2003; Zucoloto, 2003b)

Os resultados obtidos através da espectroscopia de infravermelho para o sistema com FtTsCu se mostraram semelhantes àqueles obtidos com FtTsNi, onde se pode confirmar a interação existente entre os materiais utilizados na construção dos filmes ultrafinos. Como visto, no capítulo 3 (seção 3.1.2), os filmes contendo goma de caju apresentam bandas com intensidade mínima ou quase não apresentam se comparados com os filmes com goma de angico.

Através dos resultados obtidos pode-se inferir que a goma do angico, assim como nos filmes com FtTsNi, também interage de forma a interpenetrar no sistema contendo a FtTsCu, afirmação essa que pode ser confirmada através das bandas em 1024 cm^{-1} deslocadas de 1029 cm^{-1} e em 1643 cm^{-1} que aparecem nos filmes automontados, ressaltando ainda que a intensidade das mesmas aumenta de

acordo com o número de quadricamadas depositadas. A Figura 4.5 ilustra os espectros de infravermelho para o sistema com FtTsCu e goma de caju.

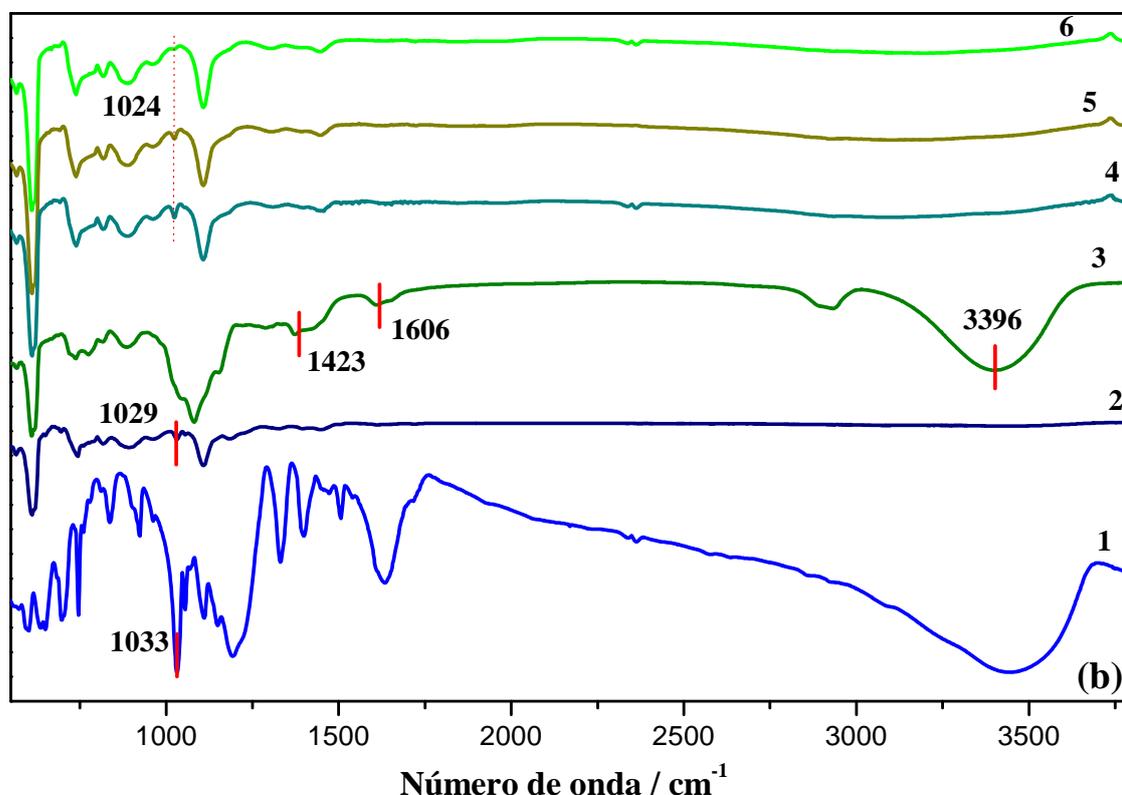


FIGURA 4.6: Espectros de FTIR para os sistemas de e PAH/FtTsCu/PAH/Caju contendo filmes casting das gomas, pastilha de KBr e filmes automontados com 5, 10 e 15 quadricamadas medidos no modo reflexão.

Neste sistema com goma de caju, encontra-se também, resultado semelhante ao sistema com FtTsNi e esta goma, onde pode-se observar bandas com intensidade mínima em relação a ftalocianina. Foram observadas bandas características dos polissacarídeos naturais como aquelas encontradas em 2933 e 3396 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos C – H e O – H respectivamente, porém nota-se que a banda encontrada para a goma em 1423 cm^{-1} atribuída a deformação C – H além de 1606 cm^{-1} referente ao estiramento C = O do grupo carboxílico, aparecem com pouca ou nenhuma intensidade nos filmes quando compara-se com as bandas referentes ao angico. Confirma-se então que, a goma do cajueiro, por possuir menor quantidade de grupos carboxílicos implica menor quantidade de material adsorvido ao sistema em

relação a goma do angico, assim como foi obtido em resultados de UV-Vis e microbalança de cristal de quartzo.

