

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ

Centro de Ciências da Natureza

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

Nanoarquiteturas Supramoleculares a partir de Metalofalocianinas
e Nanopartículas de Ouro: Desenvolvimento, Propriedades e Aplicação.

WAGNER SOARES DE ALENCAR

Dissertação de Mestrado

Teresina – PI

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ

Centro de Ciências da Natureza

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

Nanoarquiteturas Supramoleculares a partir de Metalofalocianinas
e Nanopartículas de Ouro: Desenvolvimento, Propriedades e Aplicação.

WAGNER SOARES DE ALENCAR

Dissertação de Mestrado

PROF. DR. WELTER CANTANHÊDE DA SILVA

Orientador

Teresina – PI

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ

Centro de Ciências da Natureza

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

Nanoarquiteturas Supramoleculares a partir de Metalofalocianinas
e Nanopartículas de Ouro: Desenvolvimento, Propriedades e Aplicação.

Dissertação apresentada ao Centro de
Ciências da Natureza, da Universidade
Federal do Piauí, para a obtenção do Título
de Mestre em Química (Físico-Química).

WAGNER SOARES DE ALENCAR

Dissertação de Mestrado

PROF. DR. WELTER CANTANHÊDE DA SILVA

Orientador

Teresina – PI

2008

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO

Nanoarquiteturas Supramoleculares a partir de Metalofalocianinas e Nanopartículas de Ouro: Desenvolvimento, Propriedades e Aplicação.

Wagner Soares de Alencar

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

Aprovada por:

Prof. Dr. Welter Cantanhêde da Silva
Universidade Federal do Piauí
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Jackson Rodrigues de Sousa
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura
Universidade Federal do Piauí

Teresina, 25 de Abril de 2008.

“Teu, Senhor, é o poder, a grandeza, a honra, a vitória e a majestade; porque teu é tudo quanto há nos céus e na terra; teu, Senhor, é o reino, e tu te exaltaste por chefe sobre todos. Riquezas e Glórias vêm de ti, tu dominas sobre tudo, na tua mão há força e poder; contigo está o engrandecer e a tudo dar força. Agora, pois, ó nosso Deus, graças te damos e louvamos o teu glorioso nome”.

I Crônicas 29:11-13.

Sou mui grato pelos meus pais Reginal e Luzia pela criação, cuidado, afeto, carinho, amizade e amor. Acredito que sem a colaboração dos senhores, teria sido muito difícil a conclusão deste trabalho. Muito obrigado.

Sou feliz pela existência de meus irmãos Watson e Noemi, muito obrigado pelo apoio, amizade e confiança a mim depositado.

Como uma estrela radiante em meio à escuridão celestial, você apareceu em minha vida. Sou feliz pelo seu carinho, amizade, paciência, atenção e amor. Muito obrigado Virgínia B. Rodrigues.

Durante nossa vida construímos amizades e como tal construção indestrutível e segura agradeço a todos àqueles que contribuíram de forma direta ou indiretamente.

In memoriam Ademir Jr.

Àquela mesa da cozinha ao estudar

Àqueles cochilos ao estudar tarde da noite

Àquele jogo de futebol e videogame

Àquelas conversas sobre o futuro

Seu desejo de ser um médico

Sua presença em nossos cultos religiosos

Nossas férias passadas na casa de nossa avó Noêmia

Sou feliz por ter sido seu primo e amigo

Espero revê-lo na segunda vinda de Jesus

Valeu primão.

Ao grande **Welter**;

Professor, Orientador e Amigo. Muito obrigado pelas sinceras palavras de incentivo, trabalho e amizade. Agradeço pelo voto de confiança a mim outorgado e pelo incentivo a pesquisa científica, outrora dedicada desde os momentos de Iniciação Científica. Mais uma vez, muito obrigado.

