

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

CLICIANE GUADALUPE DE JESUS

**FILMES AUTOMONTADOS DO CLORETO DE 3-n-PROPILPIRIDÍNIO
SILSESQUIOXANO E FTALOCIANINA DE COBRE OBTIDOS PELA TÉCNICA
LbL: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

PONTA GROSSA

2009

CLICIANE GUADALUPE DE JESUS

**FILMES AUTOMONTADOS DO CLORETO DE 3-n-PROPILPIRIDÍNIO
SILSESQUIOXANO E FTALOCIANINA DE COBRE OBTIDOS PELA TÉCNICA
LbL: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da UEPG como requisito para à obtenção do título de Mestre em Química Aplicada.

Orientadora: *Profa. Dra. Christiana Andrade Pessôa*

Co-orientadora: *Profa. Dra. Karen Wohnrath*

PONTA GROSSA

2009

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG Jesus, Cliciane Guadalupe de

automontados do cloreto de 3-n- Propilpiridínio silsesquioxano e ftalocianina de cobre obtidos pela técnica LbL :
preparação, caracterização e aplicações. / Cliciane Guadalupe de Jesus. Ponta Grossa, 2009.
104f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada – Área de Concentração : Química), Universidade Estadual de
Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Christiana Andrade Pessôa
Co-orientadora : Profa. Dra. Karen Wohnrath

1.Silsesquioxano. 2. Ftalocianina tetrassulfonada de cobre.
3. Filmes Layer-by-Layer. 4. Filmes automontados. 5. Sensores.
6. Dopamina. I. Pessôa, Christiana Andrade. II. Wohnrath, Karen.
III. T.

DD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO


CLICIANE GUADALUPE DE JESUS


**“FILMES AUTOMONTADOS DO CLORETO DE 3-n-PROPILPIRIDÍNIO
SILSESQUIOXANO E FTALOCIANINA DE COBRE OBTIDOS PELA TÉCNICA
LBL: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES”**

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

Orientadora:


Prof.^a. Dr.^a. Christiana Andrade Pessoa
Departamento de Química, UEPG/PR


Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Junior
Departamento de Química, UFPR/PR


Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi
Departamento de Química, UNICENTRO

Ponta Grossa, 27 de fevereiro de 2009.

“De tudo ficaram três coisas:
A certeza de que estamos começando;
A certeza de que precisamos continuar e;
A certeza de que podemos ser interrompidos antes de terminar.
Fazer da queda um passo de dança;
Do medo uma ponte do sonho, uma escada;
Da procura um encontro.
Só assim terá valido a pena existir.”

Fernando Pessoa

Dedico aos meus pais e aos meus irmãos
Carla, Junior e Amazonas.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

À minha família, pelo apoio dado em todos os momentos.

Aos meus sobrinhos Willian, Michael, Wellington e Thalles, pelos sorrisos.

À minha orientadora Prof^a. Dra. Christiana Andrade Pessôa por me guiar na realização desse trabalho, por toda ajuda e ensinamentos dados durante esse período e pela amizade e confiança demonstrada em meu trabalho.

A Profa. Dra. Karen Wohnrath, pela co-orientação e amizade e pela contribuição com seus conhecimentos e sugestões.

Ao Prof. Jarem Raul Garcia, pelo auxílio nas medidas eletroquímicas.

Ao Prof. Sérgio Toshio Fujiwara, pelo fornecimento do polieletrólito.

A Profa Lucimara Stolz Roman e a doutoranda Carla Daniele Canestraro pelas medidas de microscopia de força atômica (AFM).

Aos professores e colegas do Mestrado em Química Aplicada da UEPG

Aos amigos, Paulo, Dyovani, Tatiane, Bianca, Cristiane e ao Fábio por estarem sempre me ajudando e tirando minhas dúvidas no laboratório e pela amizade.

À todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Filmes nanoestruturados formados entre o polímero 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (designado como SiPy⁺Cl⁻) e ftalocianina tetrasulfonada de cobre (II) (CuTsPc) foram produzidos usando a técnica *Layer-by-Layer* (LbL). A formação dos filmes foi monitorada por espectroscopia na região do UV-Vis, acompanhando-se a absorbância da banda Q da ftalocianina em 617 nm. Observou-se que a absorbância aumentou linearmente com o número de bicamadas para os filmes SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc ou CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻, indicando que a mesma quantidade de material foi depositado a cada bicamada depositada. Espectros FTIR mostraram que há interação específica entre os grupos SO₃⁻ da CuTsPc e o anel piridínio do polycation, SiPy⁺Cl⁻. Estudos da morfologia da superfície dos filmes mostraram que a rugosidade média e espessura dos filmes aumentam de acordo com o número de bicamadas. Os filmes foram empregados para detectar DA e AA, utilizando-se a técnica de voltametria cíclica. Observou-se que o número de bicamadas e a seqüência de deposição das mesmas influenciam diretamente sobre a resposta eletroquímica na presença dos analitos. Filmes LbL com menor número de bicamadas (1 a 5 bicamadas) apresentaram maiores valores de corrente, fato este atribuído a maior facilidade de difusão das espécies à superfície do eletrodo, aumentando a eficiência do processo de transferência de elétrons. Com relação à seqüência de deposição das bicamadas constatou-se que o filme CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ não mostrou picos redox na faixa de potencial de -0,2 V a 1,6 V vs Ag/AgCl na presença de DA e AA. Enquanto que o filme SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, apresentou um pico de oxidação bem definido em aproximadamente 1,2 V, para DA e em 0,8 V para AA, o qual aumentou linearmente com a concentração dos analitos utilizando HCl como eletrólito suporte. Estudos em diferentes velocidades de varredura do eletrodo SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc na presença dos analitos mostraram que a corrente de pico anódica (I_{pa}) aumenta linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura (v^{1/2}), indicando que o processo de transferência de elétrons é controlado pela difusão das espécies à superfície do eletrodo. A relação entre I_{pa}/v^{1/2} vs v, resultou numa curva exponencial, confirmando a existência do processo eletrocatalítico resultante da oxidação da DA e AA proporcionada pela CuTsPc. Utilizando-se a técnica de voltametria de pulso diferencial, o eletrodo SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc foi capaz de distinguir AA e DA quando presentes numa mesma solução, com um diferença de potencial de aproximadamente 400 mV, no intervalo de concentração de 9,0x10⁻⁵ a 2,0x10⁻⁴ molL⁻¹ (em pH 3) e limites de detecção (LOD) da ordem de 10⁻⁵ molL⁻¹.

Palavras-chave: silsesquioxano, ftalocianina tetrasulfonada de cobre, filmes *Layer-by-Layer*, filmes automontados, sensores, dopamina.

ABSTRACT

Nanostructured films composed by a 3-n-propylpyridinium silsesquioxane polymer (designated as SiPy⁺Cl⁻) and copper (II) tetrasulphophthalocyanine (CuTsPc) were produced using the Layer-by-Layer technique (LbL). The deposition of the bilayers was monitored by UV-Vis spectroscopy accompanying the absorbance of Q-band at 617 nm. It was observed that the absorbance linearly increased with the number of SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc or CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ bilayers, indicating that the same amount of material was deposited at each step of film formation. FTIR spectra showed that there is a specific interaction by the SO₃⁻ groups of CuTsPc and the pyridinium groups of the polycation, SiPy⁺Cl⁻. Morphological studies of films surfaces showed that their roughness and thickness increase with the number of bilayers. The films were employed to detect dopamine (DA) and ascorbic acid (AA) using cyclic voltammetry. It was observed that the number and the sequence of bilayers deposition directly influenced on the electrochemical response in presence of the analytes. LbL films with lower number of bilayers (1 to 5 bilayers) presented higher current values in presence of the analytes, which is attributed to the higher facility of diffusion of target species to the electrode surface and enhancement of the efficiency of the electron transfer process. Considering the sequence of bilayers deposition, it was observed that the CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ film did not show any redox peaks in the potential range -0.2 V to 1.6 V vs Ag/AgCl in presence of DA and AA. In contrast, the SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc LbL film, presented a defined oxidation redox peak at approximately 1.2 V for DA and 0.8 V for AA, which linearly increased with DA concentration in HCl 1.0x10⁻³ molL⁻¹ electrolyte solution (pH 3). Studies in different scan rates for the SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc LbL film in presence of these analytes showed that the anodic peak current (I_{pa}) linearly increased with the square root of the scan rate (v^{1/2}) which is a typical behavior for systems governed by a diffusion controlled mechanism. The relationship I_{pa}/ v^{1/2} vs v resulted in an exponential profile, confirming the existence of an electrocatalytical process for both AA and DA provided by CuTsPc in the LbL film. Using differential pulse technique, films comprising SiPy⁺/CuTsPc were able to distinguish between DA and ascorbic acid (AA), with a potential difference of approximately with 400 mV, in the concentration range of 9.0x10⁻⁵ to 2.0x10⁻⁴ molL⁻¹ (in pH 3.0) and detection limits in the order of 10⁻⁵ molL⁻¹.

Keywords: silsesquioxane, tetrasulphophthalocyanine, *Layer-by-Layer* films, self-assembled films, sensors, dopamine:

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO	18
1.1	APRESENTAÇÃO.....	18
1.2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
1.3	TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DE FILMES.....	19
1.3.1	<i>Dip coating</i>	20
1.3.2	<i>Spin Coating</i>	21
1.3.3	<i>Casting</i>	21
1.3.4	<i>Langmuir-Blodget</i>	22
1.4	FILMES AUTOMONTADOS POR LbL.....	24
1.4.1	HISTÓRICO.....	24
1.4.2	TIPOS DE FILMES AUTOMONTADOS E MECANISMOS DE ADSORÇÃO.....	25
1.5	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE FILMES LbL.....	27
1.5.1	Aplicações dos filmes automontados como sensores.....	28
1.5.2	Aplicações dos filmes automontados como biossensores.....	30
1.6	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS.....	32
1.6.1	Caracterização Espectroscópica por UV-Vis	32
1.6.2	Caracterização Espectroscópica por FTIR	34
1.6.3	Caracterização Morfológica por Microscopia de Força Atômica...	35
1.6.4	MÉTODOS ELETROQUÍMICOS	38
1.6.4.1	Voltametria.....	38
1.6.4.2	Voltametria cíclica	38
1.6.4.3	Voltametria de pulso diferencial	42
1.7	POLIELETRÓLITO CLORETO DE 3-N-PROPILPIRIDÍNIO SILSESQUIOXANO (SiPy ⁺ Cl ⁻).....	44

1.8	FTALOCIANINAS.....	46
2.0	DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA	48
3.0	OBJETIVOS	49
4.0	PARTE EXPERIMENTAL	50
4.1	REAGENTES UTILIZADOS.....	50
4.2	PREPARAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS.....	50
4.3	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA NA REGIÃO DO UV-Vis	52
4.4	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	52
4.5	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA (MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	52
4.6	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	53
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	MONITORAMENTO DO CRESCIMENTO DOS FILMES.....	55
5.2	CARACTERIZAÇÃO POR FTIR.....	60
5.3	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	65
5.4	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	68
5.5	ESTUDOS ELETROQUÍMICOS PARA VERIFICAR A VIABILIDADE DE APLICAÇÃO DOS FILMES COM SENSORES ELETROQUÍMICOS.....	73
5.5.1	Detecção de dopamina	73
5.5.2	Detecção de ácido ascórbico.....	79
5.6	TESTE DE APLICAÇÃO DO ELETRODO SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE DOPAMINA E ÁCIDO ASCÓRBICO.....	83

6.0	CONCLUSÕES	90
7.0	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	92
8.0	REFERÊNCIAS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por <i>dip coating</i>	20
Figura 2	Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por spin coating.....	21
Figura 3	Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por <i>casting</i>	22
Figura 4	Representação esquemática do método Langmuir-Blodgett para a fabricação de filmes. A) orientação das moléculas na subfase; B) transferência das monocamadas para um substrato a partir da retirada do mesmo (deposição da 1ª monocamada) e C) imersão do substrato e deposição da 2ª monocamada.....	23
Figura 5	Representação esquemática da fabricação de filmes automontados pela técnica <i>Layer-by-Layer</i>	25
Figura 6	Esquema da deposição dos filmes PDDA/TiO ₂ revestido com CuTsPc.....	29
Figura 7	Esquema de deposição do filme LBL. Eletrodo de ouro foi primeiramente funcionalizado negativamente com o ácido 11-mercaptopodiólico (MUA), e, em seguida, automontado alternativamente com a soluções de polímero redox carregada positivamente e Enzima/ SWNT carregado negativamente.....	31
Figura 8	Espectros de absorção na região do UV-vis para filmes automontados de QNiTsPc em pH 4, com diferentes números de bicamadas.....	33
Figura 9	Espectro de FTIR modo transmissão para os filmes <i>casting</i> I) PAMAM, II) PAMAM-NT, III) NiTsPc e para os filmes LbL de IV) PAMAM/NiTsPc, V) PAMAM-NT/NiTsPc contendo 15 bicamadas	34
Figura 10	Espectro de FTIR para os filmes <i>casting</i> de PANI e CuTsPc e para o filme LbL PANI/CuTsPc contendo 20 bicamadas.....	35

Figura 11	Esquema de funcionamento do Microscópio de Força Atômica...	36
Figura 12	Imagens de AFM 3D das topografias do substrato ITO e do filme automontado (PVS/PAMAM-Au), contendo de 1 a 3 bicamadas.....	37
Figura 13	Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial, E_i , o potencial final, E_f , os potenciais máximo, $E_{máx}$, e mínimo, E_{min}	39
Figura 14	Voltamograma cíclico de espécies redox em solução e os principais parâmetros.....	40
Figura 15	Voltamogramas cíclicos para (a) PAH/NiTsPc e (b) PAH/FeTsPc com diferentes números de bicamadas. Eletrólito suporte: solução de HCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$, $v=50 \text{ mVs}^{-1}$, 25°C	41
Figura 16	Voltamogramas cíclicos do ácido ascórbico sobre o eletrodo contendo os íons $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ confinado no filme $(\text{PAH-CMC})_5$, em diferentes concentrações: (a) 0 mM; (b) 5 mM; (c) 10 mM e (d) 15 mM em tampão Tris-HCl 10 mM contendo 150 mM NaCl e $v= 0,05 \text{ V/s}$	42
Figura 17	Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo em voltametria de pulso diferencial. (a), Em instrumentos analógicos; (b), Em instrumentos digitais. A corrente é amostrada em S_1 e S_2 e a diferença entre elas é que é registrada: $I = I_{Sa} - I_{S1}$	43
Figura 18	Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo $(\text{PDDA/MWNT})_5/\text{GC}$ em soluções contendo diferentes concentrações de cisteína (a) $0,0 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$, (b) $20 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$, (c) $40 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$, (d) $117 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$, (e) $233 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$, (f) $423 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$, (g) $805 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$ e (h) $1300 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$. Eletrólito suporte: solução tampão fosfato $0,16 \text{ molL}^{-1}$ (pH 7,4).....	44
Figura 19	Estrutura do polycátion SiPy^+Cl^-	45

Figura 20	Estrutura de uma metaloftalocianina.....	47
Figura 21	Representação esquemática da preparação de 1 bicamada do filme SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuPsTc.....	51
Figura 22	Espectro de absorção na região do UV-VIS das soluções dos polieletrólitos utilizados para a fabricação dos filmes automontados, SiPy ⁺ Cl ⁻ e CuTsPc em uma concentração 2 mg/mL e pH=8,0.....	56
Figura 23	Acompanhamento do crescimento do filme a partir da banda com ABS máxima (em 617nm) em função do tempo de imersão na solução para formação do filme SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc em pH 8.....	57
Figura 24	Espectros de absorção na região do visível para filmes automontados de (A) CuTsPc/SiPy ⁺ Cl ⁻ , (B) SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc e a relação entre a absorbância da banda em 617 nm e 618 nm em função do número de bicamadas para os sistemas CuTsPc/SiPy ⁺ Cl ⁻ (A.1) e SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc (B.1), respectivamente.....	59
Figura 25	Espectro de FTIR do polication SiPy ⁺ Cl ⁻ em pastilha de KBr (modo transmissão).....	61
Figura 26	Espectros de FTIR para os polieletrólitos (A) SiPy ⁺ Cl ⁻ , (B) CuTsPc (modo transmitância) e para os filmes automontados de (C) SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc, (D) CuTsPc/SiPy ⁺ Cl ⁻ (modo reflectância)....	62
Figura 27	Imagens de AFM para o substrato FTO e dos precursores SiPy ⁺ Cl ⁻ e CuTsPc. Janela de varredura de 10x10µm.....	65
Figura 28	Imagens de AFM para o filme automontado de Sipy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc contendo diferentes números de bicamadas, como indicado. Janela de varredura de 10x10µm.....	67
Figura 29	Voltamograma cíclico para o substrato FTO, em HCl 1x10 ⁻³ molL ⁻¹ a 50 mVs ⁻¹	69

Figura 30	Voltamogramas cíclicos para os filmes automontados de CuTsPc/SiPy ⁺ Cl ⁻ e SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc e para os filmes de CuTsPc e SiPy ⁺ Cl ⁻ na presença de [DA]=1x10 ⁻³ molL ⁻¹ .com velocidade de varredura de: 50 mV s ⁻¹ , em HCl 1x10 ⁻³ molL ⁻¹ e pH=3,0.....	70
Figura 31	Voltamogramas cíclicos para o filme SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc contendo diferentes números de bicamadas. v=50 mV s ⁻¹ e [DA]=1x10 ⁻³ molL ⁻¹	71
Figura 32	Voltamogramas cíclicos para detecção de [DA]= 1x10 ⁻³ molL ⁻¹ , em HCl 1x10 ⁻³ molL ⁻¹ a 50 mVs ⁻¹ , para o substrato FTO e para os filmes contendo 5 bicamadas: SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc e CuTsPc/SiPy ⁺ Cl ⁻	74
Figura 33	Relação entre I _{pa} /v ^{1/2} em função da velocidade de varredura do eletrodo modificado SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc. Dados obtidos dos voltamogramas cíclicos registrados em diferentes velocidades de varredura (20, 40, 60, 80 e 100 mVs ⁻¹) em solução de HCl 1x10 ⁻³ molL ⁻¹ (pH 3,0) contendo 1,0 x 10 ⁻³ molL ⁻¹ de dopamina....	75
Figura 34	Representação esquemática da oxidação da dopamina para dopaminaquinona.....	76
Figura 35	Voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura (20, 40, 60, 80 e 100 mVs ⁻¹) em filmes automontados contendo 5 bicamadas de SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc. O gráfico inserido mostra a relação linear entre I _{pa} e v ^{1/2} na presença de 1,0 x 10 ⁻³ molL ⁻¹ de DA.....	76
Figura 36	Voltamogramas cíclicos para os filmes automontados (A) SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc com v= 50 mVs ⁻¹ para diferentes concentrações de DA, na faixa de 1,96 x10 ⁻⁴ a 1,31 x10 ⁻³ molL ⁻¹ e (B) correlação entre I _{pa} e a concentração de DA para os eletrodos SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc, no eletrólito HCl 1x10 ⁻³ molL ⁻¹ (pH=3,0).....	77
Figura 37	Resposta eletroquímica do eletrodo de (SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc) ₅ , após lavagem v= 50 mVs ⁻¹	78

Figura 38	Correlação entre a corrente de pico anódica e o número de ciclos para o filme SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc, em 1x10 ⁻³ molL ⁻¹ de DA, no eletrólito de HCl 1x10 ⁻³ molL ⁻¹ pH 3,0, v=50 mV/s.....	79
Figura 39	Voltamogramas cíclicos para detecção de [AA]= 1x10 ⁻³ molL ⁻¹ , em HCl 1x10 ⁻³ molL ⁻¹ a 50 mVs ⁻¹ , para o substrato FTO e para os filmes contendo 5 bicamadas: SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc e CuTsPc/SiPy ⁺ Cl ⁻	80
Figura 40	Representação esquemática da oxidação do ácido ascórbico para desidroascórbico.....	80
Figura 41	Relação entre I _{pa} /v ^{1/2} em função da velocidade de varredura do eletrodo modificado SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc. Dados obtidos dos voltamogramas cíclicos registrados em diferentes velocidades de varredura (20, 40, 60, 80 e 100 mVs ⁻¹) em solução de HCl 1x10 ⁻³ molL ⁻¹ (pH 3,0) contendo 1,0 x 10 ⁻³ molL ⁻¹ de ácido ascórbico.....	81
Figura 42	Voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura (20, 40, 60, 80 e 100 mVs ⁻¹) em filmes automontados contendo 5 bicamadas de SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc. <i>Inset</i> mostra a relação linear entre I _{pa} e v ^{1/2} na presença de 1,0 x 10 ⁻³ molL ⁻¹ de AA.....	82
Figura 43	Voltamogramas cíclicos para os filmes automontados (A) SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc com v =50 mVs ⁻¹ para diferentes concentrações de AA, na faixa de 1,96 x10 ⁻⁴ a 1,31 x10 ⁻³ molL ⁻¹ e (B) correlação entre I _{pa} e a concentração de AA para os eletrodos SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc, no eletrólito HCl 1x10 ⁻³ molL ⁻¹ (pH=3,0).....	82
Figura 44	Correlação entre a corrente de pico anódica e o número de ciclos para o filme SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc, em 1x10 ⁻³ molL ⁻¹ de AA, no eletrólito de HCl 1x10 ⁻³ molL ⁻¹ pH 3,0 v=50 mV/s.....	83

- Figura 45** Voltamogramas de pulso diferencial para o filme automontado SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc com $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$ na presença de DA (A) e AA (B), na faixa de concentração de 9×10^{-5} a $2, \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ em HCl $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (pH 3,0). Curvas de calibração para DA (C) e AA (D). Condições: $E_{\text{pulso}} = 0,05 \text{ V}$, $\nu = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$ e tempo de pulso= 0,07 s..... 84
- Figura 46** Voltamogramas de pulso diferencial para o filme automontado de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc na presença de DA e AA, com concentração fixa de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ em tampão fosfato (pH 7,0). Condições: $E_{\text{pulso}} = 0,05 \text{ V}$, $\nu = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$ e tempo de pulso= 0,07 s..... 86
- Figura 47** Voltamogramas de pulso diferencial para o filme automontado de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc na presença de DA e AA, com concentração fixa de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ em HCl $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (pH 3,0). Condições: $E_{\text{pulso}} = 0,05 \text{ V}$, $\nu = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$ e tempo de pulso= 0,07 s..... 87
- Figura 48** Voltamogramas de pulso diferencial para o filme automontado de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc na presença simultânea de DA e AA, com concentração fixa de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (pH 3,0 e 7,0). Condições: $E_{\text{pulso}} = 0,05 \text{ V}$, $\nu = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$ e tempo de pulso= 0,07 s..... 88
- Figura 49** Voltamogramas de pulso diferencial para o filme automontado de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc na presença simultânea de DA e AA, com concentração fixa de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ em HCl $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (pH 3,0). Condições: $E_{\text{pulso}} = 0,05 \text{ V}$, $\nu = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$ e tempo de pulso= 0,07s..... 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Espessura e rugosidade exibidas pelos filmes LBL PAMAM/NiTsPc e PAMAM-NT/NiTsPc.....	38
Tabela 2	Descrição das condições de para preparação dos filmes automontados de cloreto de 3-n-propilpirídínio silsesquioxano e ftalocianina tetrassulfonada de cobre.....	50
Tabela 3	Espessura média por bicamada do filme SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc.....	59
Tabela 4	Atribuição das principais bandas (cm ⁻¹) para os espectros de FTIR mostrados na Figura 24.....	64
Tabela 5	Rugosidade média (Rms) para o substrato FTO e para os precursores SiPy ⁺ Cl ⁻ e CuTsPc	66
Tabela 6	Rugosidade média (Rms) para o filme automontado de Sipy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc contendo diferentes números de bicamadas.....	68
Tabela 7	Espessura média de acordo com o número de bicamadas para o filme SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc e os valores de I _{pa} obtidos numa concentração fixa de [DA]=1x10 ⁻³ molL ⁻¹	72
Tabela 8	Figuras de mérito analítico para o eletrodo SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc, na presença de DA e AA, na faixa de concentração de 9x10 ⁻⁵ a 2x10 ⁻⁴ molL ⁻¹	85
Tabela 9	Eletrodos modificados contendo ftalocianinas e seus respectivos valores de LOD para DA.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS

- AA** - Ácido ascórbico
- AFM** - Microscopia de Força Atômica
- Ag/AgCl** - eletrodo de referência de prata / cloreto de prata
- CoTsPc** - Ftalocianina tetrassulfonada de cobalto
- CuTsPc** - Ftalocianina tetrassulfonada de cobre
- CMC** - Carboximetil celulose
- CV** - Voltametria cíclica
- DA** - Dopamina
- DPV** - Voltametria de pulso diferencial
- Epa** - Potencial de pico anódico
- Epc** - Potencial de pico catódico
- FTO** - Óxido de estanho dopado com flúor
- GOx** - Glicose oxidase
- HA** - Ácido húmico
- Ipc** - Corrente de pico catódica
- Ipa** - Corrente de pico anódica
- ITO** - Óxido de estanho dopado com índio
- LB** - *Langmuir-Blodgett* .
- LbL** - *Layer-by-Layer*.
- LOD** – Limite de Detecção
- LUMO** - Orbital não-ocupado de menor energia
- MUA** - Ácido 11-mercaptopodecanóico
- MWNTs** - Nanotubos de carbono com paredes múltiplas
- NiTsPc** - Ftalocianina tetrassulfonada de níquel
- PAA** – Ácido Poliacrílico
- PAH** - Poli(alilamina) hidrocloreada
- PAMAM** - Poliamidoamina
- PANI** - Polianilina
- PB** - Azul da prússia
- PCP** - Pentaclorofenol
- PDAC** – Cloreto de Poli(dialildimetilamônio)
- PDDA** – Poli(dialildimetilamônio)

POEA - Poli(*o*-etoxianilina)

PVI - Poli(vinilimidazol)

PVS - Polivinilsulfônico

R – Fator de correlação

SiPy⁺Cl⁻- 3-n-Propilpiridínio Silsesquioxano

SPANI - Polianilina sulfonada

v – Velocidade de varredura

v^{1/2} – Raiz quadrada da velocidade de varredura

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

A procura por novos materiais que possam ser modificados em nível molecular tem sido objetivo de numerosas pesquisas no mundo inteiro^[1,2]. Isso vem acontecendo com o advento da nanotecnologia que estuda materiais compreendidos entre 1 e 100 nm, o que possibilita modular e se entender as propriedades de diversos materiais.

As técnicas de fabricação de filmes finos se destacam, pois dispositivos a base desses filmes representam economia de material e baixo peso molecular, o que possibilita o seu uso em inúmeros tipos de dispositivos como eletrocrômicos, fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, entre outros^[3].

Diversas técnicas são empregadas para obtenção de filmes finos, dentre elas destacam-se a *Langmuir-Blodgett* (LB) e a de Automontagem *Layer-by-Layer* (LbL)^[4-7]. Tais técnicas têm-se sobressaído em relação às demais, pois permitem organizar moléculas individuais em estruturas alternadas com alto controle de espessura. Porém a técnica LbL quando comparada à técnica de LB na fabricação de filmes nanoestruturados tem como principal vantagem a simplicidade experimental^[1,8]. Esta técnica consiste basicamente na adsorção de camadas nanométricas alternadas entre espécies de cargas opostas via interações iônicas^[5,6].