4.1.3. Micro - Espectroscopia Raman

Os filmes automontados com o sistema FtTsCu foram estudados por espectroscopia Raman como visto no capítulo 2. A Figura 4.6 ilustra os espectros Raman para os filmes automontados contendo 10 quadricamadas contendo FtTsCu e gomas de angico e caju.

De acordo com as imagens de microscopia Raman observada na Figura 4.6, nota-se comportamento semelhante ao sistema com ftalocianina de níquel e as duas gomas naturais (angico e caju). Como visto no capítulo 3, a intensidade dos sinais depende do metal central. Observam-se então para a ftalocianina de cobre, sinais mais intensos quando comparados com os espectros da FtTsNi.

O espectro Raman da ftalocianina de cobre (pó) apresenta sinais intensos em 747 cm^{-1} , que está associado à deformação fora do plano anel da molécula macrocíclica e os dois sinais bem definidos em 1334 e em 1534 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais no plano, atribuídos à respiração dos anéis de benzeno e aos estiramentos pirrol da ftalocianina (Berríos et al., 2008; Mattiolit et al., 1994).

Nesta situação, acredita-se que o acoplamento das ftalocianinas se dá de forma planar, em relação ao plano do anel macrocíclico, justificando a provável interação do cobre com as gomas que levariam a falta de resposta eletroquímica do átomo central da ftalocianina nos testes de voltametria.

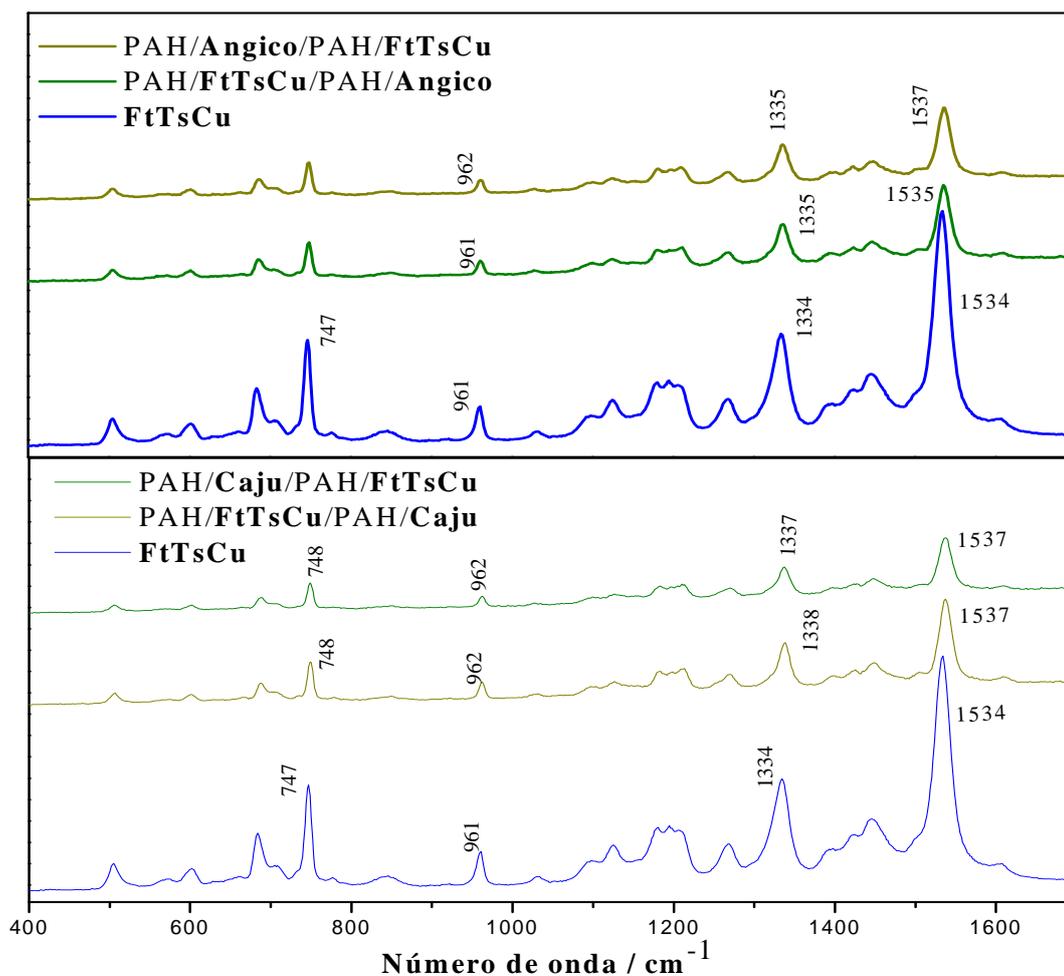


FIGURA 4.6 Espectros Raman para os filmes automontados contendo 10 quadricamadas contendo FtTsCu e gomas de angico e caju nas seqüências 1 e 2.