Agradecimentos

- ∞ **Ao Deus Criador, Redentor e Mantenedor;**
- ∞ **Ao Prof. Dr. Welter Cantanhêde da Silva**, pela orientação segura;
- ∞ **Ao Prof. Dr. Valtencir Zucolotto (IFSQ-USP)**, pela colaboração e amizade;
- ∞ **Ao Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr. (IFSQ-USP)**, pela colaboração e amizade;
- ∞ **Ao Prof. Dr. Frank Nelson Crespilho (UFABC)**, pela colaboração, paciência, amizade e seguras orientações;
- ∞ **Ao grupo de polímeros Bernhard Gross (IFSQ-USP) na pessoa do Prof. Dr. Zucolotto**, pelo acolhimento em seu grupo de pesquisa, e **aos amigos**: Monise, Rodrigo, Dra. Débora, Siqueira Jr. e técnicos: Níbio e Roberto;
- ∞ **Ao LAPETRO-PI na pessoa dos Professores M.S. Carlos Alberto Lopes Fonteles e Dra. Nilza Campos de Andrade** pela concessão dos equipamentos, confiança e amizade dos mesmos e a técnica Marly pela amizade, confiança e inúmeros favores prestados;
- ∞ **Ao Prof. Dr. José Arimatéia Dantas Lopes e seu secretário Isaac**, pela amizade, confiança e favores prestados;
- ∞ **Aos Professores do Mestrado**, pelo incentivo a pesquisa e formação intelectual;
- ∞ **Aos professores da graduação**, pela amizade e formação suporte;
- ∞ **Ao aluno de mestrado Lee Marx** pela amizade, apoio, colaboração e lutas diárias no campo científico desde a iniciação científica junto ao Prof. Dr. Welter;

- ∞ **Aos amigos do mestrado, em detalhe:** Adriano, Amanda, Carlos, Elidiane, Sérgio;
- ∞ **Aos alunos de Iniciação Científica do Prof. Dr. Welter:** Luana, Roberto, Marccus, Danilo, muito obrigado pelos incansáveis auxílios, amizade, confiança e dedicação à pesquisa, passo este primordial ao crescimento intelectual de cada um;
- ∞ **Ao Doutorando Laécio Cavalcante da Silva (UFScar),** muito obrigado pela amizade, confiança, apoio e estadia em São Carlos;
- ∞ **A minha tia Cícera Alencar,** muito obrigado pela confiança, amizade, apoio e auxílio prestado principalmente quando mais precisei;
- ∞ **A minha madrinha de formatura Valda e seu esposo Alcione,** muito obrigado pelo carinho, amizade, confiança e apoio;
- ∞ **Aos familiares** na pessoa do tio Celso (ainda lembro-me das palavras de incentivo ao telefone);
- ∞ **Aos amigos da igreja** na pessoa da Margarida Sabino;
- ∞ **Aos amigos de infância** na pessoa do Álvaro.

Publicações Oriundas no Período do Mestrado

Publicações em Revistas Científicas

- ALENCAR, W.S.; CRESPILO, F. N.; SANTOS, M. R. M. C.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SILVA, W.C. Influence of film architecture on the charge-transfer reactions of metallophthalocyanine Layer-by-layer films. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 12817-12821, 2007.
- ALENCAR, W. S.; CALAND NETO, L. B.; CITÓ, A. M. G. L.; LOPES, J. A. D.; CHAVES, M. H. Cromatografando com folhas de mangueira no ensino de química. **Revista Brasileira de Ensino de Química**, v.1, nº 2, p. 33-36, 2006.

Divulgação em Reuniões Científicas

- ALENCAR, W. S.; CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SILVA, W. C. Supramolecular assembly of nickel phthalocyanine for hydrogen peroxide sensing. VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. Natal-RN, 2007.
- ALENCAR, W. S.; LUZ, R. A. S.; CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SILVA, W. C. Influência da arquitetura molecular do filme automontado com ftalocianinas de níquel nas reações de transporte de carga. *30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Águas de Lindóia-SP, 2007.
- ALENCAR, W. S.; FERREIRA, L. G. F.; CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SILVA, W. C. Propriedades eletroquímicas e espectroscópicas do filme automontado com ftalocianina de ferro e polialilamina. *30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Águas de Lindóia-SP, 2007.