Neste sentido, esse trabalho tem por finalidade a fabricação de filmes nanoestruturados entre o polication cloreto de 3-n-propilpiridíniosilsesquioxano, designado por SiPy⁺Cl⁻ e o poliânion ftalocianina tetrassulfonada de cobre (CuTsPc) a partir da técnica de automontagem.

Os filmes automontados foram caracterizados utilizando-se técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. Verificou-se a formação de interações moleculares específicas entre os materiais e as propriedades eletroquímicas através do comportamento redox da ftalocianina. Com base nos resultados obtidos, este filme foi aplicado como modificador para a detecção de dopamina e ácido ascórbico.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fabricação de filmes finos desponta na área científico-tecnológica devido a sua interdisciplinaridade, que envolve profissionais das áreas de física, química, biologia e engenharia de materiais, o que vem fortalecendo ainda mais o seu desenvolvimento. Metodologias de obtenção de filmes ultrafinos constituem uma área em contínuo avanço, sendo ponto de partida para o emprego de diferentes materiais em setores até então inimagináveis.

Filme é o termo que se aplica à matéria condensada restrita a duas dimensões (no caso de filmes finos), disposta em camadas inseridas em uma superfície. Quanto à espessura os filmes finos podem ser classificados em nanométricos, micrométricos e milimétricos referindo-se as faixas de 0,1–100 nm, 0,1–100 μm e 0,1–100 mm, respectivamente^[3].

O **substrato** é a superfície que suporta fisicamente um filme. Um bom substrato é aquele que fornece um suporte mecânico para o filme sem que influencie nas características do filme, então depositado^[3]. Existem diversos tipos de substratos cada um com uma finalidade específica. Os tipos de substratos mais utilizados são vidros modificados, metais, cerâmicas policristalinas e monocristalinas e óxidos metálicos tais como FTO e ITO (óxidos de estanho dopado com flúor e com índio, respectivamente), materiais de carbono, dentre outros.

Com relação aos filmes o termo **deposição** refere-se aos métodos nos quais átomos ou moléculas são adicionados à superfície dos filmes que está sendo preparado sobre um determinado substrato, que por sua vez é uma fase condensada distinta da fase que atua como fonte de material^[3].

1.3 TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DE FILMES

Existem diversas técnicas para a deposição de filmes finos entre elas pode-se citar a *casting*, *spin coating*, *dip coating*, *Langmuir-Blodgett* e a *Layer-by-Layer*.

A seguir será realizada uma breve descrição das principais técnicas atualmente utilizadas na preparação de filmes finos, dando uma maior ênfase à técnica de LbL, a qual foi utilizada neste trabalho.

1.3.1. Dip coating

A técnica *Dip Coating* consiste em mergulhar perpendicularmente um substrato dentro da solução contendo a substância de interesse e depois retirá-lo da mesma. O processo de imersão e emersão deve apresentar velocidade controlada e sem nenhum tipo de vibração a fim de permitir uma deposição homogênea. Além disso, o tempo de deposição também é um fator importante na qualidade do filme. A técnica de *Dip Coating* pode ser representada pela Figura 1:

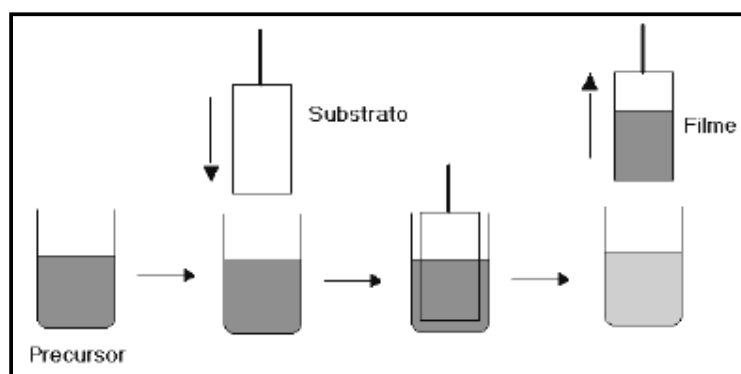


Figura 1: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *dip coating*^[9].

Alguns parâmetros na obtenção são decisivos na espessura das camadas do filme tais como velocidade de imersão/emersão do substrato, ângulo de inclinação do substrato com relação à superfície do líquido, concentração e viscosidade da solução.

Neste sentido, Avellaneda, C. O. et al, produziram um eletrodo modificado pela técnica *dip-coating*. Para tal, um substrato de ITO previamente limpo, foi mergulhado em uma solução de Nb_2O_5 , com velocidade constante de 12 cm/min. Os filmes foram hidrolisados no ar durante 5 minutos e em seguida tratados a 350°C por 15 min, repetiu-se o processo para obter filmes com 3 camadas. Em seguida foram calcinados a 560°C durante 3 horas em atmosfera de O_2 . Medidas ópticas demonstram boa estabilidade e reversibilidade na transmissão óptica dos filmes, variando de quase transparente ($T=80\%$) para - azul escuro ($T=15-20\%$)^[10].

1.3.2 Spin Coating

O método *Spin Coating* (Figura 2) resume-se em depositar gotas da solução inicial sobre um substrato que apresente um movimento de rotação. A evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição permite acelerar os processos de hidrólise e condensação iniciados, quando em contato com a umidade do ambiente. Nesta técnica, a viscosidade da solução, tempo e velocidade de rotação são parâmetros importantes para a deposição de um filme estável e homogêneo.

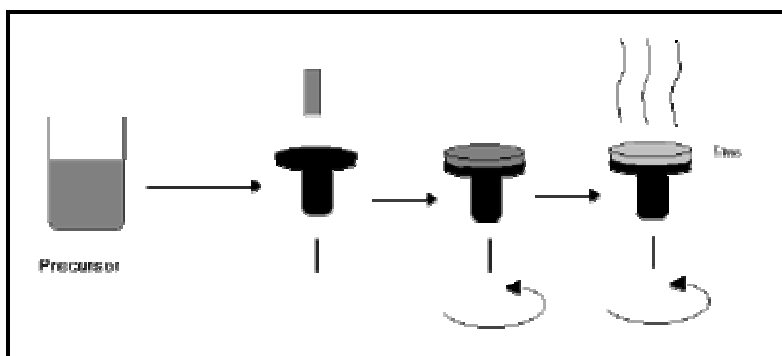


Figura 2: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *spin coating*.

Lakiss, L. et al prepararam um filme fino nanoporoso dopado com clusters de cobre pela técnica *spin coating* em placas de vidro. Verificou-se que as propriedades dos filmes, incluindo rugosidade superficial, aderência, porosidade e espessura, são fortemente determinadas pela estabilidade das nanopartículas coloidais nas suspensões de recobrimento. Além disso, o tipo de agente ligante, as condições de spin e *annealing* (procedimento realizado após a deposição para aliviar tensões) dos filmes influenciam na porosidade e propriedades ópticas dos filmes obtidos^[11].

1.3.3 Casting

A técnica de *casting* é baseada no espalhamento da solução precursora da amostra sobre um substrato (geralmente uma placa de vidro). Após a evaporação total do solvente utilizado o filme é formado sobre a superfície do substrato. A evaporação do solvente pode ser acelerada por aquecimento. A espessura do filme

pode ser controlada ajustando-se a concentração da amostra na solução. Esse método não é eficiente na construção de filmes muito finos como produzidos pelas técnicas de *spin* e *dip-coating*. A Figura 3 resume o procedimento para preparação de um filme *casting*.

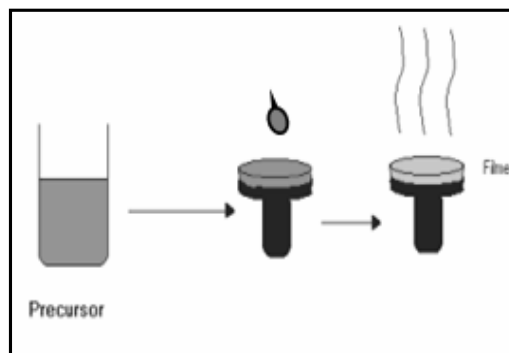


Figura 3: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *casting*.

Filmes obtidos pela técnica *casting* apesar de não apresentarem organização, representam uma maneira fácil e rápida de se modificar a superfície de eletrodos para obtenção de sensores eletroquímicos. Por exemplo, um sensor de ácido ascórbico foi confeccionado através da técnica de *drop-casting* com ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) dopado com nanopartículas de polianilina em um eletrodo de pasta de carbono impresso. O sensor mostrou boa seletividade e sensibilidade, na medida em que não respondeu a uma série de interferentes comuns tais como a dopamina, acetaminofeno, ácido úrico e ácido cítrico, mas foi capaz de detecção de ácido ascórbico em uma sensibilidade de $0,76 \mu\text{AmM}^{-1}$ e um limite de detecção de $8,3 \mu\text{M}^{[12]}$.

1.3.4 Langmuir-Blodgett (LB)

Outra técnica é a chamada *Langmuir-Blodgett* na qual o material é dissolvido em solvente orgânico volátil (imiscível em água) e depois espalhado sobre a água contida em uma cuba, denominada de cuba de *Langmuir*. Depois que o solvente evapora, uma barreira móvel comprime a monocamada para que ela se condense. Em seguida o filme LB é depositado, através da imersão de um substrato sólido.

Várias imersões e retiradas conferem ao filme multicamadas^[13]. O processo de formação e deposição do filme LB está representada pela Figura 4:

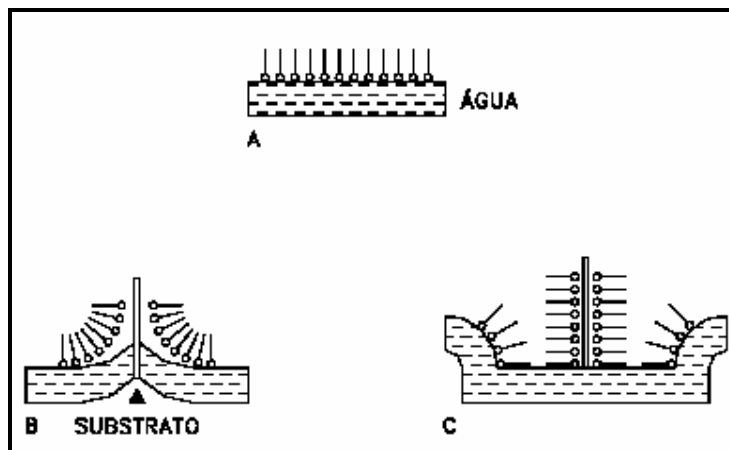


Figura 4: Representação esquemática do método Langmuir-Blodgett para a fabricação de filmes. A) orientação das moléculas na subfase; B) transferência das monocamadas para um substrato a partir da retirada do mesmo (deposição da 1ª monocamada) e C) imersão do substrato e deposição da 2ª monocamada^[8].

A técnica LB é uma das mais promissoras para a preparação de filmes finos, uma vez que permite: controle da espessura das monocamadas, deposição homogênea das monocamadas sobre o substrato e a possibilidade de se fazer multicamadas com diferentes composições.

Os filmes podem ser obtidos com diferentes materiais: ácidos graxos, derivados de hidrocarbonetos aromáticos, porfirinas, ftalocianinas, biomoléculas (fosfolipídios, proteínas, pigmentos, lignina, etc), polímeros convencionais e polímeros condutores^[8]. Um grande número de aplicações é conferido aos filmes LB, são exemplos: dispositivos eletrônicos, piro e piezelétricos, eletrodos e sensores eletroquímicos^[13-15]. Porém, a técnica LB requer equipamentos especiais e apresenta muitas limitações. Em muitos casos, a transferência das monocamadas pode apresentar dificuldades e ser bastante lenta, além de proporcionar uma baixa resistência mecânica e problemas com a estabilidade dos filmes. A técnica exige também ambientes sofisticados e laboratórios extremamente limpos e isolados, o que eleva o custo de fabricação em relação a outros tipos de filmes^[8,13].

Em contrapartida, a técnica de automontagem *Layer-by-Layer* (LbL) vem se mostrando cada vez mais atraente sendo uma das suas principais características a

simplicidade experimental. Esta será descrita com maior profundidade, uma vez que foi a técnica utilizada para preparação dos eletrodos modificados.

1.4 FILMES AUTOMONTADOS POR LbL

1.4.1 HISTÓRICO

A técnica de automontagem (do inglês *Self-Assembly*) também conhecida por “camada por camada” ou LbL (do inglês *Layer-by-Layer*)^[13], vem se destacando na produção de filmes ultrafinos devido a produção dos filmes acontecer de maneira simples^[16]. A técnica de automontagem foi proposta pela primeira vez no início da década de 1980, no trabalho pioneiro de Sagiv ^[13] baseada em adsorção química (geralmente ligações covalentes). No entanto, este fato requeria síntese de moléculas com funções específicas, limitando o método^[4].

Anos mais tarde essa técnica foi reformulada por Decher e colaboradores baseada agora na interação eletrostática^[8] entre camadas contendo grupos com cargas opostas, como descrito por Iler, já na década de 60^[4]. Oposta à técnica descrita por Sagiv, nenhuma ligação covalente precisa ocorrer entre as bicamadas formadas no filme^[17].

Esta técnica consiste em imergir um substrato sólido em soluções com polieletrólitos com cargas opostas^[18]. Desta maneira, um substrato sólido carregado, por exemplo, negativamente, é imerso em uma solução catiônica, para formar uma camada do polycation. Em seguida o substrato é imerso na solução aniônica, a fim de que o poliânion seja adsorvido sobre a camada de polycation previamente depositada^[17]. A cada camada depositada o substrato é deixado imerso por um determinado tempo, geralmente alguns minutos, na solução, depois é, então, lavado em uma solução aquosa com pH igual à da solução contendo os polieletrólitos para remover as moléculas que não foram adsorvidas. Ao final do processo o substrato é seco ao ar ou jato de N₂^[1], obtendo-se a primeira bicamada. Repetindo-se o processo tem-se o número de bicamadas desejadas. A Figura 5 ilustra a formação de uma bicamada pela técnica de automontagem.

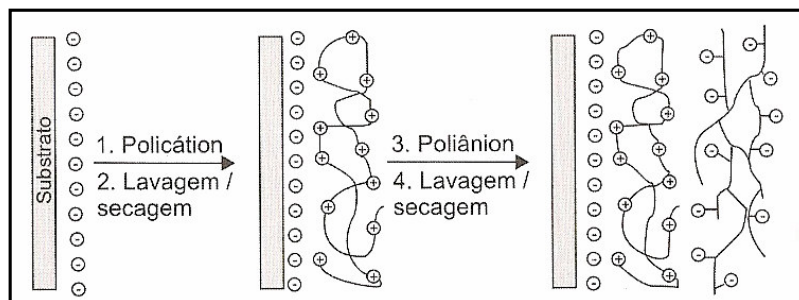


Figura 5: Representação esquemática da fabricação de filmes automontados pela técnica Layer-by-Layer^[13].

Uma grande variedade de materiais podem ser empregados na obtenção de filmes LbL, entre eles, polímeros sintéticos, nanopartículas, ácidos nucleicos e proteínas^[19]. Desta forma, a técnica LbL apresenta vasta aplicação em dispositivos eletroquímicos, memórias ópticas, diodos emissores de luz e como agentes fotodinâmicos para o tratamento do câncer^[4]. Os filmes automontados apresentam diversas características dependendo do tipo de adsorção ocorrido entre as bicamadas.

1.4.2 TIPOS DE FILMES AUTOMONTADOS E MECANISMOS DE ADSORÇÃO

Dependendo do mecanismo de adsorção entre as bicamadas, os filmes LbL podem ser classificados em quatro tipos: filmes automontados via interações eletrostáticas a partir de polieletrólitos altamente carregados; via interações eletrostáticas a partir de polieletrólitos parcialmente carregados; via interações secundárias como pontes de hidrogênio, interações hidrofóbicas ou em conjunto com interações eletrostáticas e via interações muito específicas^[17].

- a) Filmes automontados via interações eletrostática a partir de polieletrólitos altamente carregados

Nesses filmes as interações que governam o mecanismo de adsorção são do tipo iônica (eletrostática), desta maneira obtêm-se camadas altamente estáveis. O mecanismo de adsorção é limitado, pois termina quando ocorre equilíbrio entre as forças. Essas forças são resultantes da interação eletrostática entre a camada depositada e a nova camada que é adsorvida. Devido ao alto grau de atração entre

cargas opostas há formação de multicamadas extremamente finas de aproximadamente 1 nm de espessura e homogêneas^[17]. De acordo com Siqueira Jr (2006) a formação das bicamadas ocorre devido à compensação de cargas quando polieletrólitos com cargas opostas são depositados um sobre o outro^[4], sendo confirmada por medidas de potencial zeta em filmes produzidos entre poli(vinilimidazol) (PVI) e ácido poliacrílico (PAA)^[20].

b) Filmes automontados via interações eletrostáticas a partir de polieletrólitos parcialmente carregados

Nesses filmes as interações que governam são do tipo eletrostática, porém a utilização de polieletrólitos fracamente carregados altera a espessura das camadas, variando até uma ordem de grandeza quando comparados aos filmes produzidos com polieletrólitos altamente carregados. Assim, um fator importante a ser controlado é o pH das soluções dos polieletrólitos utilizados. Como descrito por Park et al (2001) em filmes contendo PAA e poli(alilamina hidrocloreada) (PAH), a espessura das camadas pode variar de 0,25 nm até 8 nm, isso ocorre, pois ao variar o pH das soluções o número de cargas disponíveis para adsorção também variam^[21]. Segundo Zucolotto et al (2004), a espessura das bicamadas no filme entre PS-119® e PAH foi variada por ordem de grandeza de 1 a 24 nm^[22], controlando-se o pH das soluções dos eletrólitos entre 4-10.

c) Filmes automontados via interações secundárias

Nesses filmes as interações entre as camadas não são somente do tipo eletrostáticas (iônicas), ocorrem também pontes de hidrogênio, interações hidrofóbicas ou associação entre essas e as eletrostáticas. Stockton & Rubner (1997) produziram filmes automontados entre polianilina (PANI) e uma variedade de polímeros não aniônicos como polivinilpirrolidona, álcool polivinílico, poliacrilamida e óxido de polietileno e observaram que a adsorção é conduzida por pontes de hidrogênio^[23].

d) Filmes automontados via interações específicas

As interações muito específicas em filmes automontados são incomuns, um exemplo, é a interação entre a avidina e a biotina relatada por Anzai et al (1998)^[24]. A adsorção entre as camadas de avidina e polímeros catiônicos (como PAA) só ocorrem devido a forte ligação entre avidina-biotina.

Um outro exemplo de formação de filmes via interações específicas foi descrita por Shimazaki et al (1997), o qual empregaram dois tipos de polímeros na fabricação dos filmes, o poli[2-(9-carbazol)etilmetacrilato] e poli[2-[(3,5-dinitrobenzoi)oxil] etilmetacrilato]. Ambos apresentam cadeias laterais com caráter doador e receptor de elétrons, respectivamente^[25]. Esses polímeros foram alternadamente adsorvidos sobre um substrato de ouro e a formação das multicamadas deu-se através da transferência de cargas.

1.5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE FILMES LbL

Nos últimos anos, áreas relacionadas à nanociência e nanotecnologia beneficiaram-se com o advento da técnica de automontagem. Diferentes interações podem ocorrer entre as camadas formadas no filme. Portanto, pode-se estimar o grande potencial de aplicação da técnica LbL pela variedade dos tipos de materiais empregados, que incluem polieletrólitos, polímeros com corantes, materiais biológicos e materiais cerâmicos. Essa variedade de materiais que podem ser empregados proporciona diversas características aos filmes automontados, podendo ser aplicados como diodos emissores de luz, transistores, dispositivos de memória, chaves ópticas e sensores químicos e biológicos^[13].

Dentre as diversas aplicações acima citadas, a demanda por sistemas capazes de detectar e quantificar substâncias de interesse, de maneira rápida e reversível tem acelerado o desenvolvimento dos sensores eletroquímicos. A importância em se utilizar filmes nanoestruturados na construção de sensores analíticos, está na alta sensibilidade e resposta rápida em comparação com sensores produzidos por outras técnicas de fabricação de filmes finos. Outras importantes vantagens que podem ser destacadas são:

- a) possibilidade em combinar diferentes materiais em nanoestruturas para sensores analíticos;

- b) controle da arquitetura molecular que permite explorar o contato entre os componentes do sensor;
- c) pequena quantidade de material a ser utilizado na fabricação do mesmo.

Neste item será apresentada uma revisão sobre os filmes ultrafinos LbL com diferentes materiais e suas respectivas aplicações, dando ênfase na sua utilização como sensores e biossensores.

1.5.1 Aplicações dos filmes automontados como sensores

Sensor é um dispositivo que transforma a informação química, tanto relativa à concentração de um componente específico da amostra como de sua composição total, em um sinal analiticamente utilizável. Neste sentido, diversos filmes automontados estão sendo empregados como sensores para as mais diversas aplicações tais como umidade^[26], oxigênio^[27], dopamina^[28], ácido ascórbico^[29], glicose^[30], pesticidas^[31], cisteína^[32], dentre outras.

Borato et al^[33] construíram um sensor pela técnica LbL com poli(*o*-etoxianilina) (POEA) e quitosana e também POEA/quitosana-poli(ácido metacrílico) (CS-PMAA). Estes filmes nanoestruturados foram depositados em eletrodos de cromo para formar uma língua eletrônica. Este sistema foi utilizado para detecção de íons cobre em soluções aquosas de sulfato de cobre II (CuSO₄) em concentrações que variaram de 1,0 a 50x10⁻³ molL⁻¹.

Devido às vantagens de produzir filmes em nanoescala, Nohia et al desenvolveram sensores de umidade baseados em medidas de resistência elétrica. A multicamada formada a partir de PAH e SPANI (polianilina sulfonada) foi automontada sobre substrato de vidro. Os filmes produzidos pela técnica LbL foram comparados com os obtidos a partir da técnica *spin coating* e foi observado que os sensores LbL apresentaram uma maior sensibilidade e repetibilidade, fato este atribuído à natureza nanoestruturada do mesmo^[26].

A fabricação de filmes sensíveis a oxigênio foi relatada por Joseph et al^[34] e Change-Yen et al^[35]. Os filmes continham um corante fluorescente de rutênio imobilizado juntamente com polieletrólitos sobre lâminas de quartzo ou fibras ópticas. A detecção de oxigênio foi realizada via experimentos de fluorescência, a qual variava de maneira reversível, quando os filmes eram expostos a baixas concentrações de O₂ (da ordem de 10⁻⁶ molL⁻¹).

A combinação de nanopartículas e superfícies nanoestruturadas podem propiciar propriedades interessantes, em particular para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, tais como diferentes mecanismos de transferência de carga envolvidos entre os materiais nanoestruturados e a superfície dos eletrodos, além de um aumento significativo da área superficial. Nanopartículas de ouro incorporadas em filmes automontados sobre substratos de ITO foram produzidos por Crespilho et al^[36]. O dendrímero poliamidoamina (PAMAM) foi utilizado como nanoreator para produção de nanopartículas de ouro em filmes (LbL), utilizados na oxidação de metanol. A incorporação das nanopartículas de ouro no dendrímero PAMAM foi realizada através da redução do ácido fórmico. Após a síntese automontou-se os filmes entre o nanohíbrido (PAMAM-Au) alternado com ácido polivinilsulfônico (PVS). Em um outro trabalho, filmes automontados foram produzidos utilizando nanopartículas de TiO₂ revestidas com CuTsPc. Os filmes foram obtidos através da automontagem entre o polycation PDDA e o poliânion CuTsPc – TiO₂ sobre diferentes substratos. O esquema de deposição está mostrado na Figura 5. A deposição das bicamadas foi acompanhada por espectroscopia de UV-Vis através da qual se observou uma deposição uniforme das nanopartículas^[37].

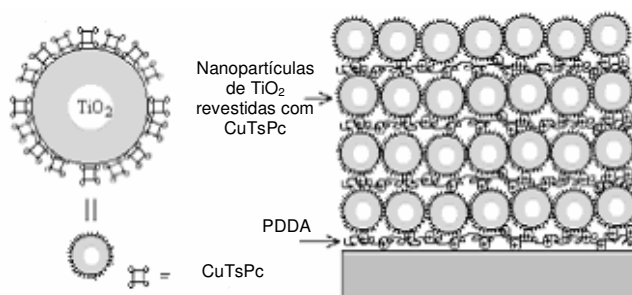


Figura 6: Esquema da deposição dos filmes PDDA/TiO₂ revestido com CuTsPc.

Filmes automontados também foram utilizados na detecção de herbicidas como relatado por Crespilho et al^[31]. Estes fabricaram um filme entre o ácido húmico (HA) com PAH no qual a interação entre os componentes dos filmes ocorrem pela atração eletrostática entre os grupos NH₃⁺ do PAH e os grupos carboxilato (-COO⁻) do ácido húmico. A microscopia de força atômica (AFM) revelou que a rugosidade média do filme variava entre 0,89 a 1,19 nm para filmes contendo cinco e quinze bicamadas. As medidas eletroquímicas mostraram que o filme apresentou atividade

eletrocatalítica frente ao pesticida pentaclorofenol (PCP) podendo detectá-lo em soluções com um limite de detecção de $1,6 \times 10^{-9} \text{ molL}^{-1}$.

Filmes automontados pela técnica de LbL também têm sido utilizados na detecção eletroquímica de dopamina (DA) e ácido ascórbico (AA), duas substâncias de interesse biológico^[38]. O filme entre hidrocloreto de PAH com carboximetilcelulose (CMC) sobre substrato de ouro foi utilizado na detecção eletroquímica de AA. A concentração de AA foi determinada com sucesso no intervalo de 1 a $50 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. Em outros trabalhos, Siqueira Jr. et al (2006) e Zucolotto et al (2006) utilizaram filmes de quitosana e polianilina com ftalocianinas metaladas automontados sobre substratos de ITO, respectivamente, para detecção destas espécies. A detecção foi feita por medidas de voltametria cíclica e foi observado que quando DA e AA estavam simultaneamente presentes na mesma solução, dois novos picos, referentes ao processo de oxidação da DA e AA, apareciam, indicando a possibilidade de utilização destes filmes para determinação simultânea destas espécies^[6,28]. Um outro exemplo de filmes preparados para detecção simultânea dessas moléculas são aqueles baseados em nanotubos de carbono. Neste contexto, Zhang et al (2005) obtiveram um filme automontado entre os nanotubos de carbono com paredes múltiplas (MWNTs) negativamente carregados e o políclorato de poli(dialildimetilamônio) (PDDA) sobre carbono vítreo. As multicamadas formadas apresentaram-se homogêneas e estáveis, e os eletrodos modificados obtidos mostraram sensibilidade e seletividade na determinação de DA na presença de AA^[39].

1.5.2 Aplicações dos filmes automontados como biossensores

Se por um lado certos tipos de sensores não dependem de uma afinidade específica entre os materiais e as substâncias a serem analisadas, os biossensores são aqueles que identificam substâncias através de interações específicas. Materiais biológicos como proteínas, enzimas^[40,41], DNA^[42] entre outras tem sido automontados em filmes pela técnica LbL. Isso é possível, pois grande parte dessas moléculas são solúveis em meio aquoso e através do controle de pH essas podem se tornar carregadas, sem perda significativa da atividade biológica das mesmas.

Os primeiros trabalhos envolvendo biossensores a base de filmes LbL foram relatados por Lvov et al (2005) que imobilizaram sobre uma superfície as enzimas

glicose oxidase (GOx) e glicose amilase e estas mantiveram sua atividade biológica^[43].