Na presença das gomas, são observados esses mesmos sinais deslocados para maiores valores de frequências, porém com baixas intensidades. Isso pode estar relacionado a maior interação da ftalocianina de cobre com as gomas naturais, ou ao fato de que na forma de pó (pura) os sinais são mais intensos e na forma de filme, a concentração da ftalocianina é bem menor ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) do que na forma pura, concordando também com os resultados de infravermelho.

A Tabela 4.6 relaciona os principais sinais obtidos nos espectros Raman para a ftalocianina de cobre, além dos filmes formados neste sistema e suas atribuições.

TABELA 4.6: Atribuições dos sinais referentes aos espectros Raman dos sistemas com FtTsCu.

Atribuição	FtTsCu (pó)	PAH/FtTsCu/ PAH/Angico	PAH/Angico/ PAH/FtTsCu	PAH/FtTsCu/ PAH/Caju	PAH/Caju/ PAH/FtTsCu
<i>Vibração do macrociclo</i>	505	505	505	505	509
<i>Vibração do macrociclo</i>	601	601	601	601	601
<i>Vibração do macrociclo</i>	683	686	686	688	688
<i>Respiração do anel benzeno</i>	747	748	748	748	748
<i>Deformação angular C-H</i>	961	961	962	962	962
<i>Estiramento SO₃</i>	1094	1090	1092	1095	1095
<i>Estiramento pirrol</i>	1334	1335	1335	1338	1337
<i>Estiramento isoindol</i>	1388	1388	1388	1388	1388
<i>Estiramento pirrol C=C</i>					
<i>C=N</i>	1534	1535	1537	1537	1537

*(Zucolotto et al., 2003; Zucoloto, 2003b)

Esses deslocamentos também podem estar relacionados à conformação adotada pelas moléculas na superfície do substrato e como estas se arranjam na formação dos filmes automontados. Assim, relacionando os resultados de microscopia Raman com os resultados de UV-Vis pode-se inferir que se admitindo que as moléculas se organizam paralelamente a superfície do substrato (Siqueira Jr. 2006a; Siqueira Jr. 2006a Siqueira Jr. et al, 2008), então a formação do filme está sendo facilitada pela presença das gomas. Além disso, pode-se afirmar que através de resultados de infravermelho, as gomas estão participando efetivamente na formação dos filmes, tanto no sistema com FtTsNi como no sistema com FtTsCu e isso se verifica com maior clareza quando se faz o aumento do número de camadas para esta medida, além de se observar isto também nas medidas de UV-Vis e microbalança de quartzo.

4.1.4. Microscopia de força atômica (AFM)

Assim como nos filmes com o sistema contendo FtTsNi, também foram estudadas as morfologias dos filmes através de microscopia de força atômica (AFM) para o sistema contendo FtTsCu e as gomas de caju e angico nas duas sequências de deposição (1 e 2). A Figura 4.7 ilustra as imagens de AFM dos filmes contendo 10 quadricamadas. Quando se relaciona os valores de rugosidade média dos filmes contendo 10 quadricamadas com a absorvância (medidas de UV-Vis) se tem para a goma do angico concordância, pois a sequência 2 (PAH/Angico/PAH/FtTsCu) apresenta maiores valores para as duas medidas.