- ALENCAR, W. S.; FERREIRA, L. G. F.; SANTOS, A. C.; CRESPILO, F. N.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SILVA, W. C. Charge transport mechanism on Layer-by-layer films containing nickel phthalocyanine. *XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry*. Fortaleza-CE, 2006.
- ALENCAR, W. S.; GUIMARÃES NETO, J. M.; CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SILVA, W. C. Using spectroscopic data to obtain energy diagram for Layer-by-layer technique from nickel phthalocyanine. *XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry*. Fortaleza-CE, 2006.

Sumário

Lista de Figuras	xiv
Lista de Tabelas	xviii
Lista de Abreviaturas	xix
Abreviações e Símbolos	xx
Resumo	xxi
Abstract	xxii
Capítulo 1 – Introdução	
1.1 Química Dinâmica Constitucional	2
1.1.1 Histórico e Motivação	2
1.1.2 Química Molecular versus Química Supramolecular	3
1.1.3 Da Química Supramolecular para Química Dinâmica Constitucional (QDC)	5
1.2 Nanociências e Nanotecnologia	8
1.3 Metalofalocianinas	12
1.4 Filmes Layer-by-Layer (LbL, camada-por-camada)	16
1.5 Determinação dos Parâmetros Eletroquímicos	17
1.6 Objetivos	18
1.6.1 Geral	18
1.6.2 Específicos	18
1.7 Referências	19
Capítulo 2 – Parte Experimental	
2.1 Materiais Utilizados	31
2.1.1 Reagentes	31
2.1.2 Vidrarias e Utensílios	31
2.2 Equipamentos e Aparelhos	32
2.3 Procedimento Experimental	33
2.3.1 Limpeza das Lâminas	33
2.3.2 Preparo das Soluções Polieletrólíticas	34

2.3.3 Construção dos Filmes LbL	34
2.3.4 Síntese das Nanopartículas de Ouro	36
2.3.5 Adsorção de FtTsNi sobre Substrato de ITO (ITO-FtTsNi)	36
2.3.6 Análise Eletroquímica através da Técnica Voltametria Cíclica	36
2.3.7 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	37
2.3.8 Espectroscopia Eletrônica na Região do Visível	38
2.3.9 Determinação dos Parâmetros Eletroquímicos	38
2.4 Referências	41
Capítulo 3 – Resultados e Discussão	
3.1 Caracterização Espectroscópica	44
3.1.1 Região do Visível	44
3.1.2 Região do Infravermelho	47
3.2 Estudo Eletroquímico	50
3.2.1 Deposição das Multicamadas PAH/FtTsM	50
3.2.2 Influência Cinética no Transporte de Carga em Filmes LbL	53
3.2.3 Efeito eletrocatalítico de H ₂ O ₂ em eletrodos modificados: ITO-(PAH/FtTsNi) ₅ e ITO-(PAH-Au/FtTsNi) ₅	64
3.2.4 Construção de diagrama de energia a partir de dados espectroscópicos e eletroquímicos para os filmes LbL: PAH/FtTsNi, PAH-Au/FtTsNi e PAH/FtTsFe	67
3.3 Referências	71
Capítulo 4 – Considerações Finais	75