Dentre os sensores LbL contendo enzimas, os mais estudados e caracterizados são os que apresentam a enzima glicose oxidase. Quando a GOx é imobilizada no filme LbL, a glicose reage com a GOx formando gluconolactona e reduz a GOx. A GOx é então regenerada na presença de um mediador de elétrons, gerando um sinal de corrente nos sensores amperométricos.

Nesse sentido, Ferreira et al (2004) imobilizaram a GOx em um filme LbL adsorvido alternadamente com PAH, sobre um substrato de ITO modificado com azul da prússia (PB). Os eletrodos apresentaram alta sensibilidade e excelente limite de detecção de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Estas propriedades foram atribuídas a natureza ultrafina dos filmes LbL a qual minimiza os problemas relativos ao transporte de massa^[40]. Em um outro trabalho, Wang et al (2006) automontaram sobre um eletrodo de ouro modificado com ácido 11-mercaptodecanóico (MUA), o polímero redox [poli(4-vinilpiridina)Os (bpy)₂Cl^{2+/3+}] com nanotubo de carbono com paredes simples (SWNTs) contendo GOx, de acordo com o esquema mostrado na Figura 7.

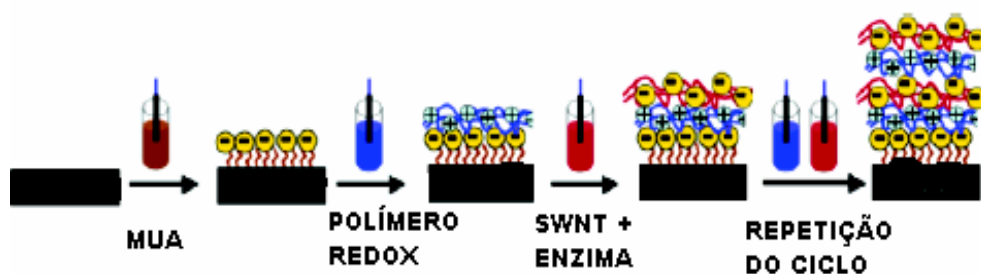


Figura 7: Esquema de deposição do filme LbL. Eletrodo de ouro foi primeiramente funcionalizado negativamente com o ácido 11-mercaptanodióico (MUA), e, em seguida, automontado alternativamente com as soluções de polímero redox carregadas positivamente e Enzima/ SWNT carregado negativamente.

Os resultados eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica indicaram que a presença dos SWNTs não afetou o potencial redox dos filmes ou a reversibilidade do sistema. Contudo, a incorporação dos mesmos nos filmes aumentou a sensibilidade dos sensores eletroquímicos. Assim quando a solução de GOX continha nanotubos de carbono de parede simples (GOX-SWNTs), o pico de corrente durante a voltametria cíclica aumentaram de 1,4-4,0 vezes, quando comparados aos filmes sem SWNTs. Da mesma forma, a eletrooxidação da glicose também aumentou (6-17 vezes), quando os SWNTs estavam presentes^[44].

Crespilho et al automontaram um filme sobre ITO contendo PVS e PAMAM funcionalizado com nanopartículas de ouro (PVS/PAMAM-Au). Em seguida, hexacianoferrato de cobalto foi depositado eletroquimicamente sobre o eletrodo modificado. A imobilização da enzima glicose oxidase foi realizada usando-se o método de ligação cruzada (*cross-linking*). O biosensor foi utilizado para a determinação de glicose, apresentando alta sensibilidade e estabilidade operacional, com limite de detecção de $6,1 \mu\text{molL}^{-1}$ [45].

1.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

Neste item serão abordados os métodos aplicados na caracterização de filmes finos. Com este objetivo foram utilizados alguns métodos espectroscópicos, microscópicos (de análise morfológica) e eletroquímicos. Dentre os métodos espectroscópicos, os realizados na região do UV-Vis e Infravermelho constituem as ferramentas básicas para o monitoramento do crescimento dos filmes e entendimento sobre as interações existentes entre os polieletrólitos envolvidos. A Microscopia de Força Atômica (AFM) fornece informações como morfologia da superfície, rugosidade e espessura dos filmes automontados. Para caracterização eletroquímica, a técnica de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial também podem fornecer informações importantes a cerca da natureza nanoestruturada dos filmes e como esta pode influenciar na resposta eletroquímica dos mesmos. Além disso, a corrente de pico anódica (I_{pa}) obtida a partir dos voltamogramas pode ser utilizada como parâmetro de análise para encontrar as melhores condições de aplicações dos eletrodos como sensor.

1.6.1 Caracterização Espectroscópica por UV-Vis

A radiação UV-Vis é a radiação eletromagnética compreendida entre 200 nm a 760 nm. Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. Então, luz UV e/ou visível em um certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) é passada pela amostra. O aparelho mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra. Ao atingir a amostra essa radiação tem energia suficiente para promover elétrons de seu nível fundamental para seu nível de maior energia (estado excitado). Logo, a radiação UV

provoca transições eletrônicas [46]. Em filmes automontados a espectrometria de UV-Vis tem por objetivo monitorar o crescimento e confirmar a presença das espécies no filme, ou seja, a cada bicamada depositada percebe-se um aumento significativo da absorbância das bandas características do material, de acordo com a lei de Beer,

$$A = a \cdot b \cdot c$$

Onde A é a absorbância, em unidades arbitrárias (u.a.), a representa o coeficiente de extinção molar, que é uma característica intrínseca do material, b (cm) representa o caminho óptico percorrido pelo feixe de luz e c (molL^{-1}) é a concentração do material absorvente [46].

Um exemplo típico da utilização desta metodologia pode ser verificado em filmes automontados entre Quitosana/Metalofalocianinas [4]. A partir dos espectros de UV-Vis foi possível observar que as bandas de absorção características das metalofalocianinas nos filmes apresentaram deslocamento em relação às mesmas em solução aquosa. Tal comportamento foi atribuído a possíveis interações moleculares entre a quitosana e metalofalocianinas. As bandas das ftalocianinas foram observadas, pois a quitosana não apresenta absorção nessa faixa de comprimento de onda. A Figura 8, mostra os espectros de monitoramento do crescimento do filme Q/NiTsPc, em pH 4 obtido pela técnica LbL. Através do crescimento da banda mais intensa da ftalocianina em 615 nm pôde-se constatar que a absorbância aumenta linearmente com o número de bicamadas, indicando que a quantidade de ftalocianina adsorvida é a mesma a cada bicamada depositada.

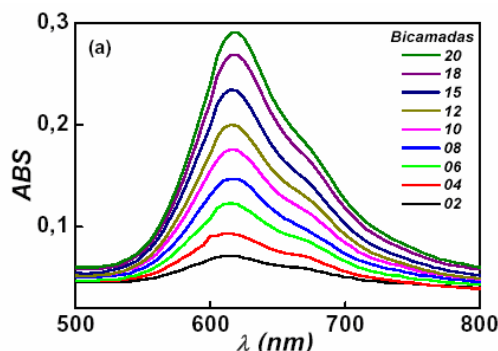


Figura 8: Espectros de absorção na região do UV-vis para filmes automontados de QNiTsPc em pH 4, com diferentes números de bicamadas [4].

1.6.2 Caracterização Espectroscópica por FTIR

A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético que corresponde à faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros de infravermelho são provocados pelos diferentes modos de vibração e de rotação de uma molécula^[46]. Diversos estudos utilizam-se desta técnica para comprovar a presença e as interações entre as espécies constituintes do filme, seja pelo encurtamento e/ou deslocamento das bandas características.

Um exemplo da utilização da espectroscopia de Infravermelho na formação de filmes LbL, é descrita por Siqueira Jr, et al^[47]. Neste trabalho nanotubos de carbono com paredes múltiplas foram incorporados a moléculas de PAMAM e automontado com NiTsPc. Foi verificada interação entre os grupos SO_3^- da NiTsPc com os grupos NH_3^+ do PAMAM. Tais interações são observadas através do deslocamento da banda correspondente aos grupos sulfônicos em 1194 e 1041 cm^{-1} , para 1173 e 1024 cm^{-1} quando comparado aos espectros dos filmes LbL de PAMAM/NiTsPc e PAMAM-NT/NiTsPc, como mostra a Figura 9:

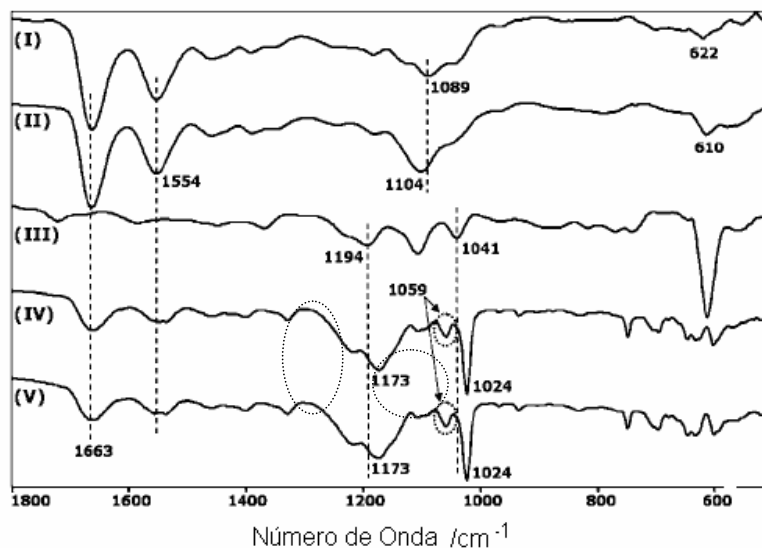


Figura 9: Espectro de FTIR modo transmissão para os filmes *casting* I) PAMAM, II) PAMAM-NT, III) NiTsPc e para os filmes LbL de IV) PAMAM/NiTsPc, V) PAMAM-NT/NiTsPc contendo 15 bicamadas

Zucolotto et al, verificaram a interação entre os grupos sulfônicos da ftalocianina e os grupos NH protonados da PANI (polianilina) no filme automontado PANI/CuTsPc contendo 20 bicamadas, a partir dos espectros de FTIR. Tal interação

foi constatada pelo deslocamento da banda referente ao grupamento SO_3^- de 1043 cm^{-1} para 1029 cm^{-1} no filme, como mostra a Figura 10. Este deslocamento foi atribuído a interação entre os componentes do filme, a qual restringe a vibração dos grupos sulfônicos resultando em uma diminuição da energia de vibração, deslocando, portanto para números de onda menores^[28].

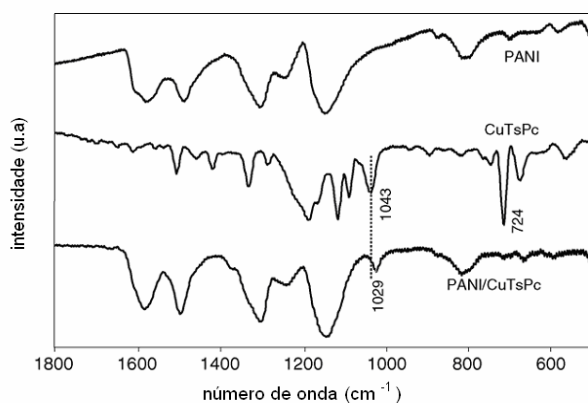


Figura 10: Espectro de FTIR para os filmes *casting* de PANI e CuTsPc e para o filme LbL PANI/CuTsPc contendo 20 bicamadas^[28].

1.6.3 Caracterização Morfológica por Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*), AFM, é uma das principais ferramentas na análise de superfícies de materiais sólidos, com resoluções que podem atingir escalas nanométricas. No microscópio de força atômica a ponta de silício é fixa em um cantilever que é aproximado da superfície do material. Um feixe de laser incide neste cantilever sendo em seguida refletido para um fotodetector. A amostra a ser analisada é colocada sob um suporte feito de material piezoelétrico. Com a aproximação ou repulsão entre a ponta e a amostra devido interações tipo *Van der Waals* é possível mapear a superfície devido ao deslocamento do laser no fotodetector, revelando-se a morfologia, relevo, rugosidade da superfície, rigidez do material, etc. A Figura 11 mostra um esquema do funcionamento do AFM^[48]. Em diversos trabalhos a microscopia de AFM vem sendo utilizada para discriminar a influência dos diferentes tipos de adsorções na morfologia, assim como os diferentes sítios de adsorção, permitindo acompanhamento dos processos de adsorção e de crescimento^[49], e efeitos de superfície química^[50], em alguns casos.

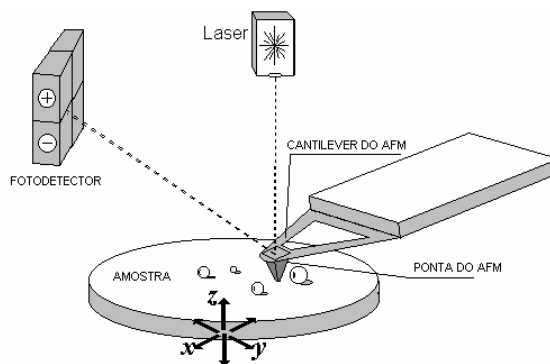


Figura11: Esquema de funcionamento do Microscópio de Força Atômica.

O microscópio de força atômica possui dois modos de funcionamento: modo de contato (região de forças repulsivas) e modo não-contato (região de forças atrativas).

Modo de contato

No modo de contato o sistema de realimentação mantém a distância da ponta da superfície constante, tal que a força de interação entre elas seja repulsiva, da ordem de 10^{-6} a 10^{-8} N. Durante a varredura, a ponta desliza sobre a superfície da amostra e o cantilever sofre deflexões que dependem da morfologia da superfície da amostra. Nesse caso, as sondas utilizadas possuem constantes elásticas baixas (de 0.01 N/m a 1.0 N/m) e são geralmente compostas de Si_3N_4 (nitreto de silício). O modo de contato também permite a obtenção de imagens em meio aquoso. Imagens em meios líquidos possuem, em geral, melhor resolução que imagens adquiridas em atmosfera ambiente.

Modo não-contato

No modo não contato o sistema de realimentação mantém a distância da ponta da superfície constante, mas, a força de interação é atrativa. Durante a varredura a ponta oscila sobre a camada adsorvida na superfície da amostra. Neste modo a ponta não toca a amostra e, por esse motivo, não é possível obter imagens em meios aquosos. A frequência de oscilação da ponta é próxima à frequência de ressonância da sonda, também de silício, (100 Hz a 400 Hz) e a amplitude de RMS é

mantida constante. As forças de interação nesse modo são muito fracas, ou seja, da ordem de 10^{-12} N^[13].

A Figura 12 representa imagens de AFM obtidas pelo modo contato das superfícies do substrato ITO e dos filmes automontados sobre substrato de ITO de (PVS/PAMAM-Au) contendo de 1 a 3 bicamadas.

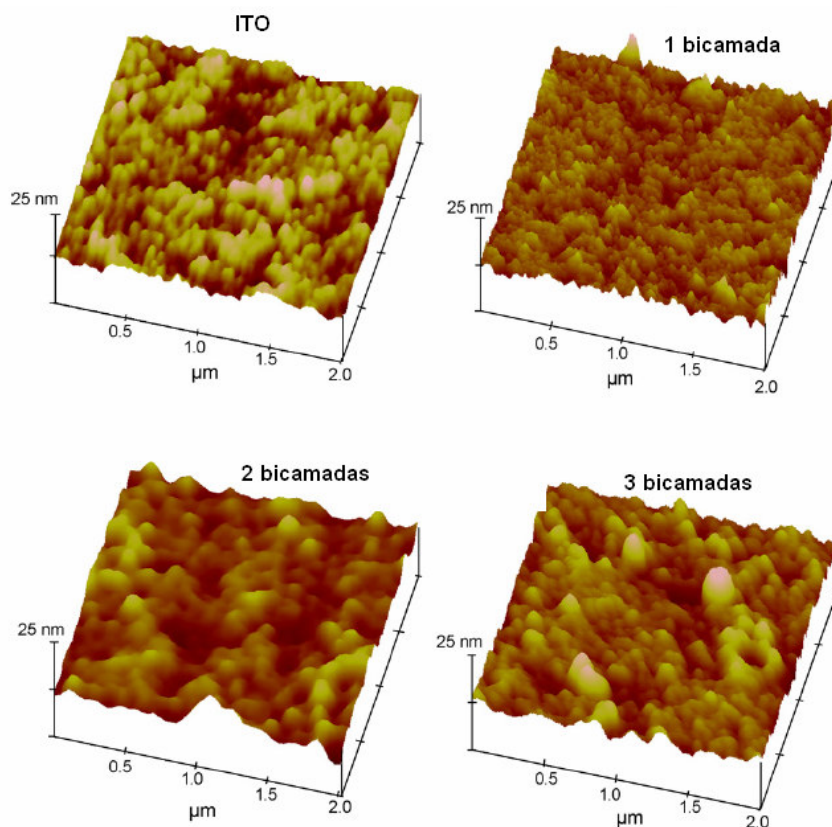


Figura 12: Imagens de AFM 3D das topografias do substrato ITO e do filme automontado (PVS/PAMAM-Au), contendo de 1 a 3 bicamadas^[45].

Siqueira Jr. et al, 2008 relataram a automontagem de um filme entre PAMAM contendo nanotubos de carbono com paredes múltiplas e NiTsPc. Estes filmes foram monitorados por espectroscopia de UV-Vis, que apontou um crescimento exponencial das bicamadas. Imagens de AFM mostraram que a rugosidade e espessura dos filmes PAMAM/NiTsPc e PAMAM-NT/NiTsPc aumentaram com o número de bicamadas, especialmente para este último sistema^[47], como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Espessura e rugosidade exibidas pelos filmes LBL PAMAM/NiTsPc e PAMAM-NT/NiTsPc^[47]

Filme	Número de bicamadas	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
PAMAM/NiTsPc	1	1,46	1,65
	3	6,21	2,11
	5	8,84	4,49
	10	72,22	5,27
PAMAM-NT/NiTsPc	1	1,55	4,12
	3	35,04	16,21
	5	35,52	16,77
	10	100,83	27,67

1.6.4 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

1.6.4.1 Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante as reações de oxidação e redução dessa espécie. A espécie é colocada em uma célula eletroquímica constituída de pelo menos três eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho (carbono, Pt, Au, dentre outros materiais), um eletrodo auxiliar de Pt e o eletrodo de referência. Heyrovsky e Kuceras em 1922 foram os pioneiros nesta técnica, inicialmente chamada de polarografia, utilizando para tal um eletrodo gotejante de mercúrio e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de trabalho e referência, respectivamente. Atualmente, existem várias técnicas de voltametria que são utilizadas, dentre elas, se destacam: a voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial, voltametria de redissolução anódica ou catódica, voltametria de pulso normal diferencial, voltametria de onda quadrada, entre outras^[51-52].

1.6.4.2 Voltametria cíclica (CV)

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua habilidade de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de

transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsortivos^[52].

As informações qualitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos (trabalho, referência e contra-eletrodo). Um potencial, inicial e final, é aplicado de forma contínua, sobre o eletrodo de trabalho que varia com o tempo; ocasionando reações de oxidação e redução na presença de espécies eletroativas na solução ou presentes na superfície de eletrodos. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma^[53].

A forma de aplicação do potencial na voltametria cíclica está representada na Figura 13.

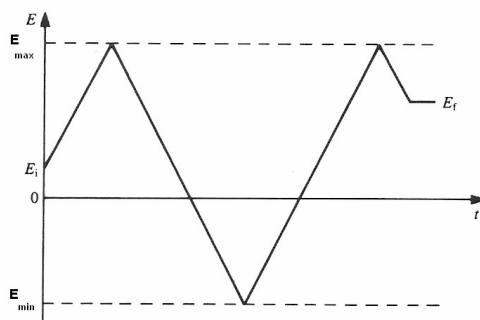


Figura 13: Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial, E_i , o potencial final, E_f , os potenciais máximo, $E_{m\acute{a}x}$, e mínimo, $E_{m\acute{i}n}$ ^[49].

A Figura 14 ilustra a resposta esperada de um par redox reversível durante um único ciclo. Primeiramente, assume-se que apenas a forma reduzida “R” está presente inicialmente. Assim, um potencial é aplicado a partir de um valor que não ocorre oxidação. A medida que o potencial aplicado se aproxima do E^0 característico do processo redox, a corrente anódica começa a aumentar, até um pico ser atingido. Após atravessar a região de potencial em que o processo oxidação ocorre (pelo menos $90/n$ mV além do pico de oxidação), a direção da varredura do potencial é invertida. Durante a varredura reversa, “O” moléculas (moléculas oxidadas geradas durante o processo e acumuladas próximo da superfície) são então novamente reduzidas, resultando na formação do estado “R” e um pico catódico aparece^[54].

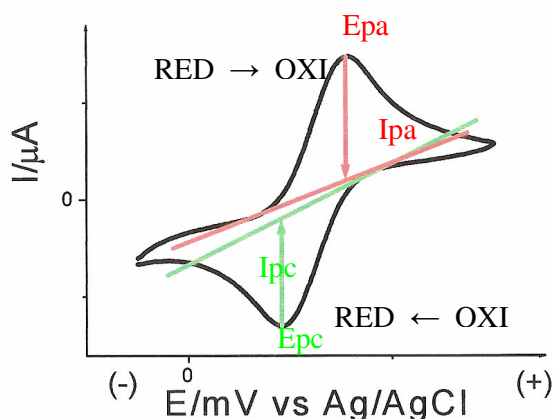


Figura 14: Voltamograma cíclico de espécies redox em solução e os principais parâmetros

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

Através destes parâmetros eletroquímicos, pode-se verificar se o sistema é reversível, irreversível ou quasi-reversível. Para se caracterizar um sistema reversível, estabelecem-se as seguintes condições:

- I. $E_{pa} - E_{pc} = 59 \text{ mV}/n$
- II. $I_{pa}/I_{pc} = 1$
- III. E_{pa}, E_{pc} independente de v
- IV. I_{pa} e I_{pc} linearmente dependente da $v^{1/2}$

Em sistemas quasi-reversíveis, a diferença de potencial ΔE aumenta com o aumento da velocidade de varredura, verificando-se ao mesmo tempo, uma diminuição da corrente de pico relativa, quando comparadas a sistemas reversíveis. No caso de sistemas irreversíveis o ΔE é muito elevado^[52] e na maioria das vezes um único pico de oxidação ou redução é observado.

A técnica de voltametria cíclica pode ser utilizada para o monitoramento do crescimento dos filmes quando uma das espécies imobilizadas apresenta caráter eletroativo, com definição dos picos redox. Alencar et al (2007) obtiveram filmes LbL de ftalocianinas metaladas de Ni e Fe alternadas com PAH, os quais apresentaram processos redox bem definidos referentes a oxidação do anel macrocíclico da ftalocianina ($[TsPC]^{6-}/[TsPC]^{5-}$) e do metal, apenas no caso da NiTsPC (Ni^{2+}/Ni^{3+}). Dessa forma, o monitoramento do crescimento das bicamadas pode ser observado

pelo aumento da corrente anódica dos voltamogramas cíclicos com o acréscimo do número de bicamadas^[55] (Figura 15).

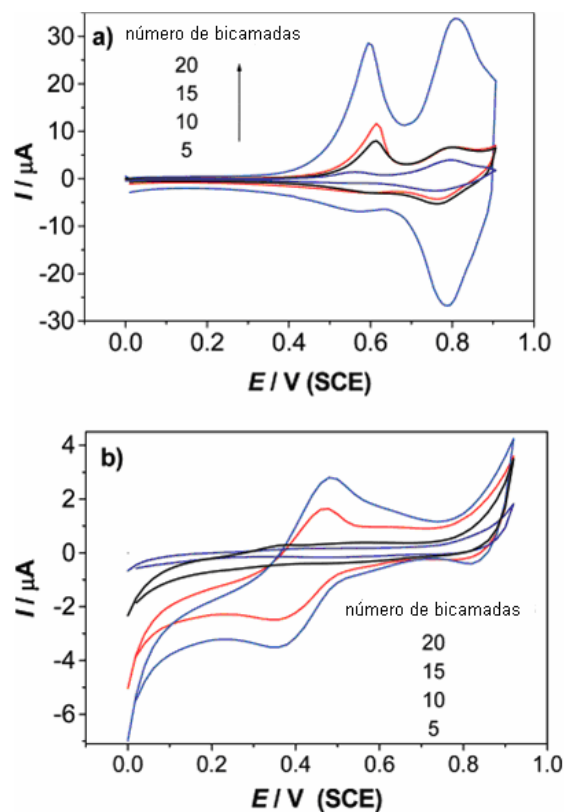


Figura 15: Voltamogramas cíclicos para (a) PAH/NiTsPc e (b) PAH/FeTsPc com diferentes números de bicamadas. Eletrólito suporte: solução de HCl 0,1 molL⁻¹, $v=50$ mVs⁻¹, 25°C.

Diversos trabalhos mostram a aplicação da técnica eletroquímica na detecção de substâncias como a dopamina^[56-57], ácido ascórbico^[39,57], cisteína^[58], entre outras.

Um exemplo da utilização desta técnica para determinação de ácido ascórbico pode ser mostrado em filmes automontados pela técnica LbL produzidos entre PAH e CMC sobre uma superfície de ouro. Nestes filmes, íons ferrocianeto $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ foram confinados através da imersão do filme em uma solução dos íons. A partir dos voltamogramas cíclicos pode-se observar que na presença de ácido ascórbico o pico de oxidação aumentou consideravelmente em 0,40 V vs Ag/AgCl e o de redução praticamente desapareceu, sugerindo que os íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ confinados no eletrodos eletrocatalisaram com eficiência a oxidação do AA, no intervalo de concentração de 1 a 50 $\times 10^{-3}$ molL⁻¹. A Figura 16 mostra os

voltamogramas cíclicos para o filme na presença de diferentes concentrações de AA^[38].

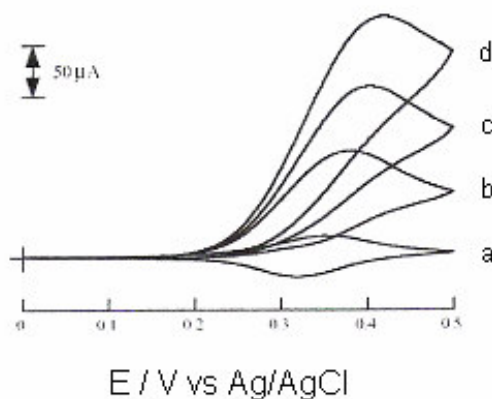


Figura 16: Voltamogramas cíclicos do ácido ascórbico sobre o eletrodo contendo os íons $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ confinado no filme $(\text{PAH-CMC})_5$, em diferentes concentrações: (a) 0 mM; (b) 5 mM; (c) 10 mM e (d) 15 mM em tampão Tris-HCl 10 mM contendo 150 mM NaCl e $v = 0,05 \text{ V/s}$ ^[38].

1.6.4.3 Voltametria de pulso diferencial (DPV)

Na voltametria de pulso diferencial (DPV), a programação de potencial é feita aplicando-se um pulso de potencial superposto em uma rampa de potencial linearmente crescente em instrumentos analógicos (uma rampa DC) e cada etapa de aplicação do pulso é definida pela varredura de potencial e tempo. O pulso aplicado é de pequena amplitude (10 a 100 mV) e é imposto durante 50 a 60 ms (Figura 17 a). A corrente é medida em dois intervalos de tempo de cerca de 15 ms cada um; o primeiro intervalo imediatamente antes da aplicação do pulso (S1) e o segundo próximo do final do tempo de vida do pulso (S2). O valor final da corrente é a diferença entre esses dois valores medidos. O voltamograma de pulso diferencial obtido consiste em picos de corrente, cuja altura é diretamente proporcional à concentração das espécies analisadas.