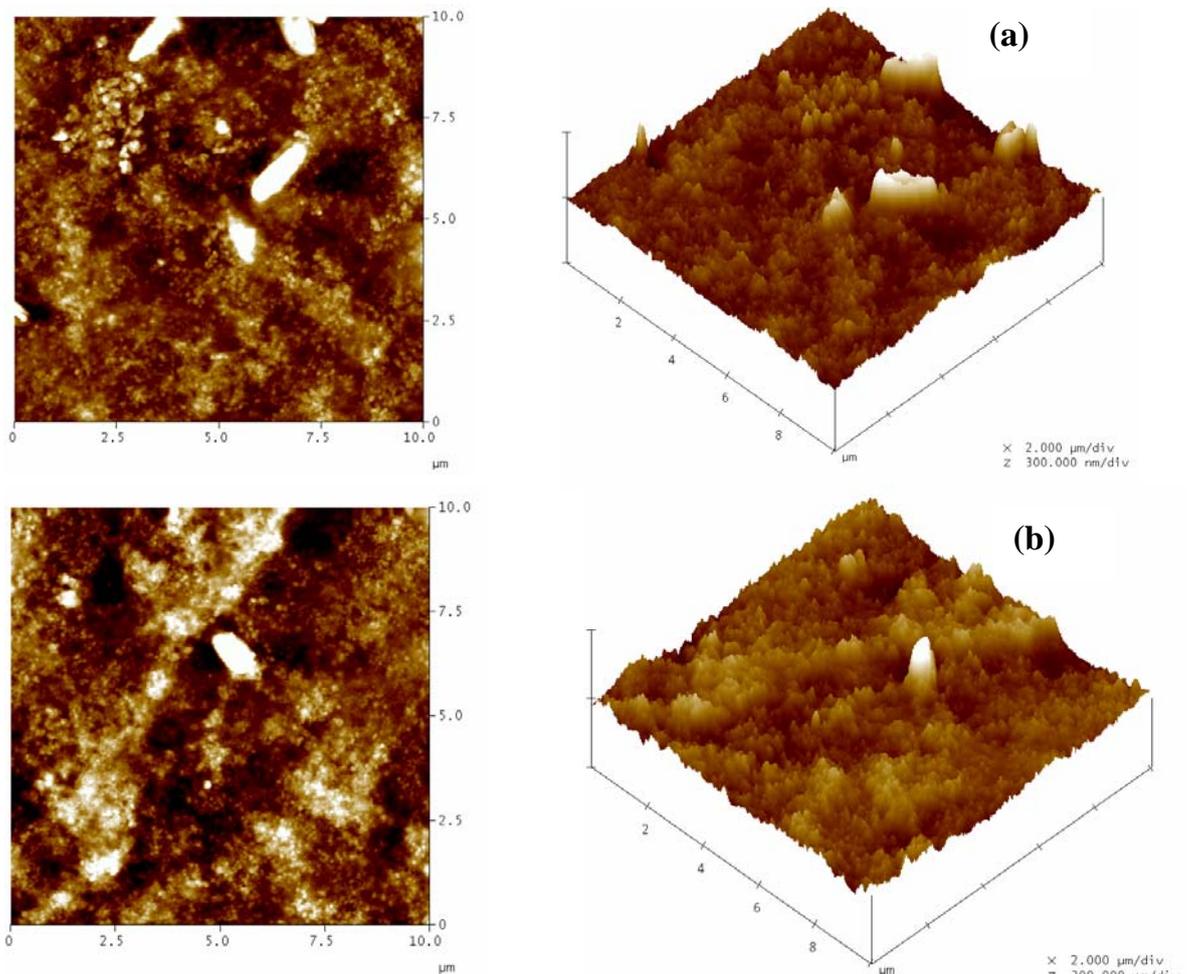


FIGURA 4.7: Imagens de AFM de filmes automontados de FtTsNi e gomas naturais de caju e angico nas duas sequências de deposição: (a) PAH/FtTsCu/PAH/Angico e (b) PAH/Angico/PAH/FtTsCu.

Os vales ou depressões são as regiões mais escuras da Figura e a região mais clara das imagens corresponde ao ponto mais alto do filme no eixo z.

A seguir a Figura 4.8 ilustra imagens de AFM para o sistema na sequência 1 com a goma do caju. Não se obteve imagens satisfatórias também para a sequência 2 com o sistema formado com a ftalocianina de cobre e a goma do caju.

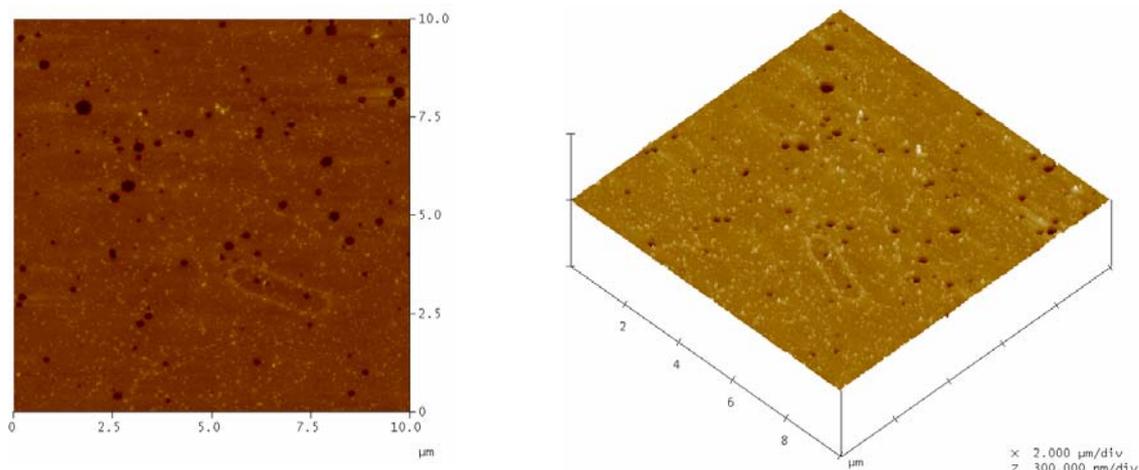


FIGURA 4.8: Imagens de AFM de filmes automontados de FtTsCu e gomas naturais de caju e angico nas duas sequências de deposição: (a) PAH/FtTsCu/PAH/Caju.

A imagem com a goma do caju não ilustra os vales presentes no sistema correspondente com a goma do angico. Assim, pode-se observar que o pequeno valor de rugosidade para o filme contendo a goma do caju, tal como no sistema com a ftalocianina de níquel, pode estar relacionado à forma com que as moléculas se arranjam na superfície do substrato.