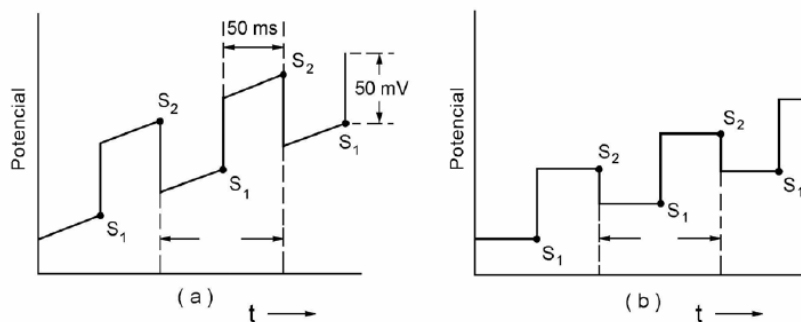


Figura 17: Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo em voltametria de pulso diferencial. (a), Em instrumentos analógicos; (b), Em instrumentos digitais. A corrente é mostrada em S_1 e S_2 e a diferença entre elas é que é registrada: $I = I_{S_2} - I_{S_1}$

A técnica de voltametria de pulso diferencial é vastamente utilizada para determinação de espécies de interesse devido a sua maior sensibilidade quando comparada à técnica de voltametria cíclica^[52].

Chen et al (2006) automontaram um filme entre PDDA e o MWNTs para determinação de cisteína em diferentes concentrações sobre substrato de carbono vítreo. Os voltamogramas de pulso diferencial mostraram que a corrente de pico anódica cresce proporcionalmente com o aumento da concentração de cisteína. A curva de calibração mostrada na Figura 18 apresenta um aumento linear da corrente numa ampla faixa de concentração de $20 \mu\text{molL}^{-1}$ a $1300 \mu\text{molL}^{-1}$. Portanto o sensor pode ser utilizado para detecção de cisteína em níveis fisiológicos (as concentrações plasmáticas totais são aproximadamente de $240\text{-}360 \mu\text{molL}^{-1}$)^[58].

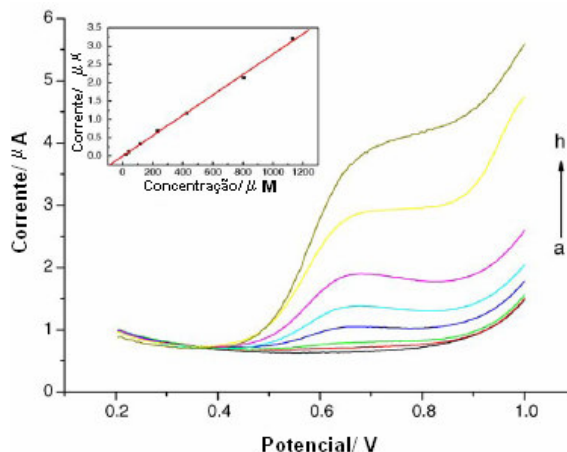


Figura 18: Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo (PDDA/MWNT)₅/GC em soluções contendo diferentes concentrações de cisteína (a) 0,0 μmolL^{-1} , (b) 20 μmolL^{-1} , (c) 40 μmolL^{-1} , (d) 117 μmolL^{-1} , (e) 233 μmolL^{-1} , (f) 423 μmolL^{-1} , (g) 805 μmolL^{-1} e (h) 1300 μmolL^{-1} . Eletrólito suporte: solução tampão fosfato 0,16 molL^{-1} (pH 7,4) [58].

1.7 POLIELETRÓLITO CLORETO DE 3-n-PROPILPIRIDÍNIO - SILSESQUIOXANO (SiPy⁺Cl⁻)

O polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy⁺Cl⁻) (Figura 19) foi sintetizado no Laboratório de Química de Superfícies do Instituto de Química da UNICAMP^[59]. O SiPy⁺Cl⁻ apresenta elevada solubilidade em meio aquoso e capacidade de troca iônica. Este quando depositado sobre superfícies planas como vidro e platina, tem excelentes propriedades de formação de filmes. Tais propriedades têm sido exploradas principalmente para a construção de sensores eletroquímicos. Fujiwara et al (2002)^[60] imobilizaram o policátion SiPy⁺Cl⁻ juntamente com a ftalocianina tetrassulfonada de cobre (CuPc⁻⁴) numa superfície de sílica-alumina (SiO₂/Al₂O₃). O material obtido foi incorporado num eletrodo de pasta de carbono para que este fosse aplicado como um sensor eletroquímico. Medidas de voltametria cíclica na presença de ácido ascórbico indicaram um pico de oxidação em 0,18 V, o qual aumentou linearmente com a concentração do ácido na faixa de $1,0 \times 10^{-4}$ - $1,4 \times 10^{-3}$ molL^{-1} . Medidas em amostras comerciais de vitaminas de C mostraram uma alta correlação entre os valores obtidos com o referido sensor e o método padrão de determinação de ácido ascórbico pela titulação na presença do 2,6-dicloro-fenolindofenol.

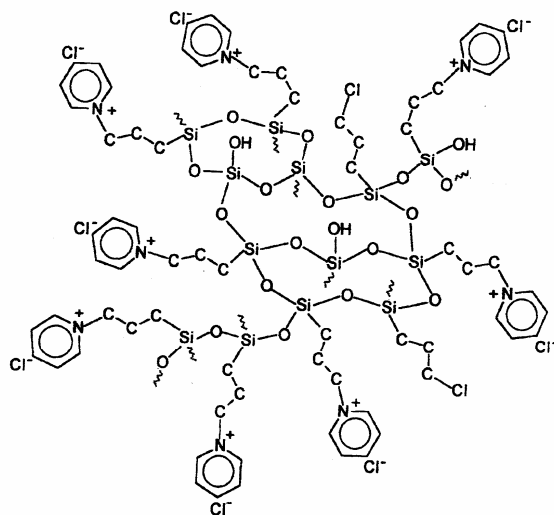


Figura 19: Estrutura do policação SiPy^+Cl^-

Muxel et al (2007)^[61] utilizaram o cloreto de 3-*n*-propilpiridínio-silsesquioxano (SiPy^+Cl^-), na preparação de um eletrodo modificado. Este eletrodo, formado de um bastão de grafite recoberto pelo policação, foi utilizado para a determinação de Cr (VI) em amostras de águas residuais de indústrias de galvanoplastia e de couro. O eletrodo exibiu um limite de detecção de $2,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. A resposta do eletrodo para Cr (VI) foi bastante rápida (15 s) e o potencial independente do pH na faixa de 3,0 a 7,0.

Em outro trabalho, Arguello et al (2008) adsorveram a CoTsPc na estrutura do polímero cloreto de 3-*n*-propilpiridínio silsesquioxano. A mistura foi dispersa sobre a superfície de eletrodo de carbono cerâmico. O desempenho do $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{C}$ -grafite/ $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoPcTs}^{-4}$ como eletrodo foi investigada por voltametria cíclica na oxidação eletrocatalítica do ácido oxálico e nitrito^[62].

Tais trabalhos evidenciam a potencialidade de utilização deste polieletrólito para a produção de filmes LbL na construção de sensores eletroquímicos.

1.8 FTALOCIANINAS

Braun & Tcherniac, em 1907, por acidente descobriram a ftalocianina, quando examinavam a cianobenzamida. Após aquecimento em solução alcoólica, detectaram a presença de uma substância azul, a *o*-cianobenzamida, uma ftalocianina^[63-64]. Desde então, as ftalocianinas vêm se destacando em diversos estudos, pois apresentam diversas aplicações em microeletrônica, dispositivos fotossensíveis, sensores analíticos, memórias ópticas^[5]. Na década de 30 Linstead e colaboradores sintetizaram as primeiras ftalocianinas metálicas. As ftalocianinas são compostas por quatro unidades isoindol. Quando dois átomos de hidrogênio do centro da molécula são substituídos por metais são chamadas ftalocianinas metaladas^[63]. Diversos estudos estão relacionados com as ftalocianinas substituídas, isso ocorre a partir da substituição de um dos dezesseis átomos de hidrogênios periféricos da molécula.

As metaloftalocianinas são conhecidas por apresentarem alta estabilidade térmica e atividade redox bem definida, principalmente devido aos grupos com nitrogênios no anel do macrociclo, que possuem elétrons livres para serem coordenados com o metal do centro. A unidade *Pc* da metaloftalocianina (Figura 20) é um sistema aromático com 18 elétrons π que, em seu estado de oxidação comum, possui duas cargas negativas, designadas por *Pc*(-2), sendo capaz de sofrer oxidação e redução. A oxidação ocorre por um ou dois elétrons produzidos, *Pc*(-1) e *Pc*(0), enquanto a redução ocorre por um a quatro elétrons *Pc*(-3), *Pc*(-4), *Pc*(-5) e *Pc*(-6). O átomo central pode ser capaz de sofrer processo redox, tal como ocorre com o Fe, no entanto para alguns grupos de metais de transição, tais como Ni (II) e Cu (II), este processo por tornar-se mais dificultado^[63].

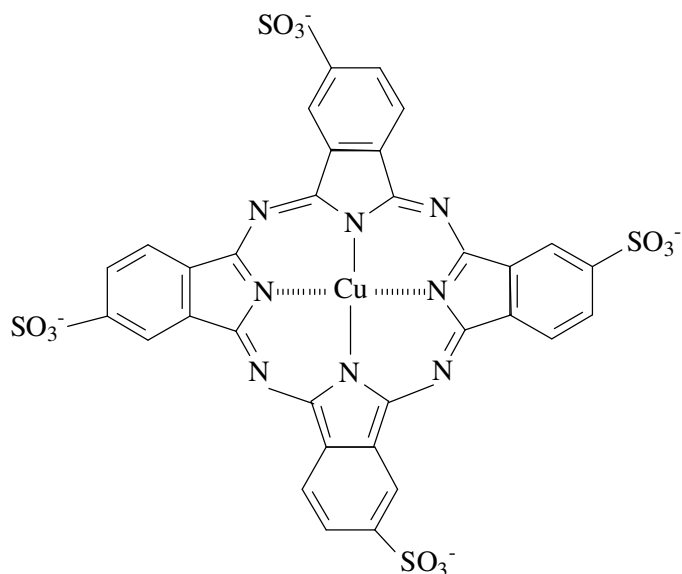


Figura 20: Estrutura do poliânion ftalocianina tetrasulfonada de cobre

A fabricação de filmes finos de ftalocianinas apresenta vantagens em relação às mesmas no estado sólido, tais como controlar espessura e arquitetura molecular^[5,6].

Trabalhos recentes têm mostrado o uso de metaloftalocianinas em filmes obtidos pela técnica *Layer-by-Layer*^[5,6,28,37,47,55,56]. Dequan Li et al, (1998) foram os pioneiros, utilizando NiTsPc e PDDA. Nesse trabalho, ele mostra o monitoramento por UV-Vis do crescimento das bicamadas sobre substrato de silício e vidro. Os autores verificaram que a espessura média das bicamadas diminuiu de 2 nm para 0,8 nm quando foram depositadas 40 bicamadas sobre o silício. No entanto, sobre o vidro a espessura das bicamadas não variou de 1 nm^[65]. Siqueira Jr et al (2006) estudou a formação de filmes automontados entre quitosana e diferentes metaloftalocianinas (Fe, Cu e Ni) e a partir da técnica de espectroscopia de UV-Vis mostrou que a espessura média das bicamadas variou entre 1,1 nm e 1,3 nm^[6].

2.0 DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA

A fabricação de filmes nanoestruturados de diferentes materiais é de grande interesse para a nanociência e nanotecnologia, pois permitem elevado controle de espessura e propriedades em nível molecular. Dentre as técnicas usualmente utilizadas, a fabricação de filmes pelo método LbL (do inglês *Layer-by-Layer*) tem se mostrado extremamente promissora, pois produz filmes ultrafinos organizados em nível nanométrico de diferentes tipos de materiais. Entre as vantagens na obtenção de filmes finos por essa técnica destacam-se a simplicidade experimental, além da utilização de pequena quantidade de material em sua fabricação. Além disso, esta possibilita combinar diferentes materiais para a construção de sensores específicos, possibilitando o controle da arquitetura molecular a qual permite explorar o contato entre os componentes do sensor.

O polieletrólito cloreto de 3-n-propilpirídíniosilsesquioxano, designado por SiPy^+Cl^- , foi preparado pelo laboratório de Química de Superfícies do Instituto de Química da UNICAMP. Este polycation apresenta elevada capacidade de troca iônica, alta solubilidade e propriedades de filmogenia (fabricação de filmes), sobre superfícies planas como o vidro. Devido a estas propriedades o SiPy^+Cl^- é extremamente atrativo e promissor na fabricação de filmes finos pela técnica LbL. A combinação deste polieletrólito com compostos macrocíclicos tais como porfirinas e ftalocianinas na forma de filmes LbL, podem trazer propriedades interessantes e dessa forma aumentar a gama de aplicações tecnológicas destes materiais, principalmente na área de construção de sensores.

Desta forma, o presente trabalho tem por objetivo a produção de um novo filme nanoestruturado entre o polycation cloreto de 3-n-propilpirídíniosilsesquioxano e o poliânion ftalocianina tetrassulfonada de cobre pela técnica LbL (*Layer-by-Layer*). Os filmes serão depositados sobre um substrato sólido, o FTO (óxido de estanho dopado com flúor). Sendo o FTO um material condutor, esses filmes poderão ser aplicados como um possível sensor para detecção de espécies tais como a dopamina (DA) e o ácido ascórbico (AA).

3.0 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a produção de filmes finos pela técnica de automontagem Layer-by-Layer à base de ftalocianinas metaladas e polieletrólito, visando a sua aplicação como sensores eletroquímicos. Os materiais utilizados como polieletrólitos na produção dos filmes foram o poliânion Ftalocianina Tetrassulfonada de Cobre (CuPsTc) e o polycation cloreto de 3-n-propilpiridínio-silsesquioxano (SiPy⁺Cl⁻) (patente BR9803053-A).

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

1. Obtenção dos filmes automontados com SiPy⁺Cl⁻ (Cloreto de 3-n-Propilpiridínio Silsesquioxano) e a Ftalocianina Tetrassulfonada de Cobre (CuPsTc)
2. Otimização das condições de deposição dos filmes tais como tempo de deposição, concentração e pH das soluções dos polieletrólitos.
3. Caracterização por técnicas espectroscópicas de UV-Vis e Infravermelho.
4. Caracterização estrutural (rugosidade e espessura dos filmes) utilizando-se a técnica de microscopia, tais como a Microscopia de Força atômica (AFM).
5. Caracterização por técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e pulso diferencial) dos filmes obtidos, para verificar a influência da natureza nanoestruturada na resposta eletroquímica dos mesmos.
6. Determinação dos parâmetros voltamétricos, tais como os potenciais e correntes de pico (E_p e I_p), deslocamento entre os potenciais de pico (ΔE_p) para avaliar a sensibilidade e seletividades dos filmes.
7. Aplicação dos filmes obtidos como sensores eletroquímicos para a determinação simultânea de dopamina e ácido ascórbico.

4.0 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES UTILIZADOS

Todos os reagentes químicos usados foram de grau analítico. Os compostos dopamina e ácido ascórbico foram obtidos comercialmente da Sigma-Aldrich e Merck, respectivamente. Os polieletrólitos utilizados na produção dos filmes foram o poliânion ftalocianina tetrassulfonada de cobre (CuPsTc) (Aldrich) e o polication cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy⁺Cl⁻) sintetizado e obtido através da patente R.V.S. Alfaya, Y.Gushikem, A.A.S.Alfaya, patente BR9803053-A (2001), cujas estruturas são mostradas na Figura 19 e 20.

4.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS

Foram preparados filmes entre os polieletrólitos cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano e ftalocianina tetrassulfonada de cobre contendo diferentes bicamadas. As condições de preparação (concentração e pH) e deposição utilizadas para preparação destes filmes estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Descrição das condições para preparação dos filmes automontados de cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano e ftalocianina tetrassulfonada de cobre

Solução	Concentração	pH	Tempo de Deposição
CuPsTc	2 mg/mL	8	5 min
SiPy ⁺ Cl ⁻	2 mg/mL	8	5 min
NaOH	1x10 ⁻⁶ molL ⁻¹	8	1 min

As soluções de SiPy⁺Cl⁻ e da ftalocianina foram obtidas diluindo-as em água destilada nas concentrações especificadas na Tabela 2. Em todos os casos, o valor de pH das soluções foi acertado para 8,0 através de adição de HCl 1 molL⁻¹, para ftalocianina e NaOH 1 molL⁻¹, para o SiPy⁺Cl⁻.

Os filmes automontados foram produzidos sobre dois diferentes substratos, silício e FTO (óxido de estanho dopado com flúor) da Flexitec (Rs= 10-20Ω/) de acordo com a técnica de caracterização a ser utilizada. Os substratos foram limpos a

quente em álcool isopropílico e em seguida clorofórmio para retirada de possíveis impurezas e secos ao ar.

A deposição das bicamadas foi realizada manualmente. Para tanto, num béquer contendo solução de CuTsPc (pH 8), um substrato de FTO foi imerso por 5 minutos a fim de que a primeira monocamada fosse depositada. Em seguida, o substrato foi imerso em solução de NaOH com o mesmo pH para retirada do excesso do polieletrólito por 1 min. Depois de concluída a lavagem, o substrato foi imerso na solução da SiPy^+Cl^- (pH 8) por 5 minutos para que a primeira bicamada fosse formada. Posteriormente, lavou-se e secou-se sobre um fluxo de ar para retirada do excesso do polycation não adsorvido. Este procedimento foi repetido até que o filme apresentasse o número de bicamadas desejadas ($\text{CuTsPc}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$). Posteriormente, o mesmo procedimento foi realizado, invertendo-se a ordem dos polieletrólitos (sistema designado $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$). A Figura 21 resume tal procedimento:

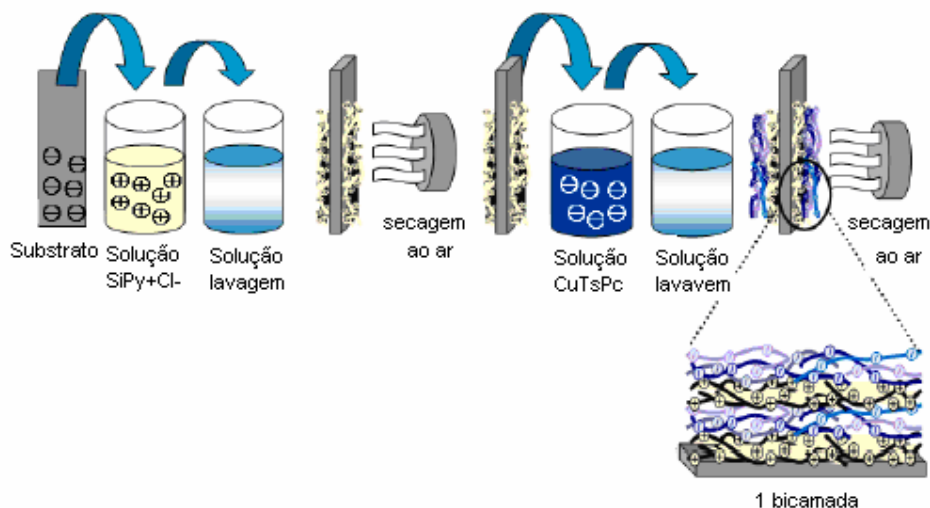


Figura 21: Representação esquemática da preparação de 1 bicamada do filme $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ segundo^[4].

Para comparação, obteve-se o eletrodo modificado contendo somente um filme de cinco camadas de CuTsPc a partir da imersão do substrato de FTO por cinco vezes em uma solução de 2,0 mg/mL de CuTsPc, utilizando um tempo de 5 min entre cada deposição. O mesmo procedimento foi adotado para a fabricação do eletrodo contendo o SiPy^+Cl^- .

4.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA NA REGIÃO DO UV-Vis

As medidas de espectroscopia na região do UV-vis foram realizadas para caracterização das soluções dos polieletrólitos e no monitoramento do crescimento dos filmes a cada dez bicamadas depositadas em substratos de FTO, em um espectrofotômetro SHIMADZU Multi spec-1501. As medidas de UV-Vis foram realizadas para os filmes CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ e SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, monitorando-se a absorvância das bandas Q (região de 400-800 nm) até 50^a bicamada.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Foram realizadas medidas de espectroscopia na região do Infravermelho (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer-FTIR) da CuTsPc e do silano (SiPy⁺Cl⁻) em pastilhas de KBr (para servir como referência), no modo transmitância. O aparelho utilizado foi SHIMADZU FTIR-8400

Os espectros dos filmes CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ e SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc contendo 30 bicamadas sobre substrato de silício foram obtidos em um espectrofotômetro da série Excalibur BIORAD, FTS-4000, equipado com acessório de reflectância difusa na região entre 7000 e 400 cm⁻¹, sendo acumuladas 128 varreduras.

4.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA (MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA - AFM)

Para investigar a morfologia dos filmes automontados de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, em diferentes estágios de deposição, foram realizadas análises por AFM no modo contato da superfície de filmes contendo 1, 5, 10, 20 e 30 bicamadas. Todos os filmes foram preparados nas mesmas condições experimentais. Neste trabalho, a técnica de AFM foi utilizada na análise da rugosidade e espessura dos filmes produzidos, por um microscópio *Shimadzu SPM 9500-J3* (Departamento de Física – UFPR).

As medidas de espessura foram obtidas dos filmes automontados de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc contendo 5, 10, 20 e 30 bicamadas sobre substrato de vidro, logo fez-se um sulco na superfície do filme com uma ponta metálica, profundo o bastante para se atingir a superfície do substrato. Durante a realização das medidas, o

cantilever do aparelho do aparelho de AFM percorre a superfície do filme, medindo o desnível entre o sulco e a região vizinha que contém o filme, registrando-se então a espessura do filme.

4.6 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

As medidas eletroquímicas foram realizadas pelas técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial em um potenciostato PalmSens® (Palm Instrument BV). Tais medidas foram obtidas em uma célula eletroquímica de capacidade de 10 mL contendo três eletrodos: um contra eletrodo de platina (1,0 cm²), um eletrodo de referência de Ag/AgCl e os filmes automontados contendo cinco bicamadas (SiPy⁺Cl⁻/CuPsTc e CuPsTc/SiPy⁺Cl⁻) produzidos sobre FTO como eletrodo modificado de trabalho com área fixada em 1,0 cm². Como eletrólito suporte foi utilizada uma solução de HCl 1,0 x 10⁻³ molL⁻¹ (pH 3) em uma faixa de potencial entre -0,2 a 1,6 V. Todos os ensaios por voltametria cíclica foram realizados a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. Para os estudos por voltametria de pulso diferencial utilizou-se os seguintes parâmetros: E_{pulso}= 0,05 V, velocidade de varredura de 0,005 V/s e tempo de pulso de 0,07 s.

As concentrações dos analitos DA e AA, foram variadas por meio de adições sucessivas de soluções estoque com concentração de 1,0 x 10⁻² molL⁻¹, recém preparadas. A faixa das concentrações dos dois analitos na cela eletroquímica variou entre 1,96 x 10⁻⁴ a 1,31 x 10⁻³ molL⁻¹.

Para verificar a influência da espessura do filme automontado de SiPy⁺Cl⁻/CuPsTc na resposta eletroquímica, foram realizados voltamogramas cíclicos na presença de uma concentração fixa de dopamina (DA), 1x10⁻³ molL⁻¹, utilizando os filmes contendo 1, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 bicamadas.

Um estudo para avaliar a estabilidade e reprodutibilidade do eletrodo modificado SiPy⁺Cl⁻/CuPsTc foi realizado. Para isso, voltamogramas cíclicos do eletrodo foram obtidos, em concentração fixa de dopamina (1,0x10⁻³ molL⁻¹) com aquisição de 100 ciclos de varredura.

Medidas em pH 7,0 foram realizadas utilizando-se como eletrólito suporte tampão fosfato na concentração de 1,0x10⁻³ molL⁻¹. As medidas foram realizadas na presença dos analitos DA e AA em separados e simultaneamente numa

concentração fixa de $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ para o filme SiPy⁺Cl⁻/CuPsTc contendo 5 bicamadas.

No estudo da adição simultânea de dopamina e ácido ascórbico utilizou-se a técnica de voltametria de pulso diferencial. Realizaram-se as medidas eletroquímicas com concentração variada de dopamina (9×10^{-5} a $2 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$) e concentração de fixa de ácido ascórbico de $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, para obter uma relação de ácido ascórbico cem vezes mais concentrado que a dopamina na cela eletroquímica.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MONITORAMENTO DO CRESCIMENTO DOS FILMES

Um aspecto característico das ftalocianinas é a coloração intensa exibida por estes macrocíclos, que vai desde o verde ao azul. A coloração apresentada pelos compostos ftalocianínicos justifica a sua utilização como pigmento desde tempos remotos. As macromoléculas de ftalocianina apresentam uma única banda isolada, localizada no final do vermelho no espectro visível, por volta de 670 nm, também conhecida como Banda Q^[63]. A Banda Q exprime a energia resultante das interações entre o metal central e os ligantes axiais presentes na estrutura das ftalocianinas, e é atribuída com as transições dos elétrons para o nível LUMO (orbital não-ocupado de menor energia). Outra banda característica ocorre por volta de 300 e 400 nm, denominada banda B ou Soret. Essas absorções são atribuídas às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel macrocíclico da ftalocianina^[63].

- Banda B ou Soret [$a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$]
- Banda Q [$a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$]

No caso das ftalocianinas tetrassulfonadas, a incorporação dos grupos sulfônicos (SO_3^-) substituintes introduz um efeito de agregação (dimerização) que ocorre entre o metal da unidade ftalocianina e um ligante coordenado axialmente ao metal central. O resultado desta interação pode ser observado no espectro de UV-Vis na região da Banda Q pelo deslocamento da absorção máxima, inicialmente em 670 nm para cerca de 620 nm, além do alargamento e da diminuição do sinal vibracional nesta mesma região^[66-68].

Inicialmente, foram registrados espectros na região do visível (300 a 800 nm) das soluções eletrolíticas da CuPsTc e do SiPy⁺Cl⁻ empregadas para a fabricação dos filmes automontados. Como pode ser observado na Figura 22 o polycation SiPy⁺Cl⁻ não absorve nesta região, no entanto foram observadas duas bandas no espectro da CuPsTc.

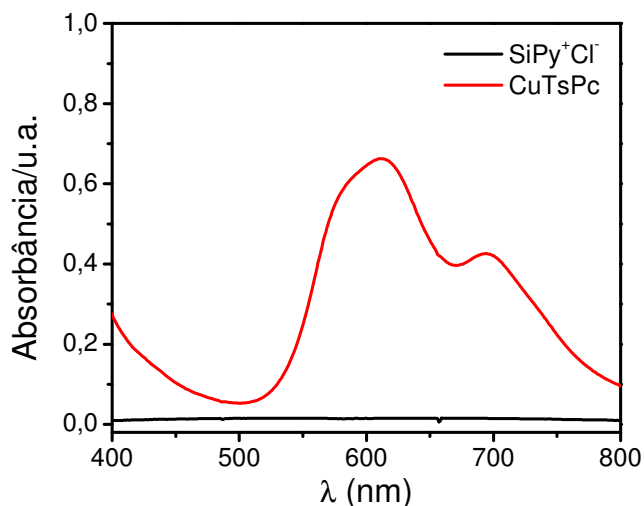


Figura 22: Espectro de absorção na região do UV-VIS das soluções dos polieletrólitos utilizados para a fabricação dos filmes automontados, SiPy⁺Cl⁻ e CuTsPc em uma concentração 2 mg/mL e pH=8,0.

As duas bandas intensas presentes no espectro da CuTsPc, uma em 612 nm e outra em 694 nm, estão respectivamente relacionadas às espécies diméricas e as espécies monoméricas da ftalocianina^[6,66-67]. Pode ser observado que a banda em 612 nm é mais intensa que a em 694 nm, indicando que as moléculas de ftalocianina em solução assumem preferencialmente a forma das espécies diméricas. Baseado nestes resultados, a região do espectro entre 400 a 800 nm foi escolhida para o monitoramento do crescimento dos filmes, uma vez que o polication não absorve nesta faixa de comprimento de onda.

O método de automontagem utiliza-se do princípio de adsorção de um polieletrólito em solução, sobre a superfície de um substrato sólido^[69]. Os parâmetros envolvidos na obtenção dos filmes automontados de CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ e SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc foram baseados na literatura^[69-70]. Matosso et al, observaram para um filme automontado de POEA/CMC que a adsorção dos polieletrólitos aumenta quando a concentração é aumentada de 10⁻⁴ para 10⁻³M. O uso de soluções mais concentradas (10⁻²M) é dificultada pela agregação e precipitação dos polímeros. Neste mesmo trabalho observou-se que a absorbância tende a saturar quando é atingido um tempo de imersão de 300s^[69].

Desta forma, dentre os principais parâmetros de deposição dos filmes que influenciam significativamente na quantidade da substância adsorvida pelo substrato

destacam-se: a concentração da solução e o tempo de imersão do substrato na solução.^[69-71]

Um estudo a cerca do tempo de imersão do substrato nas soluções dos polieletrólitos foi realizado, acompanhando-se o aumento da absorbância da banda em 617 nm da ftalocianina no espectro na região do visível a cada bicamada depositada (Figura 23). Observou-se que até 200 s praticamente não houve variação significativa de absorbância. A partir de 220 s esta aumentou tornando-se constante em 300s. Portanto, para estudos posteriores, estabeleceu-se o tempo de 5 min (300 s). Este tempo de deposição foi utilizado em outros trabalhos contendo ftalocianinas em filmes automontados^[4-6].

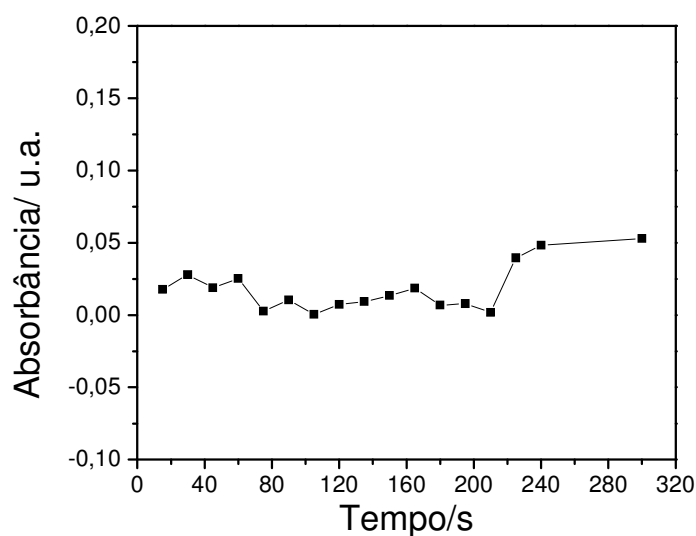


Figura 23: Acompanhamento do crescimento do filme a partir da banda com absorbância máxima (em 617nm) em função do tempo de imersão na solução para formação do filme SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc em pH 8.

Outro fator importante é o pH das soluções, tanto dos polieletrólitos como das soluções de lavagem, pois ele pode influenciar na distribuição das cargas elétricas presentes em solução^[72]. O pH das soluções dos polieletrólitos e de lavagem foram fixos em pH 8,0, uma vez que neste valor de pH, as espécies CuTsPc e SiPy⁺Cl⁻ encontravam-se totalmente solubilizadas e portanto ionizadas.

A Figura 24 (A e B) apresenta os espectros de absorção na região do visível obtidos durante o monitoramento do crescimento dos filmes (CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ e SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc) quando as bicamadas são depositadas. De modo geral, os perfis dos espectros automontados são semelhantes ao obtido em solução da ftalocianina,

ocorrendo um pequeno deslocamento dos picos de absorção no caso dos filmes em relação aos espectros de absorção das soluções dos polieletrólitos. No filme CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ o pico referente às espécies diméricas foi deslocado de 612 nm para 617 nm e o segundo pico, referente às espécies monoméricas foi deslocado de 694 nm para 697 nm. Para o filme SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc os deslocamentos não são muito diferentes, a absorção das espécies diméricas e monoméricas foram deslocadas de 612 nm para 618 nm e de 694 nm para 695 nm, respectivamente. O deslocamento observado pode estar relacionado com a conformação adotada pelas moléculas no interior do filme ou por interações entre os materiais. Resultados semelhantes foram observados para os sistemas compostos por quitosana e ftalocianinas de cobre (QCuTsPc) onde as bandas de absorção referentes às espécies diméricas e monoméricas foram deslocadas respectivamente, de 610 e 690 nm para 617 e 692 nm. Para o sistema QNiTsPc deslocaram-se de 620 nm para 615 nm e de 655 nm para 670 nm, enquanto que para o filme de QFeTsPc a banda de absorção referente às espécies diméricas foi deslocada de 635 nm para 645 nm^[6]. Segundo o trabalho de Zucolotto et al, no qual filmes automontados de PAH/FeTsPc foram obtidos o deslocamento observado para a banda referente às espécies diméricas foi de 667 nm para 676 nm^[5].

Esses deslocamentos são um indicativo de possíveis interações moleculares entre o SiPy⁺Cl⁻ e a ftalocianina ou provavelmente podem estar relacionados ao empilhamento (configuração *π-stacking*) adotado pelas molécula da ftalocianina em conformação face a face nos filmes automontados^[5].

Com o objetivo de avaliar o crescimento das bicamadas de acordo com as seqüências de deposição, foram registrados espectros de absorção para cada camada depositada nas seguintes seqüências: CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ (ftalocianina na parte mais interna) e SiPy⁺Cl⁻ /CuTsPc (ftalocianina na parte mais externa). O monitoramento do crescimento das bandas mais intensas entre 400 nm e 800 nm de ambos os filmes mostrou que a relação entre a absorbância do filme e o número de bicamadas ocorre de maneira linear com fator de correlação linear (R) de 0,987 para o filme CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ (Figura24-A1) e de 0,991 para o filme SiPy⁺Cl⁻ /CuTsPc(Figura24-B1), indicando que a quantidade de ftalocianina adsorvida é aproximadamente a mesma a cada bicamada depositada^[6,28].

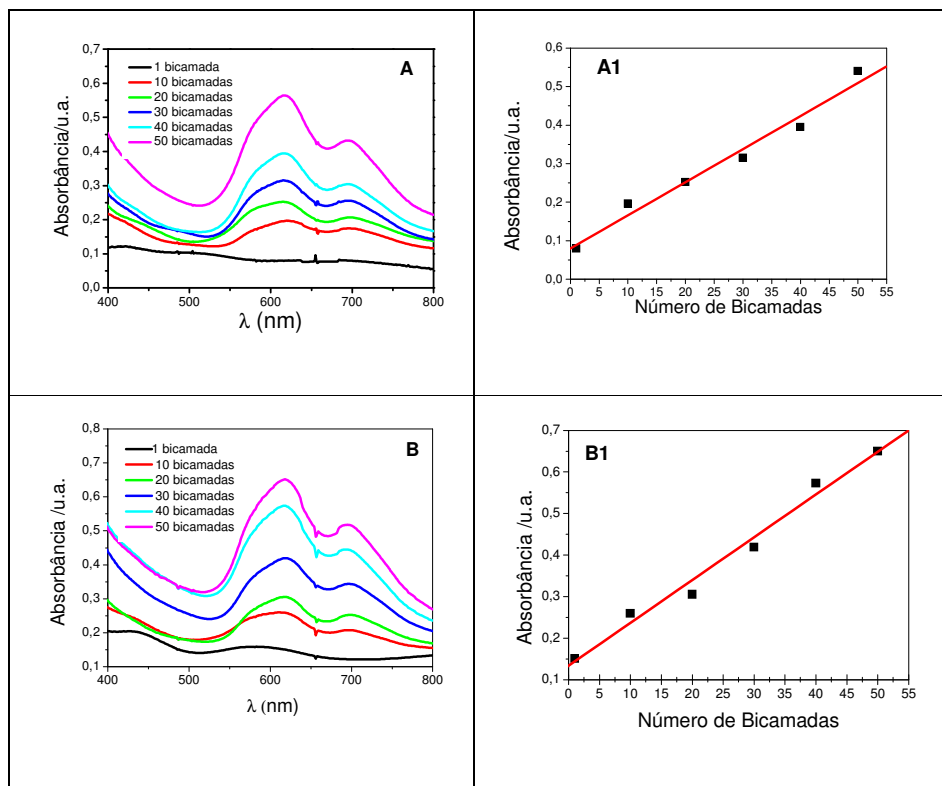


Figura 24: Espectros de absorção na região do visível para filmes automontados de (A) CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻, (B) SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc e a relação entre a absorbância da banda em 617 nm e 618 nm em função do número de bicamadas para os sistemas CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ (A.1) e SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc (B.1), respectivamente.

As espessuras dos diferentes filmes obtidos foram medidas pela técnica de AFM, conforme o aumento no número de bicamadas, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Espessura média por bicamada do filme SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc

Número de bicamadas	Espessura média
5	151,54 nm
10	238,95 nm
20	396,45 nm
30	898,93 nm

De acordo com estes dados pode ser constatado que a espessura média dos filmes aumenta com o número de bicamadas. No entanto, pode ser observado que o incremento na espessura não é linear, apresentando-se cada vez maior à

medida que o número de bicamadas aumenta. Por exemplo, de 10 para 20 bicamadas, há um acréscimo na espessura em torno de 160 nm enquanto que, de 20 para 30 bicamadas este aumento passa a ser de aproximadamente 500 nm. Tal comportamento pode ser atribuído ao número de vezes que o substrato é mergulhado na solução, uma vez que este procedimento exerce influencia sobre a espessura do filme obtido, aumentando com o número de vezes que o mesmo é imerso^[73]. Outro fator é devido a um aumento da repulsão entre as bicamadas à medida que ocorre um aumento no número de espécies imobilizadas. Fazendo-se uma média da espessura pelo número de bicamadas é possível obter o valor médio aproximado da espessura por bicamada que é de 26,0 nm. Este valor é superior ao encontrado na literatura para outros filmes LbL. Em uma série de trabalhos, Lütt et al relataram à fabricação e o estudo de filmes automontados de ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc). Experimentos de refletividade de raios X em filmes de NiTsPc com poli(cloreto de dialildimetil amônio) (PDAC) depositados em silício indicaram que as primeiras bicamadas possuem espessura de 2 nm. Este valor decresce até aproximadamente 0,8 nm com o aumento do número de bicamadas. Para filmes depositados em vidro, este efeito não foi verificado, com a espessura das bicamadas mantendo-se constante em cerca de 1 nm^[65,74].

Em outro trabalho Zucolotto et al (2003) automontaram um filme entre PAH e FeTsPc sobre um substrato de vidro. A espessura média dos filmes, obtida por perfilometria, foi de 11 Å (1,1 nm) por bicamada^[5].

Siqueira Jr. et al, verificaram a partir da técnica de AFM, que a espessura dos filmes aumentou com o número de bicamadas para os sistemas automontados de PAMAM/NiTsPc e PAMAM-NT/NiTsPc, especialmente para este último sistema. Estes valores aumentaram de 1,46 nm para 72,22 nm no filme PAMAM/NiTsPc variando-se o número de bicamadas de 1 a 10. Para o outro sistema (PAMAM-NT/NiTsPc) contendo o mesmo número de bicamadas o valor de espessura variou de 1,55 nm para 100,83 nm^[47].

5.2 CARACTERIZAÇÃO POR FTIR

As caracterizações espectroscópicas vibracionais dos filmes automontados foram realizadas por FTIR, bem como dos materiais de partida, SiPy⁺Cl⁻ e CuTsPc,

nos modos transmissão e reflexão, cujo objetivo era atribuir interações específicas entre o polycátion SiPy^+Cl^- e o poliânion CuTsPc .

Estas medidas foram obtidas em pastilhas de KBr contendo CuTsPc e SiPy^+Cl^- (modo transmissão) e dos filmes $\text{CuTsPc/SiPy}^+\text{Cl}^-$ e $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ com 30 bicamadas sobre substrato de silício (modo reflexão) .

Na Figura 25 está mostrado o espectro de FTIR do polieletrólito SiPy^+Cl^- .

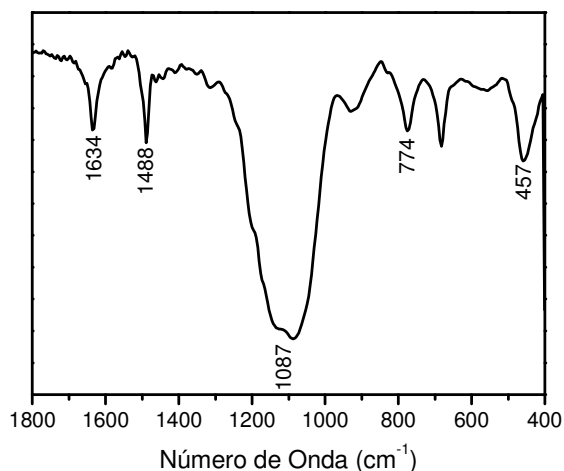


Figura 25: Espectro de FTIR do polycátion SiPy^+Cl^- em pastilha de KBr (modo transmissão)

O espectro obtido a partir do polycátion SiPy^+Cl^- apresenta bandas características dos grupos presentes em sua estrutura (Figura 19), tais como: banda intensa e larga em 1087 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico do grupamento Si-O-Si, duas bandas em 774 cm^{-1} e em 457 cm^{-1} , referentes ao estiramento simétrico do grupamento Si-O-Si e bandas características do anel piridínio em 1634 cm^{-1} e 1488 cm^{-1} [68].

Os espectros de FTIR obtidos para os filmes e da ftalocianina são ilustrados na Figura 26.

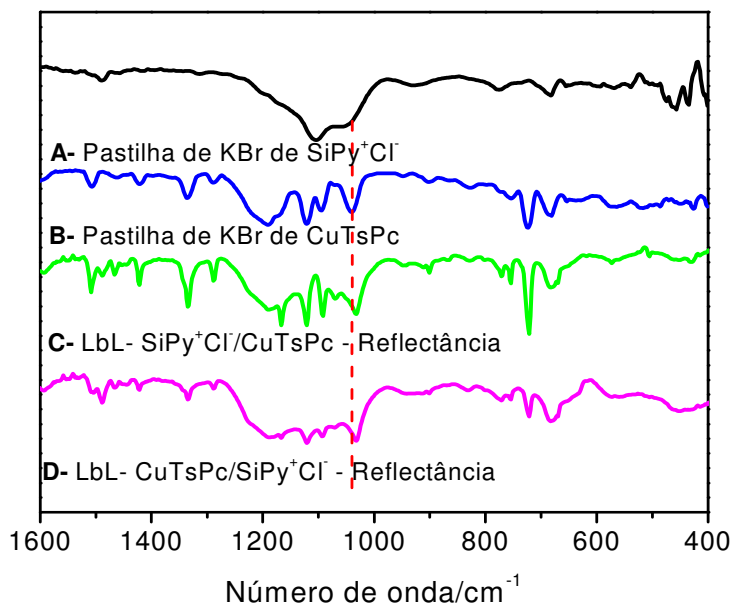


Figura 26: Espectros de FTIR para os polieletrólitos (A) SiPy⁺Cl⁻, (B) CuTsPc (modo transmitância) e para os filmes automontados de (C) SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, (D) CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ (modo reflectância).

A Figura 26B, apresenta o espectro referente à pastilha de KBr da CuTsPc, cujas absorções das bandas são resumidas na Tabela 4. Nos espectros de FTIR de ambos os filmes automontados foi possível observar bandas características dos polieletrólitos utilizados para a preparação dos mesmos.

A interação entre a CuTsPc e o policátion SiPy⁺Cl⁻ deve ocorrer entre os grupos sulfônicos (SO₃⁻) da ftalocianina e o anel piridínio do SiPy⁺Cl⁻. Essa interação pode ser comprovada a partir dos espectros de FTIR pelo deslocamento da banda em 1037 cm⁻¹ referente ao estiramento dos grupos sulfônicos na ftalocianina na pastilha de KBr, para números de onda menores nos espectros dos filmes automontados, em 1028 cm⁻¹ e 1029 cm⁻¹ para os filmes SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc e CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻, respectivamente. Essas interações iônicas atuam como força de ligação entre os polieletrólitos. Tal interação restringe a vibração dos grupos sulfônicos resultando em uma diminuição de energia. Isso foi observado em um sistema similar realizado por Siqueira Jr. et al (2006) utilizando filmes automontados entre quitosana/metaloftalocianinas onde esse deslocamento ocorreu devido à interação entre os grupos SO₃⁻ da MTsPc com NH₃⁺ da quitosana, com deslocamento de 1033 cm⁻¹ para 1027 cm⁻¹, 1028 cm⁻¹ e 1029 cm⁻¹ para as ftalocianinas de ferro, níquel e cobre, respectivamente em pH=4,0^[6]. Tal

deslocamento também foi constatado em medidas de FTIR utilizando filmes automontados entre PANI/CuTsPc^[28] e PAH/FeTsPc^[5]. Nesses casos a interação entre os grupos sulfônicos da ftalocianina ocorre com os grupos NH da PANI e NH₂ do PAH. Foram observados deslocamentos de 1043 cm⁻¹ para 1029 cm⁻¹ para o filme PANI/CuTsPc e de 1042 cm⁻¹ para 1025 cm⁻¹ para o filme PAH/FeTsPc.

Na Tabela 4, estão descritas as atribuições das principais bandas para os espectros de FTIR mostrados na Figura 26.

Tabela 4: Atribuição das principais bandas (cm^{-1}) para os espectros de FTIR mostrados na Figura 26:

Atribuição	CuTsPc pastilha	CuTsPc/SiPy ⁺ Cl ⁻ pH 8	SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc pH 8
Deformação angular C-H ($\delta_{\text{C-H}}$)	680	678	680
Deformação angular C-H ($\delta_{\text{C-H}}$)	723	721	721
Deformação angular C-H ($\delta_{\text{C-H}}$)	754	754	754
Respiração anel Pc	772	771	769
Vibração macrociclo	827	829	827
Cu-Pc	948	-	-
Estiramento SO_3 ($\nu_{\text{SO}_3^-}$)	1037	1029	1028
Estiramento SO_3 ($\nu_{\text{SO}_3^-}$)	1093	1091	1091
Deformação angular C-H ($\delta_{\text{C-H}}$)	1121	1118	1120
Estiramento SO_3 ($\nu_{\text{SO}_3^-}$)	1187	1186	1188
Estiramento Pirrol (ν_{pirrol})	1333	1332	1332
Estiramento Isoindol (ν_{isoindol})	1421	1421	1421
Estiramento Isoindol (ν_{isoindol})	1462	1463	1463
C=C, C=N Estiramento Pirrol (ν_{pirrol})	1507	1506	1506
Estiramento Benzeno (ν_{benzeno})	1611	1610	1612

5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Na investigação da morfologia dos filmes automontados primeiramente foram realizadas medidas do FTO e dos precursores isolados (SiPy^+Cl^- e CuTsPc) para que fossem utilizados como referências. As imagens são mostradas na Figura 27.

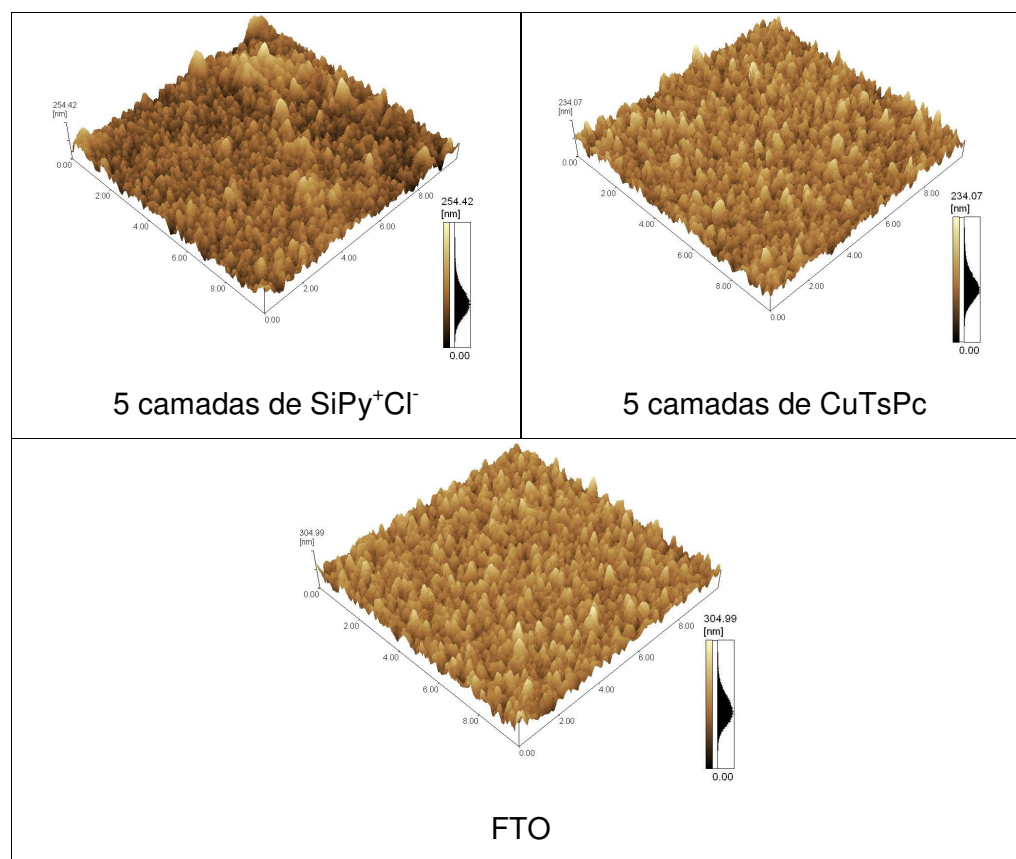


Figura 27: Imagens de AFM para o substrato FTO e dos precursores SiPy^+Cl^- e CuTsPc . Janela de varredura de $10 \times 10 \mu\text{m}$.

Foram obtidos valores de rugosidade média (Rms) referentes às imagens da Figura 27, mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Rugosidade média (Rms) para o substrato FTO e para os precursores SiPy⁺Cl⁻ e CuTsPc

Tipo de filme	Rugosidade média (nm)
FTO	34,433
5 camadas de SiPy ⁺ Cl ⁻	29.550
5 camadas de CuTsPc	26.372

Quando se compara as rugosidades médias na Tabela 5, nota-se que o substrato FTO apresenta maior rugosidade (34,433 nm). Tal comportamento pode ser atribuído a deposição dos precursores CuTsPc e SiPy⁺Cl⁻, os quais se depositam nas depressões existentes no substrato (entre as partículas do óxido) provocando o decréscimo da mesma. Isso nos mostra a possibilidade de deposição de monocamadas dos materiais sobre o substrato FTO^[75].

A Figura 28 ilustra as micrografias de AFM com topografias que correspondem à camada de CuTsPc dos filmes SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc com diferentes números de bicamadas.

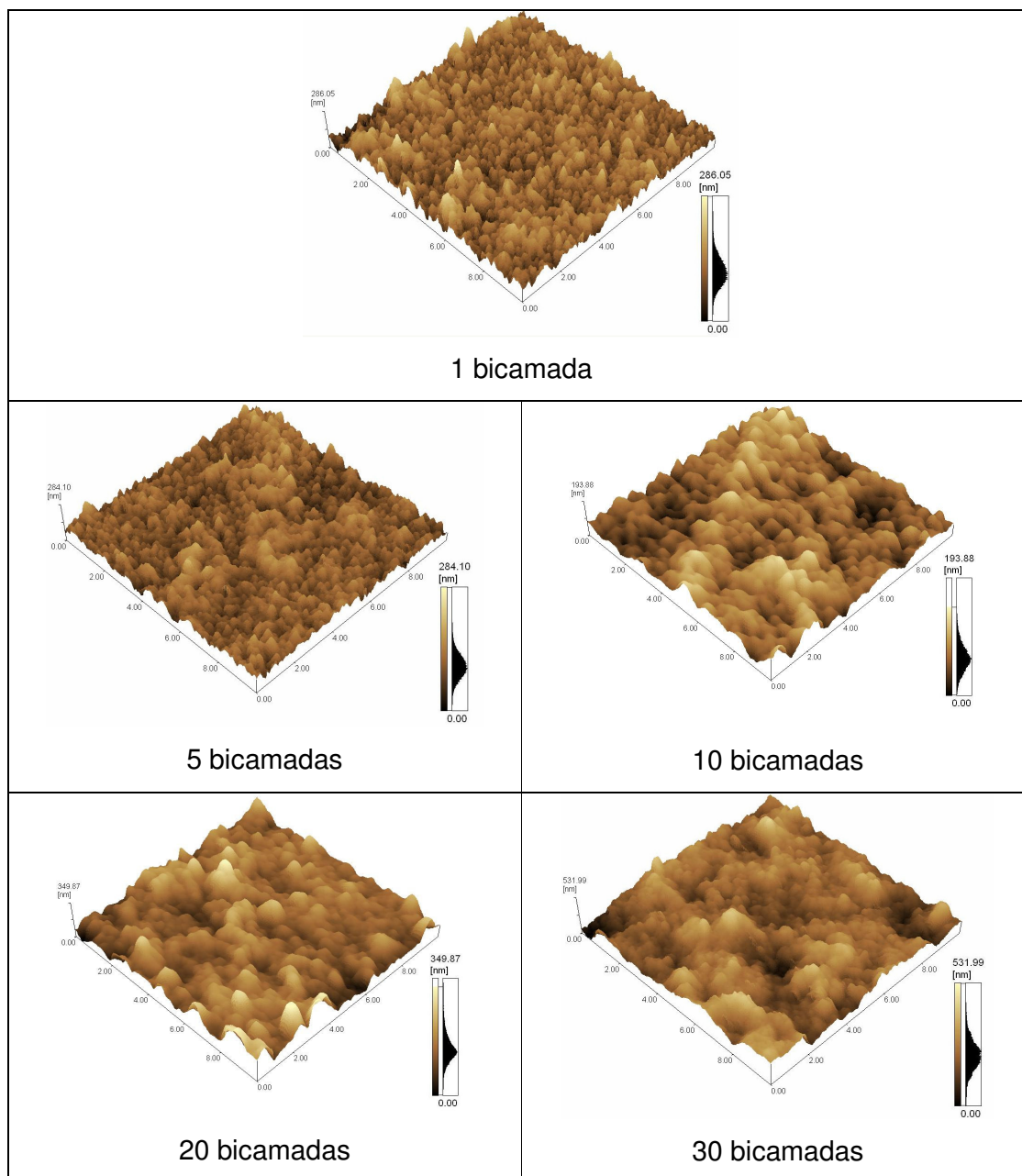


Figura 28: Imagens de AFM para o filme automontado de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc contendo diferentes números de bicamadas, como indicado. Janela de varredura de 10x10µm.