A Tabela 4.7 fornece os valores de rugosidade média dos filmes do sistema contendo ftalocianina de cobre.

TABELA 4.7: Valores de rugosidade para os filmes nas duas sequências com a goma do angico e de caju nas duas sequências de deposição.

Filme	RMS (nm)
PAH/FtTsCu/PAH/Angico	20,3
PAH/Angico/PAH/FtTsCu	22,3
PAH/FtTsCu/PAH/Caju	3,17
PAH/Caju/PAH/FtTsCu	8,6

Além disso, a goma de caju apresenta menores quantidades de ácidos glucurônicos, quando comparado com a goma do angico, fazendo com que o filme se apresente mais “liso” e concordando com as medidas de UV-Vis e infravermelho, pois as bandas que são atribuídas a presença de gomas são cada vez menores com menos quadricamadas adsorvidas ao filme (Figura 4.5).

Para este sistema, não foi possível se comparar os valores de rugosidade com os valores de corrente quando se realiza medidas de voltametria cíclica (medidas realizadas para o sistema com FtTsNi), pois não foram obtidas medidas eletroquímicas. Ainda se tem o objetivo de uma continuação deste trabalho através de medidas eletroquímicas por voltametria cíclica com o sistema com FtTsCu e estas gomas regionais, para efeito de comparação entre as outras medidas aqui realizadas e ainda a aplicação destes sistemas como sensores.

Capítulo 5 – Conclusões

5.1. CONCLUSÕES

Os filmes formados com a goma do caju e do angico mostraram semelhanças quanto às características espectroscópicas e comparando-se o tipo de goma, os filmes formados com a goma do angico absorvem mais na região do UV-Vis do que aqueles formados com a goma do caju. Isso pode se dá provavelmente, devido a maior concentração de ácidos urônicos na goma do angico fazendo com que a cadeia polissacarídica da goma apresente mais pontos de ancoragem, os quais promovem as interações eletrostáticas e, conseqüentemente, permitem a adsorção de uma quantidade maior de material a cada etapa.

Resultados de microbalança de cristal de quartzo confirmaram o crescimento auto-regulado dos dois sistemas e as medidas de infravermelho possibilitaram confirmar interações existentes entre os materiais, confirmando que a goma de angico, por apresentar maiores quantidades de grupos carboxílicos, se mostrou como melhor agente formador de filmes automontados quando comparado com a goma do caju.

A sequência de deposição dos materiais na formação dos filmes, os melhores resultados de absorbância no UV-Vis foram obtidos na sequência 2, porém os estudos eletroquímicos com o sistema com a FtTsNi se mostraram com melhores níveis de corrente e definição para a sequência 1.

O processo de adsorção se apresentou auto-regulado em ambos os sistemas estudados, uma vez que a relação linear entre a absorbância e o número de bi/quadricamadas indica que a mesma quantidade de material foi depositada a cada etapa de deposição dos filmes.

Estudos voltamétricos foram realizados para os dois sistemas, porém apenas com o sistema contendo FtTsNi se obteve resposta eletroquímica, onde foi possível identificar os processo redox do átomo central e também do anel macrocíclico *Ft*. Os filmes formados com FtTsNi foram estudados em um intervalo de potencial, onde foram identificados os dois processos redox, em eletrólito H_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$, a fim de se avaliar a influência dos íons presentes em solução nos processos redox. Foi verificada a dependência da atividade eletroquímica com o número de quadricamadas depositadas sobre o substrato, sendo para o sistema com angico o filme com 5

quadricamadas e para a goma do caju com 10 quadricamadas que apresentaram melhores resultados para se associar as propriedades de nível de resposta de corrente e definição de picos redox.

Os filmes mostraram-se estáveis e reversíveis para o sistema contendo FtTsNi e as duas gomas naturais utilizadas. O estudo da atividade eletroquímica mostrou que a goma do angico aumenta com maior eficácia a resposta de corrente dos filmes em quadricamada contendo FtTsNi quando comparada com o filme bicamada do que a goma do caju, para as duas seqüências de deposição, sendo assim possível afirmar que o fato destes materiais se organizarem em nível molecular permite que estas novas propriedades sejam observadas.

O mecanismo que governa a transferência de carga nos filmes é conhecido como *elétron hopping* e se caracteriza como o salto do elétron entre os sítios redox vizinhos, uma vez que as espécies químicas estão imobilizadas na superfície do substrato.

Além disso, com as medidas de microscopia de força atômica possibilitaram a comparação com as medidas de voltametria cíclica, concluindo que quanto maior os valores de rugosidade dos filmes maior o valor de corrente encontrado para os mesmos, fator que facilita o transporte de elétrons na superfície do eletrodo.

Para os filmes construídos com FtTsCu e as gomas naturais obtiveram-se resultados semelhantes em relação as espectroscopias estudadas, além das medidas de microbalança de cristal de quartzo, no entanto, não foi possível obter conclusões a respeito das medidas de voltametria cíclica, uma vez que não se obteve atividade eletroquímica com essa ftalocianina nas condições estudadas.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuação dos trabalhos apresentados nesta dissertação, destacasse a aplicação dos sistemas com FtTsNi e as gomas de caju e angico como sensores. Além disso, também se pretende obter respostas eletroquímicas com o sistema da FtTsCu e as gomas naturais.