Nessas imagens (Figura 28), as regiões mais escuras correspondem aos “vales”, ou depressões da amostra. Quanto mais clara é a região, maior é a altura do ponto observado, sendo que o ponto mais claro em cada imagem corresponde ao máximo da escala no eixo z.

Na Tabela 6 são apresentados também os valores de rugosidade média (Rms) referentes às imagens da Figura 28.

Tabela 6: Rugosidade média (Rms) para o filme automontado de $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ contendo diferentes números de bicamadas.

Número de Bicamadas	Rugosidade média (nm)
1	32,477
5	27,330
10	28,545
20	44,735
30	64,074

Pelos dados da Tabela 6 constatou-se que a rugosidade do filme automontado de $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ diminui para um pequeno número de bicamadas, e depois aumenta a partir de 20 bicamadas. Resultados semelhantes foram obtidos por Shinbo et al através do filme automontado $\text{CuPcTs}/\text{PDADMAC}$ ^[76] e Siqueira Jr. et al com os sistemas $\text{PAMAM}/\text{NiTsPc}$ e $\text{PAMAM-NT}/\text{NiTsPc}$ ^[47]. Ao se comparar as imagens de AFM antes e após a deposição das primeiras bicamadas, a superfície se tornou menos rugosa. Tal comportamento pode ser explicado, pois na primeira etapa de adsorção, moléculas são depositadas aleatoriamente até cobrir todo o substrato: Nesta etapa, a adsorção é altamente favorecida devido às forças atrativas entre as moléculas em solução e o substrato, diminuindo, portanto a rugosidade. Numa segunda etapa do processo de adsorção há um rearranjo das moléculas já depositadas e as não adsorvidas tendem a agregar. Neste caso a adsorção não é mais aleatória e as moléculas dos polieletrólitos tendem a adsorver sobre moléculas já adsorvidas o que leva a um aumento da rugosidade^[75,77].

5.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

Após a confirmação de que era possível a automontagem dos filmes com os polieletrólitos CuTsPc e SiPy^+Cl^- para a obtenção dos filmes LbL de $\text{CuTsPc}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ e $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ estes foram estudados pela técnica de voltametria cíclica com o objetivo de caracterizar as espécies imobilizadas e verificar a viabilidade de aplicação destes filmes como sensores eletroquímicos. Primeiramente, obteve-se o voltamograma do substrato FTO (Figura 29) no intervalo de potencial de interesse de

uso dos mesmos (-0,2 a 1,6 V vs Ag/AgCl) no eletrólito HCl 1×10^{-3} molL⁻¹ (pH 3). Pode ser observado que neste intervalo de potencial, o substrato não apresenta picos de oxidação ou redução. Este resultado evidencia que a superfície do substrato não é capaz de influenciar a medida e indica que qualquer atividade a ser registrada para os filmes será consequência da presença do material depositado e não do substrato utilizado.

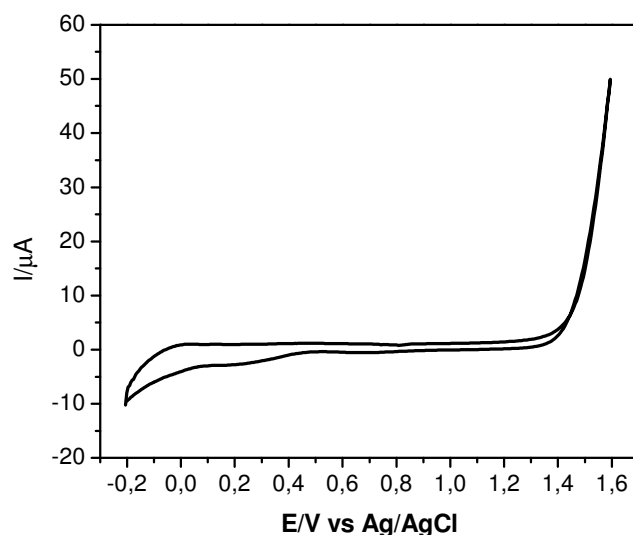


Figura 29: Voltamograma cíclico para o substrato FTO, em HCl 1×10^{-3} molL⁻¹ a 50 mVs^{-1} .

Depois de verificada a ausência de processos redox do substrato FTO, foram realizadas medidas eletroquímicas para os filmes automontados de CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ e SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc com 5 bicamadas no intervalo de potencial de -0,2 V a 1,6 V e velocidade de varredura igual a 50 mV/s, numa célula eletroquímica mantendo as mesmas condições acima citadas (eletrólito HCl 1×10^{-3} molL⁻¹ em pH 3). No entanto, não foi possível observar resposta eletroquímica dos filmes obtidos (CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ e SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc). Isso ocorre, pois muitas vezes o átomo central da metaloftalocianina pode ser incapaz de sofrer processo redox, como ocorre em espécies contidas nos principais grupos de metal de transição, tais como Cu (II), em regime eletroquímico usual^[63].

Desta forma, para verificar as diferenças nas respostas eletroquímicas dos filmes automontados de CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ e SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, foi realizado um estudo voltamétrico na presença de analitos de interesse, tais como a dopamina (DA) e o ácido ascórbico (AA). Para isto, realizaram-se medidas de voltametria cíclica dos

eletrodos contendo somente os polieletrólitos e dos eletrodos LbL contendo os compósitos (CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ e SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc) na presença de uma concentração fixa de dopamina ($1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) em eletrólito HCl $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (pH 3), como mostrado na Figura 30.

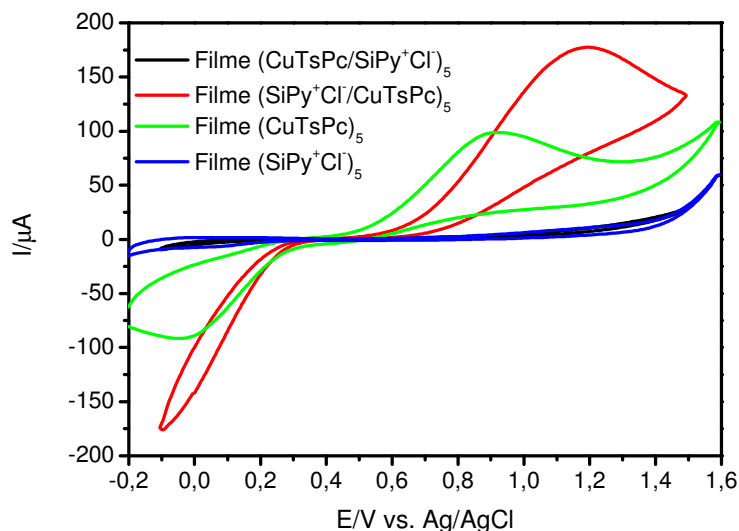


Figura 30: Voltamogramas cíclicos para os filmes automontados de CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ e SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc e para os filmes de CuTsPc e SiPy⁺Cl⁻ na presença de [DA]= $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ com velocidade de varredura de: 50 mV s^{-1} , em HCl $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e pH=3,0.

Como pode ser observado na Figura 30 apenas a CuTsPc e o filme SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc apresentaram respostas eletroquímicas para a DA. Por outro lado, os filmes de SiPy⁺Cl⁻ e CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ não apresentaram picos redox na mesma faixa de potencial. Uma hipótese para essa diferença de comportamento, deve-se ao fato do polycation (SiPy⁺Cl⁻) não ser eletroativo, portanto não faz a mediação eletroquímica.

Ao comparar o voltamograma cíclico obtido com o filme de CuTsPc ($E_{pa}=0,9\text{V}$ e $E_{pc}=0,04\text{V}$) com o do eletrodo SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc ($E_{pa}=1,2\text{V}$ e $E_{pc}=-0,09\text{V}$) contendo cinco bicamadas nota-se que em comum para os dois sistemas há presença de um par redox. No entanto, pode ser observado que o potencial de oxidação da DA para o filme contendo somente a CuTsPc (0,9V) é menos positivo em relação ao filme automontado de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc (1,2 V), porém este último apresenta um maior valor de corrente de pico anódica, apresentando uma maior sensibilidade. O deslocamento do potencial para potenciais mais positivos no caso do filme SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc pode ser atribuído à maior dificuldade de difusão das espécies no interior do filme até o substrato condutor para que ocorra a sua oxidação.

Posteriormente, foi realizado o estudo da oxidação da DA em filmes SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc contendo diferentes números de bicamadas, de modo a verificar a influência da espessura dos mesmos nas respostas eletroquímicas.

A Figura 31 mostra os voltamogramas cíclicos para o eletrodo SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc contendo diferentes números de bicamadas a 50 mVs⁻¹ numa mesma concentração de DA (1x10⁻³ molL⁻¹). Como verificado na Figura 31A com o acréscimo do número de bicamadas depositadas houve um aumento das correntes de pico anódica para os filmes de 1 a 5 bicamadas. No entanto, a partir dos filmes contendo 10 bicamadas ou mais, observou-se um decréscimo significativo na corrente (Figura 31B). Tal comportamento pode ser atribuído a um aumento na resistividade do material com o aumento no número de bicamadas. Neste caso, por mais que se aumente a quantidade de ftalocianina, não há transferência eletrônica.

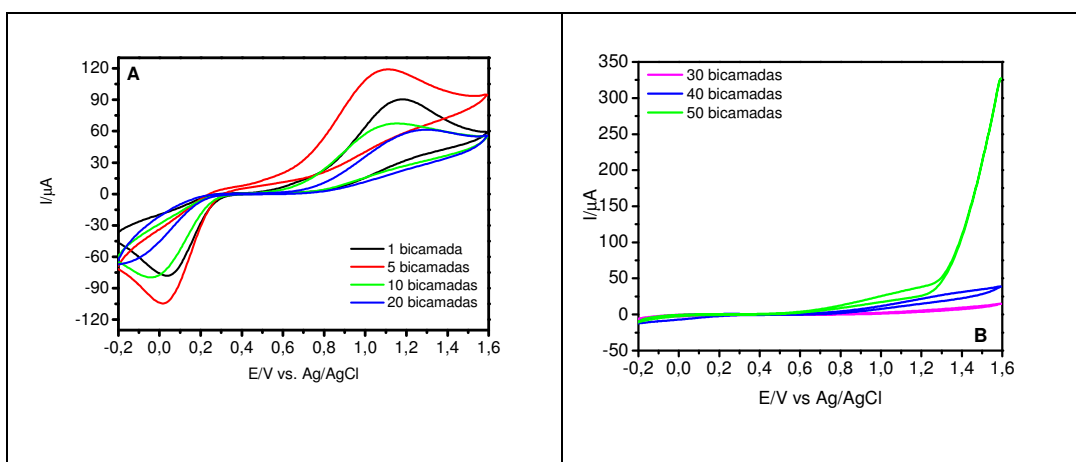


Figura 31: Voltamogramas cíclicos para o filme SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc contendo diferentes números de bicamadas ($v=50 \text{ mV s}^{-1}$ e $[DA]=1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$).

Um pico redox bem definido pode ser observado para os eletrodos contendo 1, 5, 10 e 20 bicamadas (Figura 31A). O filme contendo 1 bicamada apresentou o processo redox com menor valor de I_{pa}=90,16 μA, além de deslocada para potenciais mais positivos (E_{pa}=1,2 V) em relação ao filme contendo 5 bicamadas (I_{pa}=119,28 μA e E_{pa}=1,1 V).

O perfil eletroquímico variou consideravelmente para os filmes mais espessos, 10 e 20 bicamadas, os quais apresentaram um decréscimo de corrente (I_{pa}=67,22 e I_{pa}=60,58 μA, respectivamente) com o aumento do número de bicamadas, além de um pequeno deslocamento do pico de oxidação da DA para

regiões mais positivas ($E_{pa}=1,13$ e $E_{pa}=1,25$ V). Para os eletrodos contendo 30 bicamadas e mais (40 e 50 bicamadas), como observado na Figura 31B o pico redox não é observado. Uma possível explicação para este comportamento é que como a resposta eletroquímica destes eletrodos depende da mobilidade dos íons que entram e saem da estrutura do filme, o aumento de material depositado sobre o substrato, ou o aumento da espessura do mesmo, dificulta o acesso das espécies químicas do eletrólito de suporte aos sítios ativos, o que faz com que a transferência de carga não seja tão efetiva.

A partir dos resultados acima descritos, pode ser constatado que a quantidade de material depositada sobre o substrato para a formação do filme fino é uma variável importante que deve ser investigada com o objetivo de esclarecer a ocorrência das reações eletroquímicas^[6]. Sabe-se que a permeabilidade do eletrólito de suporte no interior da estrutura porosa do filme permite que os sítios eletroativos do material participem das reações eletroquímicas, conferindo ao mesmo um perfil de atividade característico^[8].

Os dados de espessura obtidos pela técnica de AFM evidenciaram que a espessura média das bicamadas aumenta com o número de bicamadas (conforme descrito anteriormente na Tabela 3). Na Tabela 7 abaixo está mostrada a comparação entre o número de bicamadas depositadas e suas respectivas espessuras médias (obtidas pela técnica de AFM) com os resultados de correntes de pico anódica (I_{pa}) e seus respectivos valores de E_{pa} , apresentados para uma concentração fixa de DA.

Tabela 7: Espessura média de acordo com o número de bicamadas para o filme SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc e os valores de I_{pa} obtidos numa concentração fixa de $[DA]=1 \times 10^{-3}$ molL⁻¹.

Número de bicamadas	Espessura média	$I_{pa}/\mu A$	E_{pa}/V
5	151,539 nm	119,286	1,10
10	238,952 nm	67,226	1,13
20	396,448 nm	60,58	1,25
30	898,925 nm	-	-

O filme com 5 bicamadas, na presença do analito DA, obteve o melhor desempenho dentre os sistemas estudados, uma vez que exibiu picos bem definidos

e com o nível de resposta de corrente maior que aquela registrada para os filmes contendo maior número de bicamadas. Após este estudo, o número de 5 bicamadas foi considerado o mais adequado para os filmes sendo por isso utilizado nos demais ensaios voltamétricos. Outros estudos contendo complexos ftalocianínicos mostram que filmes LbL contendo baixos números de camadas são utilizados para a detecção de DA^[47].

5.5 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS PARA VERIFICAR A VIABILIDADE DE APLICAÇÃO DOS FILMES COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS

Dopamina (DA) é um neurotransmissor encontrado no sistema nervoso central de mamíferos. A sua perda ou baixa quantidade nos neurônios pode resultar em doenças, como o Mal de Parkinson^[78]. No entanto, o principal problema em detectar DA *in vivo* é a interferência de ácido ascórbico (AA), o qual pode ser oxidado em potencial muito próximo ao da DA^[79]. A concentração da dopamina e ácido ascórbico no fluido extracelular varia na faixa de 1×10^{-7} a 1×10^{-3} molL⁻¹, com o AA numa concentração de 100 a 1000 vezes maior que da DA. Além disso estas espécies oxidam em potenciais muito próximos em eletrodos sólidos convencionais o que dificulta a determinação seletiva de DA por métodos eletroquímicos em tais condições^[79]. Portanto, a obtenção de sensores seletivos para DA na presença de AA tem sido o objeto de estudo de diversos pesquisadores^[79-80].

5.5.1 Detecção de dopamina (DA)

Para as determinações voltamétricas na presença de DA utilizou-se o substrato FTO e o filme automontado SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, devido a importância de se comparar a atividade do substrato em relação ao filme automontado. Todos os filmes estudados foram preparados com 5 bicamadas.

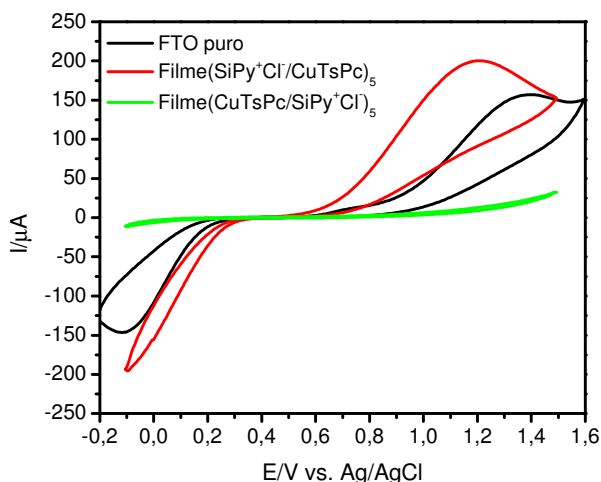


Figura 32: Voltamogramas cíclicos para detecção de $[DA] = 1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, em $\text{HCl } 1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ a 50 mVs^{-1} , para o substrato FTO e para os filmes contendo 5 bicamadas: $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ e $\text{CuTsPc}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$

De acordo com a Figura 32, o substrato FTO na presença de DA ($1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$), apresentou um pico de corrente anódica em $E_{pa} = 1,4 \text{ V}$ ($I_{pa} = 156,58 \text{ } \mu\text{A}$) e catódica em $E_{pc} = 0,12 \text{ V}$ ($I_{pc} = 145,85 \text{ } \mu\text{A}$). Quando comparado com o pico de oxidação de DA sobre o filme $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ ($E_{pa} = 1,2 \text{ V}$, $I_{pa} = 199,81 \text{ } \mu\text{A}$), observou-se que este filme intensifica a resposta da detecção da DA, ou seja, diminui o potencial de oxidação, além de aumentar a corrente de pico. Entretanto, para o filme automontado de $\text{CuTsPc}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ nenhum processo redox é observado nesse intervalo de potencial ($-0,2$ a $1,6 \text{ V}$) para a mesma concentração de DA (Figura 32). Nesse caso, há somente um aumento na corrente faradaica de DA em torno de $1,5 \text{ V}$, no entanto não se observa definição dos picos voltamétricos. Uma hipótese para essa diferença de comportamento entre os filmes automontados, já constatada anteriormente, deve-se ao fato que CuTsPc constitui a espécie responsável pela oxidação da DA, atuando como um mediador de elétrons da reação.

Para analisar se o sistema $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ está eletrocatalisando a oxidação da DA, e se ocorre uma troca de elétrons mais rápida entre o eletrodo e o substrato, de modo a acarretar na redução do sobrepotencial de ativação no processo, ensaios eletrocatalíticos do eletrodo modificado $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$, foram realizados variando-se a velocidade de varredura, em solução de $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de DA. Os resultados obtidos dos voltamogramas cíclicos foram registrados no

gráfico de $i_{pa}/v^{1/2}$ vs v , apresentados na Figura 33, baseado no estudo de Nicholson e Shain (1964). Essa diminuição do sobrepotencial é importante, pois aumenta a seletividade das medidas, uma vez que reduz a possibilidade de que os potenciais de eletrólise de espécies interferentes presentes sejam atingidos^[81].

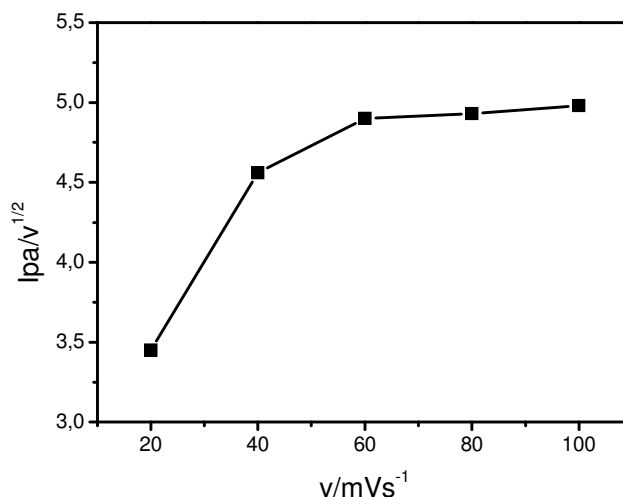


Figura 33: Relação entre $i_{pa}/v^{1/2}$ em função da velocidade de varredura do eletrodo modificado $SiPy^+Cl^-/CuTsPc$. Dados obtidos dos voltamogramas cíclicos registrados em diferentes velocidades de varredura (20, 40, 60, 80 e 100 mVs^{-1}) em solução de HCl $1 \times 10^{-3} molL^{-1}$ (pH 3,0) contendo $1,0 \times 10^{-3} molL^{-1}$ de dopamina.

Para Nicholson e Shain (1964), um eletrodo modificado reduz o sobrepotencial de ativação de uma determinada espécie eletroativa, quando o gráfico plotado $i_{pa}/v^{1/2}$ vs v promove uma curva exponencial^[82]. A adequação dos dados experimentais à correlação de Nicholson e Shain (1964)^[82] sugere que o processo de transferência de elétrons é favorecido pela $CuTsPc$.

A partir destes resultados pode-se dizer que a presença de um filme automontado sobre o substrato, constituindo um eletrodo quimicamente modificado, alcança o objetivo de pré-estabelecer e controlar as características físico-químicas da interface eletrodo-solução de forma a alterar a seletividade e a reatividade do sensor base de forma positiva^[36].

De modo geral, as respostas dos eletrodos $SiPy^+Cl^-/CuTsPc$ e FTO foram atribuídas à oxidação da dopamina para dopaminaquinona, na varredura para potencial anódico (-0,2 V a 1,6 V). Este processo redox já é bem conhecido na literatura e é caracterizado por apresentar dois elétrons e dois prótons envolvidos na reação^[83-84], como representado na Figura 34.

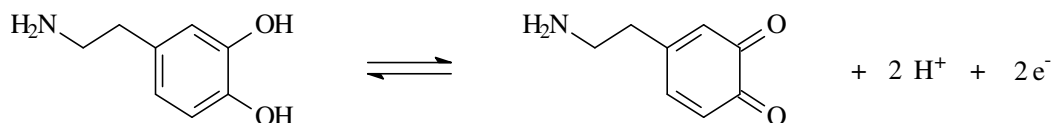


Figura 34: Representação esquemática da oxidação da dopamina para dopaminaquinona.

A Figura 35 mostra voltamogramas cíclicos para o filme automontado de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de DA em HCl $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ para diferentes velocidades de varredura.

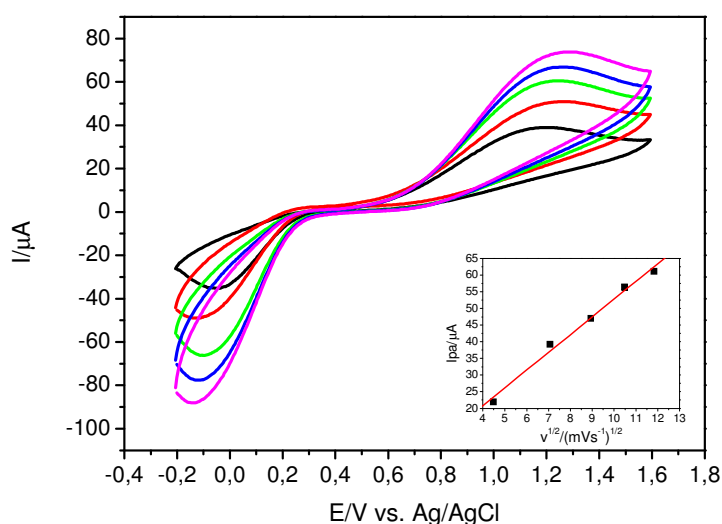


Figura 35: Voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura (20, 40, 60, 80 e 100 mVs^{-1}) em filmes automontados contendo 5 bicamadas de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc. O gráfico inserido mostra a relação linear entre I_{pa} e $v^{1/2}$ na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de DA.

Pode-se observar que a corrente de pico anódica (I_{pa}) aumenta linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), como mostra o gráfico inserido na Figura 35, indicando que o processo de oxidação da dopamina é controlado por difusão^[52].

Medidas voltamétricas foram realizadas em diferentes concentrações de DA (na faixa de concentração de $1,96 \times 10^{-4}$ a $1,31 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) para os filmes SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc e CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻, cujos voltamogramas podem ser observados nas Figuras 36A e B.

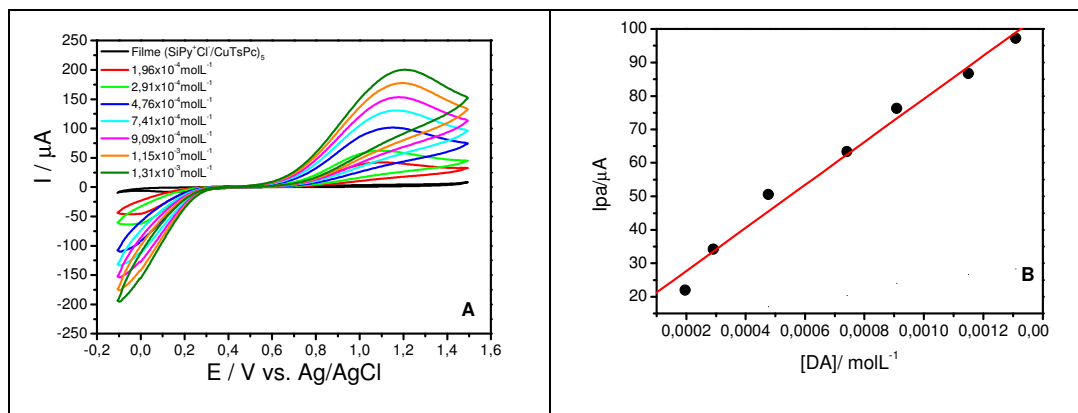


Figura 36: Voltamogramas cíclicos para o filme automontado (A) SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc com $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ para diferentes concentrações de DA, na faixa de $1,96 \times 10^{-4}$ a $1,31 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e (B) correlação entre I_{pa} e a concentração de DA para o eletrodo SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, no eletrólito HCl $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (pH=3,0).

O eletrodo modificado com o filme SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc apresentou um aumento da corrente do pico anódico a cada adição de analito na célula eletroquímica (Figura 36A)^[85].

O tratamento do conjunto de dados através de regressão linear, para o filme automontado de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, resultou na curva de calibração, que pode ser visualizada pela Figura 36B, onde a corrente de pico anódica aumenta linearmente com o aumento da concentração de dopamina ($I = 14,87 + 6,43 \times 10^4 [\text{DA}]$), obtendo-se um fator de correlação linear (R) de 0,992. Através do coeficiente angular da equação de calibração pôde-se determinar a sensibilidade do eletrodo SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc na detecção de DA^[86], cujo valor obtido foi de $6,43 \times 10^4 \mu\text{A/molL}^{-1}$. O limite de detecção (LOD) de DA para este eletrodo foi da ordem de $4,6 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, calculado com a Equação 1.

$$I_{\text{LOD}} = 3N \text{ (Equação 1)}$$

O limite de detecção corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser detectada, porém, não necessariamente quantificada como um valor exato. Na prática, isto significa que esta é a menor concentração do analito que poder ser diferenciada do ruído do aparelho com segurança^[86].

Neste procedimento, considerou-se que o ruído do aparelho (N) corresponde ao valor do coeficiente linear da equação de calibração, já que este é o valor de corrente encontrado quando a concentração do analito é zero (pela substituição destes valores na equação). Através da Equação 1 obteve-se a corrente gerada pela

reação de oxidação do analito no limite de detecção. Este valor de corrente deve ser substituído na equação de calibração para a determinação da concentração no LOD.

Após a realização das medidas voltamétricas, o eletrodo foi lavado em água destilada e novamente utilizado. Não houve mudanças significativas na resposta eletroquímica do eletrodo (Figura 37), indicando que não ocorre a adsorção da DA sobre a superfície do mesmo, evidenciando, portanto a sua estabilidade e a reversibilidade.

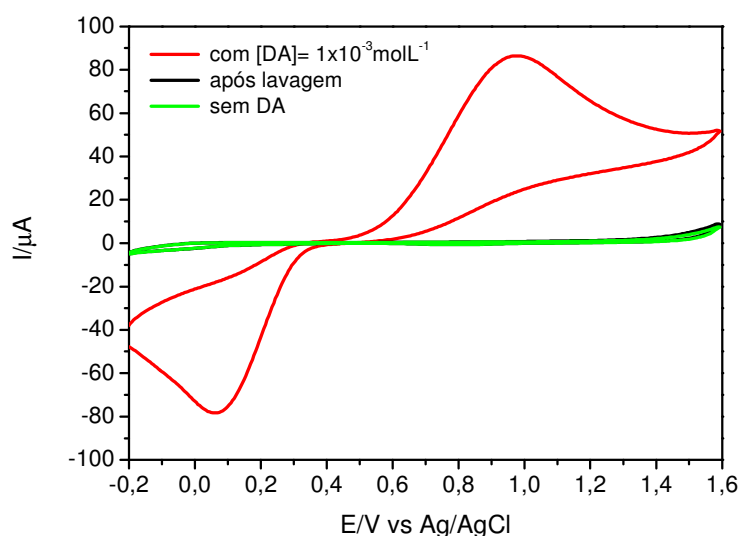


Figura 37: Resposta eletroquímica do eletrodo de $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc})_5$, após lavagem $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

De modo a verificar a repetibilidade da resposta eletroquímica do eletrodo $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$, foi realizado o estudo da estabilidade dos voltamogramas cíclicos do eletrodo em concentração fixa de dopamina ($1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) com aquisição de 100 ciclos de varredura. O perfil voltamétrico dos eletrodos foi avaliado em relação à estabilidade das correntes de pico anódica. O gráfico da I_{pa} versus números de ciclos do eletrodo estudado são ilustradas na Figura 38.

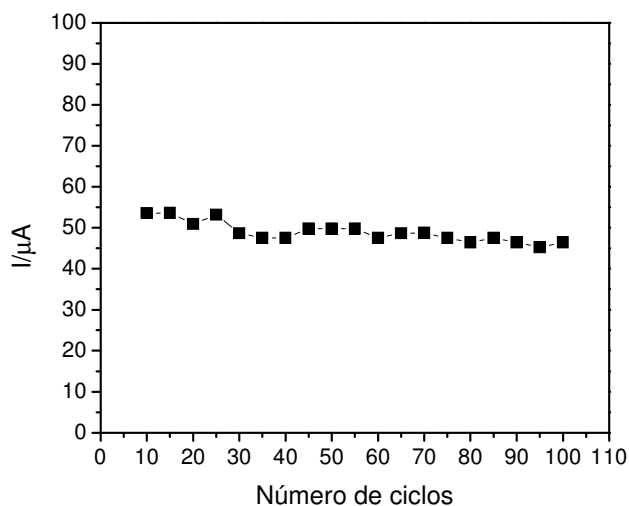


Figura 38: Correlação entre a corrente de pico anódica e o número de ciclos para o filme SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, em $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de DA, no eletrólito de HCl $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ pH 3,0, $v=50 \text{ mV/s}$.

De modo geral, nota-se na Figura 38 que o eletrodo SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, estudado em uma concentração fixa de DA, apresenta correntes capacitivas sem variação, o que possibilita a realização de várias medidas sem alteração nas respostas deste eletrodo.

5.5.2 Detecção de ácido ascórbico (AA)

As medidas de detecção de ácido ascórbico (AA) por voltametria cíclica seguiram os mesmos procedimentos experimentais descritos para os testes com DA. Inicialmente foi registrado o voltamograma cíclico para o substrato FTO na presença de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de AA no eletrólito HCl $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (pH 3), seguido dos filmes automontados CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ e SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, como mostra a Figura 39:

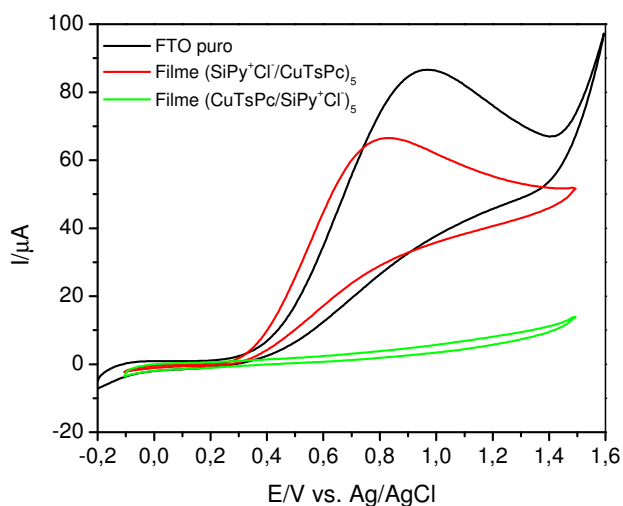


Figura 39: Voltamogramas cíclicos para detecção de $[AA] = 1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, em $\text{HCl } 1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ a 50 mVs^{-1} , para o substrato FTO e para os filmes contendo 5 bicamadas: $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ e $\text{CuTsPc}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$.

Nestes ensaios, os voltamogramas do FTO e do $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ apresentaram um processo redox irreversível entre $-0,2$ a $1,5 \text{ V}$, característico da oxidação do ácido ascórbico, que é atribuído à oxidação do ácido ascórbico para desidroascórbico^[82] conforme reação representada na Figura 40.

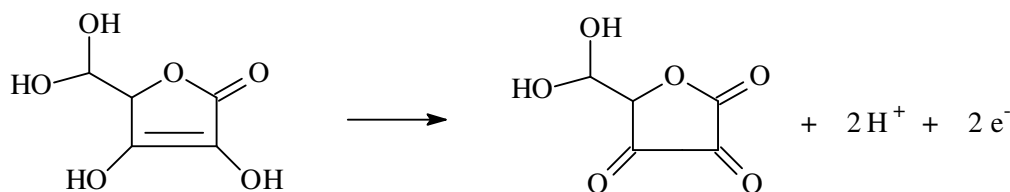


Figura 40: Representação esquemática da oxidação do ácido ascórbico para desidroascórbico

Um aumento de corrente de pico anódica foi observado em $0,96 \text{ V}$ para o substrato FTO, porém este pico está deslocado para potenciais mais positivos quando comparado com aquele exibido pelo filme $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ ($0,82 \text{ V}$), indicando que a CuTsPc facilita o processo de eletrocatalise do AA. Da mesma forma que para a oxidação da DA, o filme automontado $\text{CuTsPc}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ não apresentou nenhum processo redox nesse intervalo de potencial ($-0,2$ a $1,5 \text{ V}$) para a mesma concentração de AA ($1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$). O fato da corrente de pico anódica ser

menor para o SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc ($I_{pa}=66,09 \mu A$) quando comparada com o FTO ($I_{pa}=86,45 \mu A$), constitui um resultado interessante uma vez que um dos objetivos é justamente diminuir a sensibilidade do eletrodo para o AA e conseqüentemente minimizar a sua interferência na determinação simultânea dos analitos DA e AA.

Com a finalidade de se estudar processos de eletrocatalise do eletrodo de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc para o ácido ascórbico, usando os parâmetros propostos por Nicholson e Shain (1964)^[82], plotou-se o gráfico de $I_{pa}/v^{1/2}$ vs v , que pode ser visualizado na Figura 41.

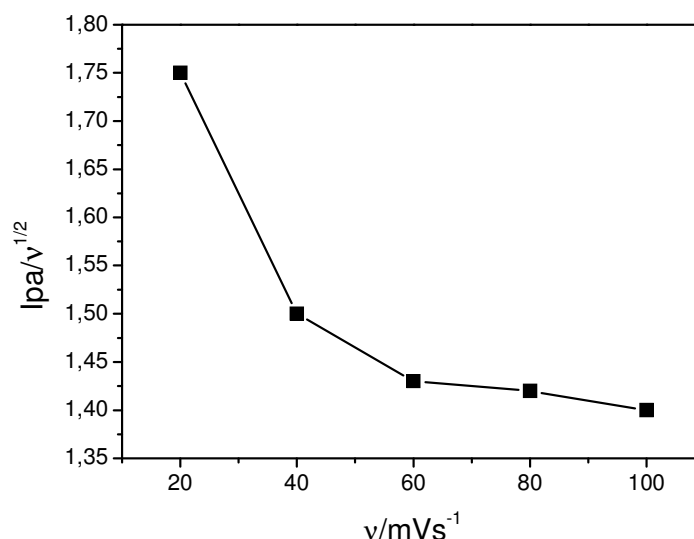


Figura 41: Relação entre $I_{pa}/v^{1/2}$ em função da velocidade de varredura do eletrodo modificado SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc. Dados obtidos dos voltamogramas cíclicos registrados em diferentes velocidades de varredura (20, 40, 60, 80 e 100 mVs^{-1}) em solução de HCl $1 \times 10^{-3} molL^{-1}$ (pH 3,0) contendo $1,0 \times 10^{-3} molL^{-1}$ de AA.

Como observado nesta figura, a curva exponencial resultante da correlação entre $I_{pa}/v^{1/2}$ vs v , confirma a existência do processo eletrocatalítico resultante da oxidação do AA proporcionada pela CuTsPc. O perfil da curva obtida é similar ao encontrado para eletrodos a base de carbono na presença de ácido ascórbico AA^[88].

A definição do transporte difusional para o ácido ascórbico foi evidenciada nos gráficos de I_{pa} vs $v^{1/2}$ extraídos dos voltamogramas cíclicos do eletrodo SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, em diferentes velocidades de varreduras (20, 40, 60, 80 e 100 mV/s).

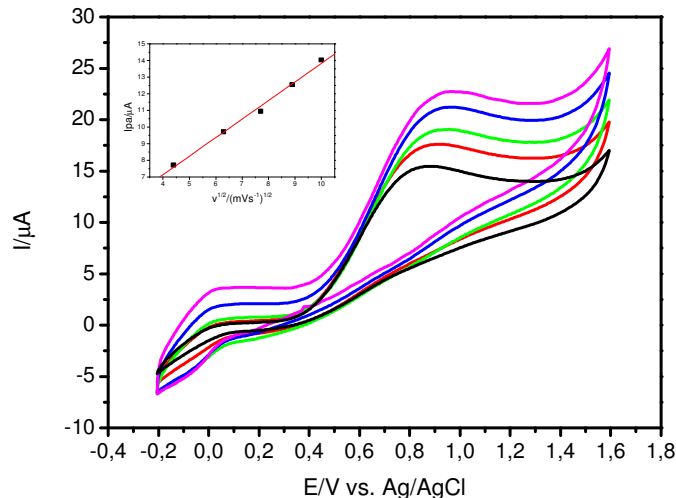


Figura 42: Voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura (20, 40, 60, 80 e 100 mVs^{-1}) em filmes automontados contendo 5 bicamadas de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc. Inset mostra a relação linear entre I_{pa} e $v^{1/2}$ na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de AA.

A corrente de pico anódica (I_{pa}) (Figura inserida na Figura 42) aumentou com concentração de AA, apresentando relação linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).

A Figura 43A ilustra os voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura igual a 50 mVs^{-1} para diferentes concentrações de AA na solução eletrolítica ($\text{HCl } 1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) para o filme automontado de (A) SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc. Neste caso, um comportamento similar ao dos filmes na presença de DA foi constatado.

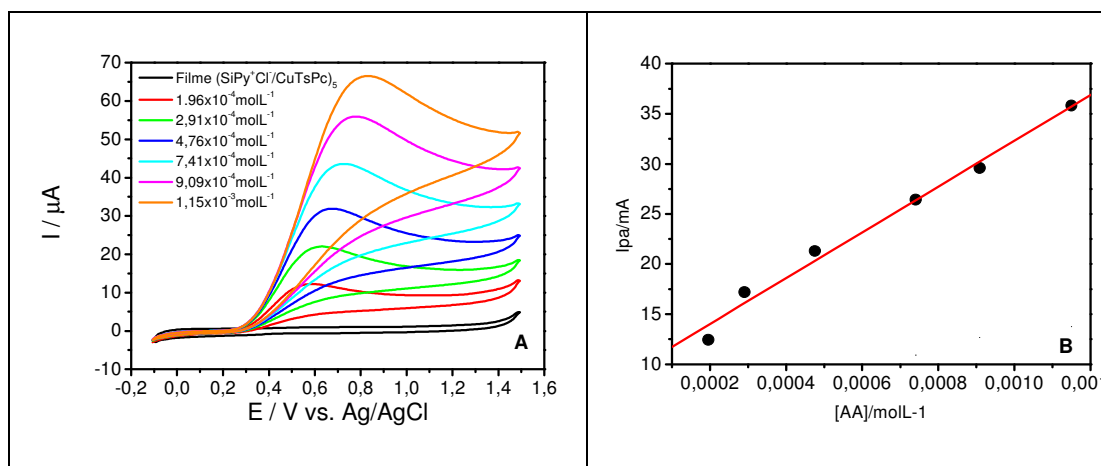


Figura 43: Voltamogramas cíclicos para o filme automontado (A) SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc com $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ para diferentes concentrações de AA, na faixa de $1,96 \times 10^{-4}$ a $1,31 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e (B) correlação entre I_{pa} e a concentração de AA para o eletrodo SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, no eletrólito $\text{HCl } 1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ ($\text{pH}=3,0$).

No filme automontado SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, observou-se que a corrente de pico anódica aumenta linearmente para concentrações de AA ($1,96 \times 10^{-4}$ a $1,3 \times 10^{-3}$ molL⁻¹), obtendo-se uma curva de calibração com a equação da reta $I = 9,45 + 2,28 \times 10^4 [AA]$ e com fator de correlação linear $R = 0,994$ (Figura 43B). Adaptando a Equação 1, obteve-se um valor de LOD igual a $8,28 \times 10^{-4}$ molL⁻¹ e sensibilidade de $2,28 \times 10^4$ $\mu\text{A/molL}^{-1}$.

O estudo da repetibilidade do eletrodo SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc na presença de AA foi realizado da mesma forma que na presença de DA, descrito no item 5.5.1. O gráfico da correlação entre I_{pa} vs o número de ciclos, ilustrado na Figura 44, mostra que não há variação significativa nas correntes faradaicas possibilitando a realização de várias medidas sem alteração nas respostas deste eletrodo.

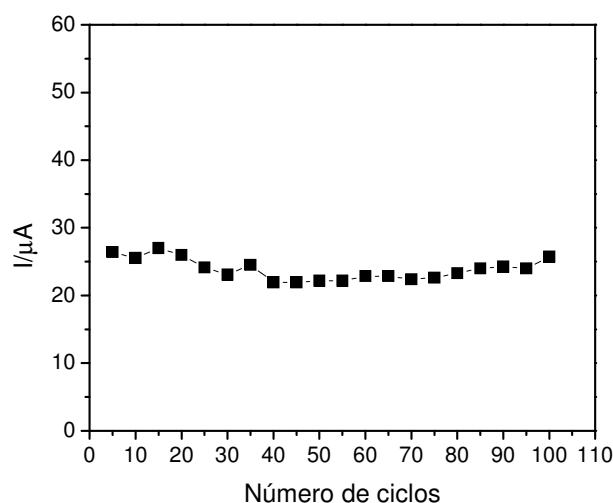


Figura 44: Correlação entre a corrente de pico anódica e o número de ciclos para o filme SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, em 1×10^{-3} molL⁻¹ de AA, no eletrólito de HCl 1×10^{-3} molL⁻¹ pH 3,0, $v = 50$ mV/s.

5.6 TESTE DE APLICAÇÃO DO ELETRODO SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE DOPAMINA E ÁCIDO ASCÓRBICO

O comportamento descrito anteriormente mostra que o eletrodo de FTO recoberto por SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc é um sensor eficiente para a detecção de DA e AA, o que desperta o interesse na investigação da seletividade e sensibilidade do eletrodo para DA e AA simultaneamente. Para estes estudos, utilizou-se a voltametria de pulso diferencial (VPD). Na VPD a corrente é medida duas vezes, uma antes da

aplicação do pulso e outra ao final do pulso. O objetivo de se fazer duas leituras de corrente é se trabalhar com a diferença entre elas, fazendo-se a correção da corrente capacitiva. Em razão da corrente capacitiva ser compensada ao registrar-se as diferenças de corrente, a sensibilidade da técnica de VPD, aumenta significativamente, atingindo-se limites de detecção da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} molL⁻¹ [52].

Primeiramente, realizaram-se as medidas eletroquímicas com concentração variada de dopamina e ácido ascórbico (5×10^{-5} a 1×10^{-3} molL⁻¹) (Figura 45A e B), pela técnica de voltametria de pulso diferencial.

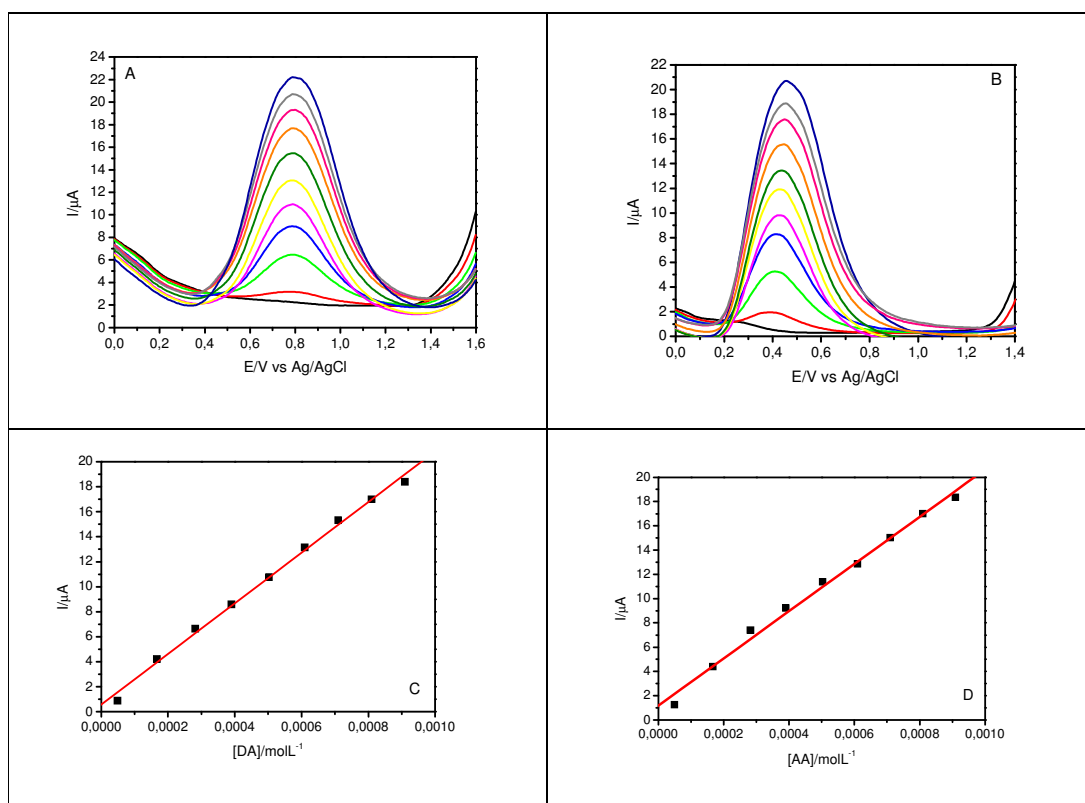


Figura 45: Voltamogramas de pulso diferencial para o filme automontado SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc com $v = 20$ mVs⁻¹ na presença de DA (A) e AA (B), na faixa de concentração de 9×10^{-5} a $2, \times 10^{-4}$ molL⁻¹ em HCl 1×10^{-3} molL⁻¹ (pH 3). Curvas de calibração para DA (C) e AA (D). Condições: $E_{\text{pulso}} = 0,05$ V, $v = 0,005$ Vs⁻¹ e tempo de pulso = 0,07 s.

As equações de calibração obtidas por regressão linear para o eletrodo na presença de AA e DA e suas respectivas equações das retas, coeficientes de correlação (R), sensibilidade e limite de detecção (LOD), são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Figuras de mérito analítico para o eletrodo SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc, na presença de DA e AA, na faixa de concentração de 9×10^{-5} a $2, \times 10^{-4}$ molL⁻¹

Analito	Equação de reta	R	Sensibilidade $\mu\text{A/molL}^{-1}$	LOD molL^{-1}
DA	$I/\mu\text{A} = 0,58 + 2,03 \times 10^4 [\text{DA}]$	0,999	$2,03 \times 10^4$	$5,93 \times 10^{-5}$
AA	$I/\mu\text{A} = 1,20 + 1,94 \times 10^4 [\text{AA}]$	0,996	$1,94 \times 10^4$	$1,23 \times 10^{-4}$

Pelo coeficiente angular das equações da Tabela 8 pode-se determinar a sensibilidade do eletrodo (SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc) na detecção de DA e AA, que aumenta com o coeficiente angular da reta (Figura 45C e D). Pode-se observar que o eletrodo SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc possui uma sensibilidade similar para ambos os analitos. Os limites de detecção, tanto para DA como para AA, foram da ordem de 10^{-5} e 10^{-4} molL⁻¹. Esses resultados foram melhores que os obtidos por voltametria cíclica (os quais foram da ordem de 10^{-3} molL⁻¹).

Ao comparar o valor de LOD obtido com outros sistemas contendo filmes LbL com ftalocianinas (Tabela 9) pode-se constatar que o eletrodo SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc possui valores de limite de detecção similares aos encontrados na literatura.

Tabela 9: Eletrodos modificados contendo ftalocianinas e seus respectivos valores de LOD para DA

Eletrodo	LOD/ molL^{-1}	Referência
Ch/NiTsPc	$4,88 \times 10^{-5}$	[6]
Ch/CuTsPc	$9,74 \times 10^{-5}$	[6]
Ch/FeTsPc	$3,70 \times 10^{-5}$	[6]
PAMAM/NiTsPc	$4,3 \times 10^{-7}$	[47]
PAMAM/NTC/NiTsPc	$5,4 \times 10^{-7}$	[47]
PANI/FeTsPc	10×10^{-5}	[28]

O valor de LOD neste eletrodo está dentro do encontrado na literatura para métodos voltamétricos tradicionais, o qual abrange a faixa entre 10^{-5} a 10^{-9} molL⁻¹, indicando que este eletrodo obtido pela técnica LbL com um novo composto é conveniente para uma metodologia analítica simplificada e de baixo custo. Apesar

deste valor de limite de detecção não ser tão baixo, é suficiente para detectar a DA em produtos farmacêuticos^[89].

A seletividade destes eletrodos foi testada em soluções contendo AA e DA em proporções iguais e diferentes pHs. O objetivo era verificar se o eletrodo era capaz de distinguir os picos de oxidação dos dois analitos. Estes estudos foram realizados primeiramente nos pHs 3,0 e 7,0.

A Figura 46 mostra os voltamogramas de pulso diferencial no sentido anódico para o eletrodo $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ na presença de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de DA e AA em pH=7,0.

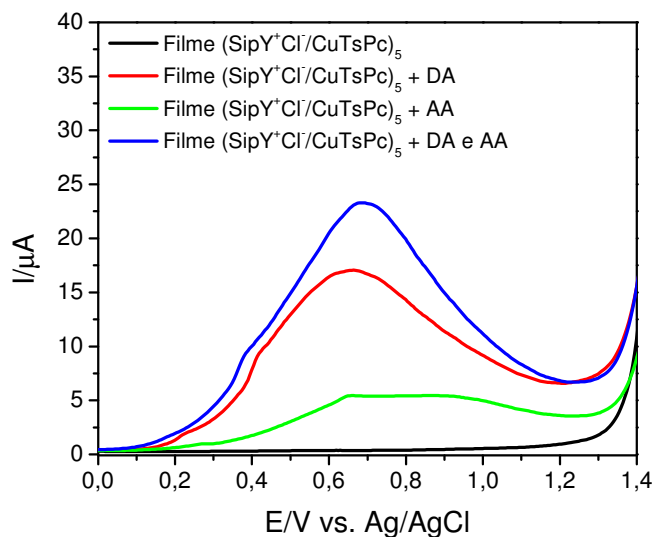


Figura 46: Voltamogramas de pulso diferencial para o filme automontado de $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ na presença de DA e AA, com concentração fixa de 1×10^{-3} em tampão fosfato (pH 7,0). Condições: $E_{\text{pulso}} = 0,05 \text{ V}$, $v = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$ e tempo de pulso = 0,07 s.

Nos estudos em pH=7,0 pode-se verificar que o eletrodo modificado $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$, na presença de uma concentração fixa de DA apresentou um pico anódico em 0,65 V, enquanto que para AA este foi observado em 0,73 V. Quando os analitos foram colocados simultaneamente na cela eletroquímica em uma mesma concentração, observou-se um único pico em 0,69 V além de um acréscimo da corrente anódica (I_{pa}). Isto indica que, neste pH, o filme automontado de $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ não é capaz de distinguir os picos de oxidação da DA e AA.

No entanto, estudos realizados no pH=3,0, o eletrodo modificado $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$, apresentou comportamento diferente na presença dos analitos DA e AA. Um pico anódico em 0,79 V foi observado numa concentração fixa de DA, enquanto

que para AA este foi observado em 0,46 V. Quando colocados simultaneamente os analitos em uma mesma concentração ($1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$), observaram-se dois picos de corrente, um em 0,91 V e outro em 0,41 V correspondentes a oxidação da DA e AA, respectivamente. Isto indica que, neste pH, o filme automontado de $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ é capaz de distinguir os picos de oxidação da DA e AA, com separação de picos na ordem de 0,50 V. A Figura 47 mostra os voltamogramas de pulso diferencial no sentido anódico para o eletrodo $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ na presença de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de DA e AA em $\text{pH}=3,0$.

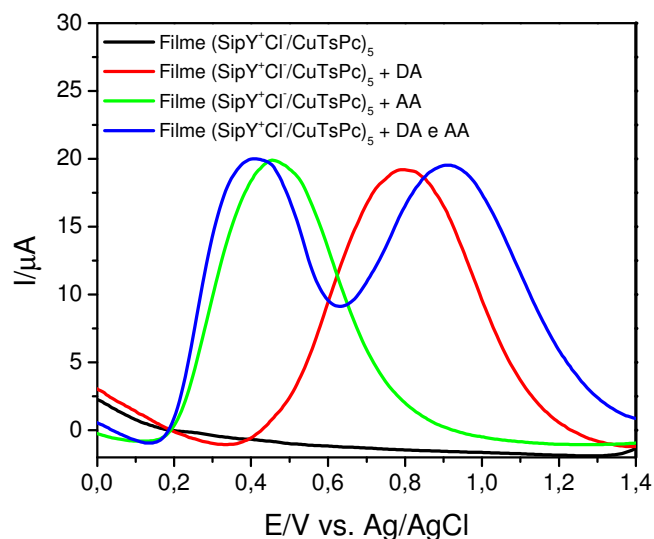


Figura 47: Voltamogramas de pulso diferencial para o filme automontado de $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$ na presença de DA e AA, com concentração fixa de 1×10^{-3} em $\text{HCl } 1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ ($\text{pH } 3,0$). Condições: $E_{\text{pulso}} = 0,05 \text{ V}$, $\nu = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$ e tempo de pulso = $0,07 \text{ s}$.

Tal comportamento justifica a utilização de $\text{pH}=3,0$ para os estudos anteriormente relatados. Shervedani et al obtiveram resultados semelhantes^[80] utilizando-se o eletrodo Au-CA SAMs o qual apresentou uma separação de picos de 0,3 V, em $\text{pH}=2,0$, a qual diminui significativamente quando o pH variou de 2,0 a 5,5. Em $\text{pH}=7,2$ não observou-se separação entre os potenciais.