Destaca-se também a utilização de outros materiais naturais, além da otimização dos dispositivos aqui estudados para determinação de diversos analitos, tais como lactose, glicose, herbicidas, uréia, entre outros.

Capítulo 6 – Referências Bibliográficas

AQUINO, A. R. L.; OLIVEIRA, F. N. S.; ROSSETTI, A. G. **Correção do solo para o cultivo do cajueiro no cerrado piauiense**. Fortaleza: Embrapa Agroindustrial Tropical, 2004. 20p. (Embrapa Agroindustrial Tropical. Documentos, 81).

ARIGA, K; HILL, J. P.; JI, Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application, **Phys. Chem.**, v. 9, p. 2319-2340, 2007.

BARD, A. J. & FAULKNER, L.R. - **Electrochemical Methods – Fundamentals and applications**. 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, 2000.

BERRÍOS C., MARCO J. F., GUTIÉRREZ C., URETA-ZANARTU, M. S. Study by XPS and UV-Visible and DRIFT Spectroscopies of Electropolymerized Films of Substituted Ni(II)-*p*-Phenylporphyrins and –Phthalocyanines, **J. Phys. Chem. B.**, v.112, p. 12644–12649, 2008.

BLUTE I., PUGH R. J., PASC, J. V., CALLAGHANC, I. Silica nanoparticle sols 3. Monitoring the state of agglomeration at the air/water interface using the Langmuir-Blodgett technique, **J. Colloid Interface Sci.**, v.In Press, 2009.

BRETT, A. M. O & BRETT, C. M. A, **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**, vol. I, Almedina: Coimbra, 1996.

BRITO, A. C. F. **Composição e feito de íons nas propriedades físico-químicas da goma exsudada da Sterculia striata (Chichá)**. 2000, 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2000.

CRISPILHO, F. N.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA JR., O. N.; NART, F. C. Electrochemistry of layer-by-layer films: a review. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 1, p. 194-214, 2006.

COSTA, S.M.O., RODRIGUES, J.P.A.; DE PAULA, R.C.M. Monitorização do processo de purificação de gomas naturais: goma do cajueiro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 2, p. 49-54, 1996.

CUNHA, P. L. R.; MACIEL, J. S.; SIERAKOWSKI, M. S.; DE PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Oxidation of cashew tree gum exudate polysaccharide with TEMPO reagent. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, n.1, p. 85-92, 2007.

DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. **Science**, v. 277, p. 1232-1237, 1997.

FERREIRA, M.; ZUCOLOTTO, V.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR., O.N.; WOHNATH, K. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**. American Scientific Publishers, 2004.

GYEDU-AKOTO, E.; ODURO, I.; AMOAH, F. M.; OLDHAM, J. H.; ELLIS, W.O.; OPOKU-AMEYAW, K. Rheological properties of aqueous cashew tree gum solutions. **Sci. Res. Essay**, v. 2, n. 10, p. 458-461, 2007.

GYEDU-AKOTO, E.; ODURO, I.; AMOAH, F. M.; OLDHAM, J. H.; ELLIS, W. O.; OPOKU-AMEYAW, K.; ASANTE, F.; BEDIAKO, S. Quality estimation of cashew gum in the production of chocolate pebbles. **African J. Food Sci. Technol.**, v. 2, p. 16-20, 2008.

HAMMOND, P.T. Form and function in multilayer assembly: new applications at the nanoscale. **Adv. Matr.**, v. 16. n. 15, 1271-1293, 2004.

HU, Z., J. Xu, et al. Layer-by-layer assembly of polyaniline nanofibers/poly(acrylic acid) multilayer film and electrochemical sensing. **Electrochimica Acta**, v.54, n.16, p.4056-4061. 2009.

KERN, W. *Semiconductor International*, 94, 1984.

KOSTOFF, R. N.; KOYTCHEFF, R. G.; LAU, C. G. Y. Technical structure of the global nanoscience and nanotechnology literature, **J. Nanoparticle Research**, v. 9, p. 701-724, 2007.

JESUS, C. G. Filmes automontados do cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano e ftalocianina de cobre obtidos pela técnica LbL: preparação, caracterização e aplicações. 2009, 104f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Gossa. Mato Grosso, 2009.

LEÃO, A. M. A. C.; GADELHA, M. M. S.; ARAÚJO, R. V. S.; ARAÚJO, F. V. S.; SANTANA, J. V.; IACOMINI, M.; MAGALHÃES, N. S. S. Effects of the treatment with free and liposome encapsulated polysaccharide of *Anacardium occidentale* in experimental infection of *Schistosoma mansoni*. XXXI REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE BIOQUÍMICA E BIOLOGIA MOLECULAR (SBBq), 2002, Caxambu. Anais da XXXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica e Biologia Molecular (SBBq), 2002. v. 1. p. 98-98.