A Figura 48 a seguir, mostra uma comparação dos voltamogramas obtidos na presença de DA e AA nos diferentes valores de pH. Após a mudança de pH de 7,0 para 3,0, podem ser claramente observados, dois picos bem definidos para DA e AA em cerca de 0,91 V e 0,41 V, respectivamente. A separação entre os dois picos é suficientemente grande ($\sim 500 \text{ mV}$), permitindo a determinação de DA em presença de AA. A separação máxima entre os potenciais de pico de oxidação de AA e DA

para eletrodos modificados com filmes contendo ftalocianinas relatados na literatura é inferior a 200 mV^[28,47].

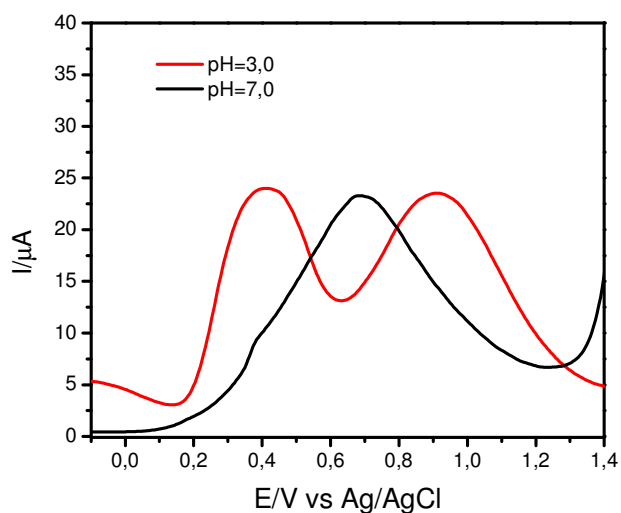


Figura 48: Voltamogramas de pulso diferencial para o filme automontado de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc na presença simultânea de DA e AA, pH 3,0 e 7,0. Condições: $E_{\text{pulso}} = 0,05 \text{ V}$, $v = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$ e tempo de pulso = 0,07 s.

Verificada o comportamento seletivo do eletrodo em pH 3,0, realizaram-se as medidas eletroquímicas com concentração variada de dopamina (9×10^{-5} a $2 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$) e concentração fixa de AA de $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. O uso desta concentração deve-se ao fato de que o AA normalmente se encontra *in vivo* em concentrações cerca de 100 a 1000 vezes maior em relação a concentração da DA^[39].

A Figura 49 mostra os voltamogramas de pulso diferencial para o filme automontado de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc no intervalo de potencial de -0,2 V a 1,6 V com velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} utilizando como eletrólito suporte uma solução de HCl $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (pH 3,0).

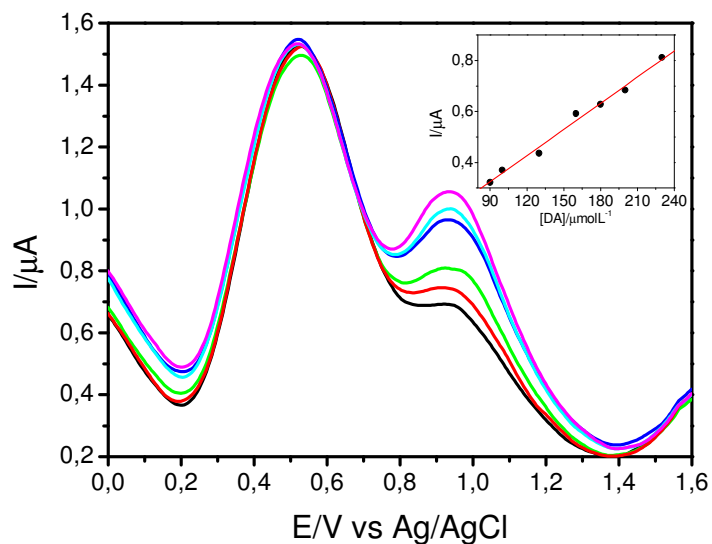


Figura 49: Voltamogramas de pulso diferencial para o filme automontado SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc na presença de uma concentração fixa de [AA]= $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, em diferentes concentrações de DA, na faixa de 9×10^{-5} a $2 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ em HCl $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (pH 3,0). $E_{\text{pulso}} = 0,05 \text{ V}$, $v = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$ e tempo de pulso = 0,07 s.

Pode ser observado que este filme apresentou um comportamento seletivo, distinguindo os picos de oxidação para DA e AA. Isto pode ser evidenciado por uma separação entre os picos de 0,4 V. Tais resultados indicam que o eletrodo pode ser aplicado como um possível sensor para determinação simultânea dessas substâncias.

6. CONCLUSÕES

O polieletrólito inorgânico cloreto de 3-n-propilpirídíniosilsesquioxano, designado por SiPy⁺Cl⁻, teve suas propriedades de filmogenia exploradas neste trabalho. Devido a sua elevada capacidade de troca iônica além de alta solubilidade em água, este constitui um material promissor para produção de filmes automontados pela técnica LbL. Dessa forma, filmes eletroativos de ftalocianina tetrassulfonada de cobre foram fabricados utilizando-se SiPy⁺Cl⁻ como polication pela técnica de automontagem sobre substrato de FTO com diferentes seqüências de deposição, representados por CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻ e SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc. Estudos da cinética de deposição mostraram que o processo de adsorção da ftalocianina ao substrato modificado com SiPy⁺Cl⁻ tende a saturação após aproximadamente 300 s. Este tempo de deposição foi similar ao utilizado na literatura para filmes automontados contendo complexos ftalocianínicos.

As multicamadas foram construídas via interações iônicas entre os grupos SO₃⁻, da CuTsPc com grupos protonados do anel piridínio do SiPy⁺Cl⁻. Tais interações foram evidenciadas pelos espectros de FTIR dos filmes automontados, através do deslocamento da banda dos grupos SO₃⁻ para menores números de onda. O monitoramento do crescimento dos filmes por UV-Vis mostrou uma relação linear entre a absorbância e o número de bicamadas, indicando que a quantidade de ftalocianina adsorvida a cada bicamada depositada é a mesma. Tais resultados foram confirmados por medidas morfológicas (AFM) a partir do aumento da espessura dos respectivos filmes com o número de bicamadas.

Estudos voltamétricos de filmes contendo apenas camadas do precursor SiPy⁺Cl⁻, indicaram que o mesmo não é eletroativo em contraste dos filmes formados pela CuTsPc e os filmes LbL SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc. Como esperado, o filme contendo o silano na parte externa, CuTsPc/SiPy⁺Cl⁻, apresentou apenas corrente capacitiva. Conseqüentemente, por esta razão o filme SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc foi escolhido para os estudos voltamétricos na presença dos analitos DA e AA. Os maiores valores de corrente na presença da DA foram obtidos para o filme com 5 bicamadas. De acordo com os dados de AFM, este filme foi o que apresentou menor rugosidade e portanto maior homogeneidade da superfície.

Eletrodos de FTO modificados com filme automontado de SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc apresentaram alta estabilidade e repetibilidade possibilitando a realização de

diversas medidas sem perda de resposta eletroquímica ou adsorção dos analitos. Em função das excelentes propriedades eletroquímicas exibidas, o eletrodo foi explorado no reconhecimento seletivo da dopamina na presença do seu principal interferente, o ácido ascórbico. A partir da técnica de voltametria de pulso diferencial observou-se uma separação de aproximadamente 500 mV entre os potenciais de pico anódico da DA e AA, cujo valor é superior ao relatado na literatura para outros sistemas compostos de ftalocianinas metálicas, até o momento. Tal separação, no entanto só foi possível em meio de pH 3,0, o que impossibilita a determinação direta destes analitos em amostras reais.

Ressalta-se, no entanto que a combinação entre os polieletrólitos, SiPy⁺Cl⁻ e CuTsPc, a partir da técnica LbL, propicia novas propriedades físico-químicas as quais potencializam a aplicação destes filmes como sensores em sistemas bioanalíticos, indicando que é viável a modificação de eletrodos com tais filmes.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como continuação deste trabalho propõe-se as seguintes etapas:

-Verificar a influência do pH das soluções dos polieletrólitos no processo de deposição das bicamadas nas características morfológicas dos filmes (tais como espessura e rugosidade).

-Estudos em microbalança de cristal de quartzo para determinar a massa de material depositado a cada bicamada. Esses estudos poderão complementar os resultados já obtidos por medidas de UV-Vis e voltametria cíclica.

-Aplicação deste eletrodo em amostras reais (fármacos e plasma sanguíneo).

-Formação de novos filmes LbL utilizando-se outros poliânions de interesse.

-Incorporação de enzimas nos filmes de modo a aumentar a seletividade dos mesmos.

- Aplicar estes eletrodos para a determinação simultânea de outros fármacos de estruturas similares tais como a carbidopa e levidopa.

8. REFERÊNCIAS

- [1] PEREIRA, E. C.; STRIXINO, F. T.; LOPES, L. R. C. **Desenvolvimento de um Sistema Automatizado para a Fabricação de Filmes Automontados**. Química Nova. v. 27, n. 4, 2004
- [2] ALFAYA, R. V. da S. **Filmes finos do cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano. Preparação, caracterização e aplicações**. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, 2000.
- [3] GALAMBECK, A. **Aplicação da Técnica de Decomposição dos Precursores Metalorgânicos (MOD) à Obtenção de Filmes Finos de Óxidos e Heteroestruturas Planares Óxido/Polímero Condutor**. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, 1998.
- [4] SIQUEIRA Jr, J. R. **Filmes Automontados de Quitosa/Metalofthalocianinas: Caracterização em Aplicação em Sensores**. Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos, SP, 2006.
- [5] ZUCOLOTTO, V. et al. **Unusual Interactions Binding Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine and Poly(allylamine hydrochloride) in Layer-by-Layer Films**. J. Phys. Chem. B v.107, p. 3733-3737, 2003.
- [6] SIQUEIRA Jr, J. R. et al. **Physicochemical Properties and Sensing Ability of Metallophthalocyanines/Chitosan Nanocomposites**. J. Phys. Chem. B v.110, p. 22690-22694, 2006.
- [7] OLIVEIRA, A. R. M.; ZARBIN, A. J. G. **Um Procedimento Simples e Barato para a Construção de um Equipamento “Dip-Coating” para a Deposição de Filmes em Laboratório**. Química Nova v. 28, n. 1, 2005.
- [8] PATERNO, L. G.; MATOSSO, L. H. C.; OLIVEIRA Jr, O. N. **Filmes Poliméricos Ultrafinos Produzidos Pela Técnica de Automontagem: Preparação, Propriedades e Aplicações**. Química Nova v. 24, n. 2, 2001.
- [9] NASSAR, E. J. et al. **Filmes de Titânio-Silício Preparados por “Spin” e “Dip-Coating”**. Química Nova. v. 26, n. 5, 2003.
- [10] AVELLANEDA, C. O. et al. **Caracterização de filmes finos de Nb₂O₅ com propriedades electrocrômicas**. Química Nova v. 3, 1998.
- [11] LAKISSA, L. et al. **Copper-containing nanoporous films**. Superlattices and Microstructures v. 44, p. 617-625, 2008.
- [12] AMBROSI, A. et al. **The application of conducting polymer nanoparticle electrodes to the sensing of ascorbic acid**. Analytica Chimica Acta v. 609, p. 37–43, 2008.

- [13] DURÁN, N.; MATOSSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação.** Artliber, p. 13-68, 2006.
- [14] WOHNRAH, K et al. **A novel binuclear ruthenium complex: Spectroscopic and electrochemical characterization, and formation of Langmuir and Langmuir-Blodgett films.** Journal of The Brazilian Chemical Society . v. 17, n. 8, p.1634-1641, 2006.
- [15] FERREIRA, M et al. **Langmuir–Blodgett films from polyaniline/ruthenium complexes as modified electrodes for detection of dopamine.** Thin Solid Films. v. 446, n. 2, p. 301-306, 2004.
- [16] TSUGE, Y. et al. **Fabrication of Porous TiO₂ Films Using a Spongy Replica Prepared by Layer-by-Layer Self-Assembly Method: Application to Dye-Sensitized Solar Cells.** Thin Solid Films v. 499, p. 396-401, 2006.
- [17] ZUCOLOTTI, V. **Compósitos Poliméricos Nanoestruturados de Azocorantes, Ftalocianinas e Polímeros Luminescentes.** Tese de Doutorado, UFSCar, São Carlos, SP, 2003.
- [18] DOHERTY III, W. J.; FRIEDLEIN, R.; SALANECK, W. R. **Layer-by-Layer Deposition of Copper Phthalocyanine from Aqueous Solution: Molecular Orientation, Ordering Parameters, Electronic Structure.** J. Phys. Chem C v. 111, p. 2724-2729, 2007.
- [19] SHI, H. et al. **Amperometric Choline Biosensors Prepared by Layer-by-Layer Deposition of Choline Oxidase on the Prussian Blue-Modified Platinum Electrode.** Talanta v. 70, p. 852-858, 2006.
- [20] HOOGEVEEN, N.G. et al. **Formation and Stability of Multilayers of Polyelectrolytes.** Langmuir v. 12, p. 3675-3681, 1996.
- [21] PARK, S. Y. et al. **Anomalous Adsorption of Polyelectrolyte Layers.** Macromolecules v. 34, p. 3384-3388, 2001.
- [22] ZUCOLOTTI, V. et al. **Molecular Engineering Strategies to Control Photo-Induced Birefringence and Surface-Relief Gratings on layer-by-layer Films from an Azopolymer.** Thin Solid Films v. 453-454, p. 110-113, 2004.
- [23] STOCKTON, W. B.; RUBNER, M. F. **Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 4. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interactions.** Macromolecules v. 30, p. 2717-2725, 1997.
- [24] ANZAI, J. et al. **Layer-by-Layer Construction of Multilayer Thin Films Composed of Avidin and Biotin-Labeled Poly(amine)s.** Langmuir v. 15, p. 221-226, 1999.
- [25] SHIMAZAKI, Y. **Preparation of the Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Film Based on the Charge-Transfer Interaction.** Langmuir v. 13, p.1385-1387, 1997.

- [26] NOHRIA, R. et al. **Humidity Sensor Based on Ultrathin Polyaniline Film Deposited Using Layer-by-Layer Nano-Assembly**. *Sensors and Actuators B* v. 114, p. 218-222, 2006.
- [27] ZHANG, M. et al. **Electrostatic Layer-by-layer Assembled Carbon Nanotube Multilayer Film and Its Electrocatalytic Activity for O₂ Reduction**. *Langmuir* v. 20, p. 8781-8785, 2004.
- [28] ZUCOLOTTO, V. et al. **Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications**. *Sensors and Actuators B*. v. 113, p. 809-815, 2006.
- [29] SHA, Y. et al. **Multilayer Films of Carbon nanotubes and Redox Polymer on Screen-Printed Carbon Electrodes for Electrocatalysis of Ascorbic Acid**. *Talanta* v. 70, p. 556-560, 2006.
- [30] WANG, Y. et al. **Nanostructured biosensors built by layer-by-layer electrostatic assembly of enzyme-coated single-walled carbon nanotubes and redox polymers**. *Langmuir* v. 22, p. 9776-9783, 2006.
- [31] CRESPILO, F. N. et al. **Immobilization of Humic Acid in Nanostructured Layer-by-Layer Films for Sensing Applications**. *Environmental Science & Technology* v. 39, p. 5385-5389, 2005.
- [32] CHEN, X.; YANG, Y.; DING, M. **Electrocatalytic oxidation and sensitive detection of cysteine at layer-by-layer assembled carbon nanotube-modified electrode**. *Analytica Chimica Acta* v. 557, p. 52-56, 2006.
- [33] BORATO, C. E. et al. **Layer-by-layer films of poly (o-ethoxyaniline), chitosan and chitosan-poly (methacrylic acid) nanoparticles and their application in an electronic tongue**. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* v. 13, n. 5, p. 1101-1109, 2006.
- [34] JOSEPH, Y. et al. **Self-Assembled Gold Nanoparticle/Alkanedithiol Films: Preparation, Electron Microscopy, XPS-Analysis, Charge Transport, and Vapor-Sensing Properties**. *J. Phys. Chem. B* v. 107, p. 7406-7413, 2003.
- [35] CHANGE-YEN, D.A. et al. **Electrostatic self-assembly of a ruthenium-based oxygen sensitive dye using polyion-dye interpolyelectrolyte formation**. *Sens. Actuators B* v. 87, p. 336-345, 2002.
- [36] CRESPILO, F.N. et al. **Enhanced Charge Transport and Incorporation of Redox Mediators in Layer-by-Layer Films Containing PAMAM-Encapsulated Gold Nanoparticles**. *J. Phys. Chem. B* v. 110, p. 17478-17483, 2006.
- [37] DING, H. et al. **Ultrathin Films of Tetrasulfonated Copper Phthalocyanine-Capped Titanium Dioxide Nanoparticles: Fabrication, Characterization, and Photovoltaic Effect**. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 290, p. 166-171, 2005.

- [38] WANG, B.; NOGUCHI, T.; ANZAI, J. **Layer-by-Layer Thin Film-Coated Electrodes for Electrocatalytic Determination of Ascorbic Acid**. *Talanta*. v. 72, p. 415-418, 2007.
- [39] ZHANG, M. et al. **Layer-by-layer assembled carbon nanotubes for selective determination of dopamine in the presence of ascorbic acid**. *Biosensors and Bioelectronics*. v. 20, p. 1270-1276, 2005.
- [40] FERREIRA, M. et al. **Enzyme-mediated amperometric biosensors prepared with the layer-by-layer (LbL) adsorption technique**. *Biosensors and Bioelectronics*. v. 19, p. 1611-1615, 2004.
- [41] SUYE, S. et al. **Assembly of alternating polymerized mediator, polymerized coenzyme, and enzyme modified electrode by layer-by-layer adsorption technique**. *Sensors and Actuators B*. v. 108, p. 671-675, 2005.
- [42] HUSSAIN, S.A. et al. **Immobilization of single strand DNA on solid substrate**. *Chemical Physics Letters*. v. 450, p. 49-54, 2007.
- [43] LVOV, Y. **Assembly of Multicomponent Protein Films by Means of Electrostatic Layer-by-Layer Adsorption**. *J. Am. Chem. Soc.* v.117, p. 6117-6123, 2005.
- [44] WANG, Y. et al. **Nanostructured biosensors built by layer-by-layer electrostatic assembly of enzyme-coated single-walled carbon nanotubes and redox polymers**. *Langmuir*. v. 22, p. 9776-9783, 2006.
- [45] CRESPILOHO, F.N. et al.. **Charge Enzyme immobilisation on electroactive nanostructured membranes(ENM): Optimised architectures for biosensing**. *Talanta* v. 76, p. 922-928, 2008.
- [46] SKOOG, D. A., WEST, D.M., HOLLER, F.L., **Analytical Chemistry**, 7. ed., Saunders College Publishing, Estados Unidos da América, 1996.
- [47] SIQUEIRA Jr, J. R. et al. **Processing of Electroactive Nanostructured Films Incorporating Carbon Nanotubes and Phthalocyanines for Sensing**. *J. Phys. Chem. C* v.112, p. 9050-9055, 2008.
- [48] BUTT, H-J; CAPPELLA B., KAPPI, M. **Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications**. *Surface Science Reports* v.59, p.1-152, 2005.
- [49] SCHÖNHOF, M.; et al. **Structural Rearrangements upon Photoreorientation of Amphiphilic Azobenzene Dyes Organized in Ultrathin Films on Solid Surfaces**. *Langmuir* v. 11, p. 163-168, 1995.
- [50] OHNO, H; MOTOMATSU, M; MIZUTANI, W, et al. **AFM Observation of Self-Assembled Monolayer Films on Gaas**. *J. Appl. Phys.* v.34, p.1381-1386, 1995.

- [51] CANTATE, D. A. **Tipos de voltametria**. Monografia. UFSCar. São Carlos, SP, 2004
- [52] BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. Oxford University Press, v.5, p. 236-244, 416-418, 1996.
- [53] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. 2 ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005. 220p.
- [54] Wang, J. **Analytical electrochemistry**. Second edition. New York: Copyright © 2001 Wiley-VCH, p. 28-29.
- [55] ALENCAR, S. W. et al. **Influence of film architecture on the charge-transfer reactions of metallophthalocyanine layer-by-layer**. J. Phys. Chem. B, v. 111, p. 12817-12821, 2007.
- [56] SANTOS, A. C. et al. **Electroactive LbL films of metallic phthalocyanines and poly(o-methoxyaniline) for sensing**. J. Solid State Electrochem. v. 11, p. 1505-1510, 2007.
- [57] CHEN, J.; CHA, C. **Detection of dopamine in the presence of a large excess of ascorbic acid by using the powder microelectrode technique**. Journal of Electroanalytical Chemistry v. 463, p.93–99, 1999.
- [58] CHEN, X.; YANG, Y.; DING, M. **Electrocatalytic oxidation and sensitive detection of cysteine at layer-by-layer assembled carbon nanotube-modified electrode**. Analytica Chimica Acta. v. 557, p. 52-56, 2006.
- [59] ALFAYA, R. V. S.; GUSHIKEM, Y. **Aluminum oxide coated cellulose fibers modified with n-propylpyridinium chloride silsesquioxane polymer: Preparation, characterization, and adsorption of some metal halides from ethanol solution**. Journal of Colloid and Interface Science. v. 313, n. 2, p. 438-444, 1999.
- [60] FUJIWARA S. T.; PESSÔA C. A. E GUSHIKEM Y. **Copper (II) tetrasulphophthalocyanine entrapped in a propylpyridiniumsilsesquioxane polymer immobilized on a SiO₂/Al₂O₃ surface: use for electrochemical oxidation of ascorbic acid**. Analytical Letters. v. 35, n.7, p. 1117-1134, 2002.
- [61] MUXEL, A. A. et al. **Silsesquioxane 3-n-Propylpyridinium Chloride: a New Polymer for the Potentiometric Analysis of Cr(VI) in Electroplating and Leather Industry Wastes**. J. Braz. Chem. Soc. v. 18, n. 3, p. 572-576, 2007.
- [62] ARGUELLO, J. **Electrocatalytic applications of a sol-gel derived cobalt phthalocyanine-dispersed carbon-ceramic electrode**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 617, p. 45-52, 2008
- [63] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., **Phthalocyanines—Properties and Applications**, v.1, John Wiley & Sons, Inc, 1989.

- [64] KASUGA, K; TSUTSUI, M. **New Developments In The Chemistry of Metallophthalocyanines.** Coordination Chemistry Reviews. v. 32, p. 67-95, 1980.
- [65] DEQUAN LI, M. et al. **Preparation, Characterization, and Properties of Mixed Organic and Polymeric Self-Assembled Multilayers.** J. Am. Chem. Soc. v. 120, p. 8797-8804, 1998.
- [66] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., **Phthalocyanines—Properties and Applications**, v.2, John Wiley & Sons, Inc, 1989.
- [67] TOMA, H. E. et al. **Da Cor à Cor Inexistente: Uma Reflexão Sobre Espectros Eletrônicos e Efeitos Cromáticos.** Química Nova, v. 28, n. 5, 897-900, 2005
- [68] FUJIWARA, S. T. **Filme fino do polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano sobre SiO₂/Al₂O₃: preparação, caracterização e aplicações.** Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, 2002.
- [69] MATTOSO, L.H.C. **Kinetics of adsorption of self-assembled films from doped poly (*o*-ethoxyaniline).** Synthetic Metals. v. 84, p. 123-124, 1997.
- [70] MATTOSO, L.H.C. **Kinetics of adsorption of poly (*o*-ethoxyaniline) self-assembled films.** Macromolecules. v. 30, p. 6095-6101, 1997.
- [71] ANGELOPOULOS, M.. **Effect of selected processing parameters on solution properties and morphology of polyaniline and impact on conductivity.** Synthetic Metals. v. 84, p. 35-39, 1997.
- [72] PATERNO, L.G. **Effect of pH on the preparation of self-assembled films of poly (*o*-ethoxyaniline) and sulfonated lignin.** Polymer. v. 42, p. 5239-5245, 2001.
- [73] RAM, M.K. **Physical properties of polyaniline films: assembled by the Layer-by-Layer technique.** Langmuir v. 15, p.1252-1259,1999.
- [74] LUTT; M. **X-ray Reflectivity Study of Self-Assembled Thin Films of Macrocycles and Macromolecules.** J. Phys. Chem. B v. 102, 400-405, 1998.
- [75] JIA S. et al.. **Evaluations of polyelectrolyte multilayer membranes assembled by a dynamic layer-by-layer technique.** Desalination v. 234, p. 300-306, 2008.
- [76] SHINBO, K. **Fabrication and electrochemical properties of layer-by-layer deposited films containing phthalocyanine dyes.** Thin Solid Films v. 438–439, p. 177–181, 2003.
- [77] LOBO, R.F.M. **The morphology of layer-by-layer films of polymer/polyelectrolyte studied by atomic force microscopy.** Nanotechnology v.14, p.101-108,2003.

- [78] HERLINGER, E. et al. **Spontaneous Autoxidation of Dopamine**. Journal of the Chemical Society Perkin Transactions v.2, n.2, p.259-263, 1995.
- [79] ZHANG Y. et al. **A Novel Functionalized Single-Wall Carbon Nanotube Modified Electrode and Its Application in Determination of Dopamine and Uric Acid in the Presence of High Concentrations of Ascorbic Acid**. Electroanalysis v.19, n. 16, p.1695 -1701, 2007.
- [80] SHERVEDANI R.K. **Determination of dopamine in the presence of high concentration of ascorbic acid by using gold cysteamine self-assembled monolayers as a nanosensor**. Sensors and Actuators B. v.115, p.614–621, 2006.
- [81] PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. **Tendências em modificações de eletrodos amperiométricos para aplicações eletroanalíticas**. Química Nova v.25, p.1012-1021, 2002.
- [82] NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. **Theory of Stationary Electrode Polarography**. Analytical Chemistry v.36, n.4, p.706, 1964.
- [83] ZHANG, H. M.; LI, N.Q.; ZHU, Z.W. **Electrocatalytic response of dopamine at a DL-homocysteine self-assembled gold electrode**. Microchemical Journal v.64, n.3, p. 277-282, 2000.
- [84] FORZANI, E. S.; RIVAS, G. A.; SOLIS, V. M. **Amperometric determination of dopamine on an enzymatically modified carbon paste electrode**. Journal of Electroanalytical Chemistry v.382, p.33-40, 1995.
- [85] JOSHUA ONI, TEBELLO NYOKONG. **Simultaneous voltammetric determination of dopamine and serotonin on carbon paste electrodes modified with iron(II) phthalocyanine complexes**. Analytica Chimica Acta, v.434, p. 9–21, 2001
- [86] LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: Editora Rima, 2004.
- [87] LI, N. B.; NIU, L. M.; LUO, H. Q. **Electrochemical behavior of uric acid and epinephrine at a meso-2,3-dimercaptosuccinic acid self-assembled gold electrode**. Microchimica Acta n.153, v.1-2, p.37-44, 2006.
- [88] BLUM, S.A. **Aplicação de Eletrodos de Pasta de Carbono, Produzidos com Materiais de Diferentes Estruturas, na Detecção de Dopamina**. Dissertação de Mestrado, UEPG, Ponta Grossa, Pr, 2007.
- [89] FERREIRA, M. et al. **Langmuir–Blodgett films from polyanilineyruthenium complexes as modified electrodes for detection of dopamine**. Thin Solid Films. v. 446, p.301–306, 2004.