LEE, J.D. **Química inorgânica não tão concisa**. Ed. Edgard Blücher Ltda, 3ª edição 1999.

LEZNOFF, C.C. & LEVER, A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and applications*. VCH Publishers, v. 1-3, 1989.

LIMA, A. C.; SANTOS, R. A.; ALMEIDA, F. A. G.; BANDEIRA, C. T. Estimulantes químicos na extração da goma de cajueiro (*Anacardium occidentale*, L.). **Ciência Rural. Santa Maria**, v. 31, n. 3, p. 409-415, 2001.

LI, D.Q.; LÜTT, M.; FITZSIMMONS, M.R.; SYNOWICKI, R.; HAWLEY, M.E.; BROWN, G.W. Preparation, characterization, and properties of mixed organic and polymeric self-assembled multilayers. **J. Am. Chem. Soc.** v. 120, 8797-8804, 1998.

YEBEYEN, D., M. LEMENIH, *et al.* Characteristics and quality of gum arabic from naturally grown *Acacia senegal* (Linne) Willd. trees in the Central Rift Valley of Ethiopia. **Food Hydrocolloids**, v.23, n.1, p.175-180. 2009.

MATTIOLIT, T. A., TRAN-THI'LT, T., CHABACH, D., CIAN, A. D., WEISS, R. Hole Localization or Delocalization? An Optical, Raman, and Redox Study of Lanthanide Porphyrin-Phthalocyanine Sandwich-Type Heterocomplexes, *J. Phys. Chem.*, v.98, p. 8279-8288, 1994.

MOTHÉ, C. G.; RAO, M. A. Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: effect of concentration and blending. **Food Hydrocolloids**, v. 13, p. 501-506, 1999.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z. Caracterização reológica de blendas de gomas cajueiro e xantana em suco. **Rev. Analytica**, n. 2, p. 59-64, 2002.

MOTHÉ, C.G.; CORREIA, D.Z.; CARESTIAO, T. **Potencialidades do Cajueiro: caracterização tecnológica e aplicação**. Publit Soluções Editoriais Ltda, Rio de Janeiro, 2006. 194p.

NAKANISHI, T.; MIYASHITA, N.; MICHINOBU, T.; WAKAYAMA, Y.; TSURUOKA, T.; ARIGA, K.; KURTH, D. G. Perfectly straight nanowires of fullerenes bearing long alkyl chains on graphite. **J. American Chemical Society**, v. 128, p. 6328-6329, 2006.

NOHRIA R., KHILLAN, R K., SU, Y., DIKSHIT R., LVOV Y., VARAHRAMYAN, K. Humidity sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 114, n. 1, 218-222, 2006.
OLIVEIRA JR., O.N.; RIUL, JR. A.; FERREIRA, M.; ZUCOLOTTO, V.; LEITE, V.B.P. **Polímeros na era da nanotecnologia: controle molecular em filmes nanoestruturados**. Material Didático da IX Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, 11 a 16 de Julho de 2004, Salvador, Bahia.

OSMANBAS, O. A., KOCA, A., OZÇESMECI, Y., OKUR, A. Y., GUL, A. Voltammetric, spectroelectrochemical, and electrocatalytic properties of thiol-derivatized phthalocyanines. **Electrochimica Acta**, n. 53, 4969–4980, 2008.

PAULA, H. C. B.; GOMES, F. J. S.; DE PAULA, R. C. M. Swelling studies of chitosan/cashew nut gum physical gels. **Carbohydr. Polym.**, v. 48, p. 313-318, 2002.

PATERNO, L. G.; MATTOSO, H. L. C.; DE OLIVEIRA, O. N. Ultrathin polymer films produced by the self-assembly technique: Preparation, properties and applications., **Quim. Nova**, Vol. 24, 2001a, pp. 228-235.

PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H.C. Effect of pH on the preparation of self-assembled films of poly(o-ethoxyaniline) and sulfonated lignin, **Polymer**, v. 42, 5239-5245, 2001b.

PASSOS, I. N. G., RIBEIRO Jr., et al., Nanocompósitos Eletroativos de Poli-*o*-Metoxianilina e Polissacarídeos Naturais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, 1158-1162, 2007.

QUINN, J. F.; JOHNSTON, A. P. R.; SUCH, G. K.; ZELIKIN, A. N.; CARUSO, F. Next generation, sequentially assembled ultrathin films: beyond electrostatics, **Chem. Soc. Rev.**, v. 36, p. 707–718, 2007.

ROCHA, F. R. P., TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-Vis. **Química Nova**, v. 27, n. 5, 807-812, 2004.

ROCO, M. C. International strategy for nanotechnology research and development, **J. Nanopart. Res.**, v. 3, p. 353–360, 2001.

SAGIV, J. Organized monolayers by adsorption, I. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. **J. Am. Chem. Soc.** v. 102, p. 92-98, 1980.

SANTOS, M. C., MIWA, D. W., MACHADO, S. A. S., AVACA L. A.; Estudos da deposição em subtensão de cádmio sobre ouro policristalino na presença de Diferentes ânions co-adsorvidos. **Química Nova**, v. 24, p. 465-472, 2001.

SANTOS JR., J.R. **Propriedades eletroquímicas de ftalocianinas de ferro e cobalto para a redução de oxigênio**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo. São Carlos, 1991.

SCHIRATO, G. V.; MONTEIRO F. M. F.; SILVA, F. O.; LIMA FILHO, J. L.; LEÃO, A. M. A. C.; PORTO, A. L. F. O polissacarídeo do *Anacardium occidentale* L. na fase inflamatória do processo cicatricial de lesões cutâneas. **Ciência Rural, Santa Maria**, v. 36, n. 1, p. 149-154, 2006.

SEROV, I. N.; ZHABREV, V. A.; MARGOLIN, V. I. Problems of nanotechnology in modern materials science. **Glass Phys. Chem.**, v. 29, n. 2, p. 169–178, 2003.

SIQUEIRA Jr., Jr. Filmes automontados de quitosana/ftalocianinas metálicas: caracterização e aplicação em sensores. 2006, 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006a.

SIQUEIRA Jr., J.r.; GASPAROTTO, L.H.S.; CRESPILO, F.N.; CARVALHO, A.J.F.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JR., O.N. Physicochemical properties and sensing ability of metallophthalocyanines/chitosan nanocomposites. **J. Phy. Chem. B**, v. 110, p. 22690-22694, 2006b.

SIQUEIRA Jr., J.r.; GASPAROTTO, L.H.S.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JR., O.N. Processing of electroactive nanostructured films incorporating carbon nanotubes and phthalocyanines for sensing. **J. Phy. Chem**, v. 112, p. 9050-9055, 2008.

TICIANELLI, E.A. & GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: Princípios e aplicações**. Edição, Edusp, São Paulo, p. 217, 2005.

TOMA, H.E. **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**. Oficina de Textos, São Paulo, 2004.

TOMA, H.E. A nanotecnologia das moléculas. **Química nova na escola**, v. 21, p. 3-9, 2005.

TOSIN, F. F. S. **Polissacarídeos da goma de exsudato e da polpa dos Frutos de *Prunus Persica*: caracterização estrutural e análises reológicas**. 2008. (Doutorado em Ciências-bioquímica) – Universidade Federal do Paraná. Paraná, 2008.

VERBEKEN, D.; DIERCKX, S.; DEWETTINCK, K. Exudate gums: occurrence, production, and applications. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 63, p. 10-21, 2003.
VOGEL. **Análise Química Quantitativa**. 5ª Edição, Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1992.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Quím. Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZUCOLOTTO, V. **Compósitos poliméricos nanoestruturados de azocorantes, ftalocianinas e polímeros luminescentes**. 2003, 130 f. Dissertação (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2003a.

ZUCOLOTTO, V.; FERREIRA, M.; CORDEIRO, M.R.; CONSTANTINO, C.J.L.; BALOGH, D.T.; ZANATTA, A.R.; MOREIRA, W.C.; OLIVEIRA JR., O.N. Unusual interactions binding iron tetrasulfonated phthalocyanine and poly(allylaminehydrochloride) in layer-by-layer films. **J. Phys. Chem. B**, v.107, p. 3733-3737, 2003b.

ZUCOLOTTO, V., M. FERREIRA, et al. Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications. **Sens. Actuators B**, v.113, n.2, p.809-815. 2006a.

ZUCOLOTTO, V.; PINTO, A.P.A., TUMOLO, T.; MORAES, M.L.; BAPTISTA, M.S.; RIUL JR., A.; ARAÚJO, A.P.U.; OLIVEIRA JR., O.N. Catechol biosensing using a nanostructured layer-by-layer film containing Cl-catechol 1,2-dioxygenase. **Biosens. Bioelectron.** v. 21, p. 1320-1326, 2006b.

ZAMPA, M. F., SANTOS Jr., J. R. S., et al., Natural Gum-Assisted Phthalocyanine Immobilization in Electroactive Nanocomposites: Physicochemical Characterization and Sensing Applications. **Biomacromol.**, v. 8, n.11, p. 3408–3413. 2007.

WATANABE, A. M., *Tese de mestrado*, Universidade de São Paulo, 2006.

Wael, K., Peeters, K., et al., Electrochemical and spectroscopic characterization of a gold electrode modified with 3,4',4'',4''' copper(II) tetrasulphonated phthalocyanine. **J. Electroanal. Chem.**, v. 603, p. 212-218, 2007.

Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. Self-assembly at all scales. **Science**, v. 295, p. 2418-2421, 2002.

Wrobel, E. C., Oliveira, M. C., Wohnrath, K., Garcia J. R., Santos P. M., Lazzarotto, M. Caracterização espectroscópica e eletroquímica do filme Langmuir-Blodgett do *para-terc*-butilcalix[6]areno. In: Cd-room do XVI ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, Blumenau, Santa Catarina: Sociedade Brasileira de Química, 2008.

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](#)