Lista de Figuras

FIGURA 1.1.	Visão macroscópica da química supramolecular.	3
FIGURA 1.2.	Ilustração esquemática dos processos envolvidos para formação de dispositivos supramoleculares.	5
FIGURA 1.3.	Definição da <i>Química Dinâmica Constitucional</i> : engloba a química dinâmica molecular e a química supramolecular, envolvendo ligações covalentes e não-covalentes, respectivamente.	7
FIGURA 1.4.	Diagrama simplificado para formação de uma arquitetura dinâmica constitucional a partir dos processos de preorganização e auto-organização.	8
FIGURA 1.5.	Encapsulamento molecular através do fulereno. Feynman conseguiu “enxergar” a existência de espaços entre os átomos e moléculas.	9
FIGURA 1.6.	Ilustração da montagem de uma estrutura circular a partir de peças de um quebra-cabeça.	10
FIGURA 1.7.	Perspectiva molecular do diamante macroscópico ao diamante nanométrico.	10
FIGURA 1.8.	Estrutura química da ftalocianina substituída (M = H ₂ ou metal e R = SO ₃ , COOH, CO ₂ , CO, NH ₂ , etc.).	13
FIGURA 1.9.	Espectro eletrônico na região do UV-Vis de uma metaloftalocianina em solução aquosa. Em destaque: bandas Soret (~300 a 400 nm) e Q (~600 a 700 nm).	13
FIGURA 1.10.	Ilustração esquemática da deposição dos polieletrólitos sobre substratos de ITO ou VIDRO.	16
FIGURA 2.1.	Imagem da cesta utilizada no processo de hidrofilização dos substratos.	34
FIGURA 2.2.	Substratos de ITO com: a) Resina epóxi - colocada na parte condutora e b) Filme LbL imobilizado.	35
FIGURA 2.3.	Ilustração esquemática de fabricação de uma bicamada.	35
FIGURA 2.4.	Figura ilustrativa da montagem da cela eletroquímica.	37

FIGURA 2.5.	Voltamograma cíclico do composto $K_3[Fe(CN)_6]$ a $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito: KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Contra eletrodo, platina ($0,65 \text{ cm}^2$).	39
FIGURA 3.1.	Crescimento das arquiteturas supramoleculares para os filmes LbL: (a) PAH/FtTsNi, (b) PAH/FtTsFe e (c) PAH-AuNps/FtTsNi na região do Vis. Nos “inset”: absorvância da banda Q versus número de bicamadas.	45
FIGURA 3.2.	Espectro de FTIR para filmes cast : (A) PAH ,(B) FtTsNi e (C) filme LbL (PAH/FtTsNi) ₂₀ .	48
FIGURA 3.3.	Espectros de FTIR para (I) polímero PAH, (II) polímero com nanopartículas de ouro - PAH-Au, (III) filme LbL (PAH/FtTsNi) ₂₀ e (IV) filme LbL (PAH-Au/FtTsNi) ₂₀ .	49
FIGURA 3.4.	Esquema ilustrativo da formação de uma bicamada. Em detalhe: a ponte salina formada entre as moléculas PAH e FtTsM, em nível supramolecular.	50
FIGURA 3.5.	Voltamogramas cíclicos para os filme LbL (a) PAH/FtTsNi e (b) PAH/FtTsFe, variando o número de bicamadas de 5, 10, 15 e 20. Eletrólito: solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura.	51
FIGURA 3.6.	Voltamogramas cíclicos para um filme LbL (PAH/FtTsNi) ₁₅ em diferentes velocidades de varredura: 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, e 500 mV s^{-1} . Eletrólito: solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.	54
FIGURA 3.7.	Voltamogramas cíclicos para um filme LbL PAH/FtTsFe de 15 bicamadas em velocidades de 50, 100, 200, 300 e 400 mV s^{-1} . Eletrólito: solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.	55
FIGURA 3.8.	Voltamogramas cíclicos registrados em diferentes faixas de potenciais para o filme (PAH/FtFsNi) ₁₅ com velocidades de varredura em 100, 200 e 400 mV s^{-1} . Eletrólito: solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.	56
FIGURA 3.9.	Correntes anódicas (<i>I</i>) em função da velocidade de varredura.	57

- FIGURA 3.10. Esquema idealizado para eletrodos modificados: ITO-PAH/FtTsNi, ITO-PAH-Au/FtTsNi e ITO-PAH/FtTsFe. As reações redox ao longo das multicamadas acontecem segundo o mecanismo “electron hopping”. 57
- FIGURA 3.11. Voltamogramas cíclicos (20 ciclos) para (a) Filme LbL (PAH/FtTsNi)₅ e (b) Filme LbL (PAH/FtTsFe)₁₅ sobre eletrodo de ITO. Eletrólito: HCl (pH 1,0), $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. 58
- FIGURA 3.12. Voltamogramas cíclicos para um eletrodo ITO-FtTsNi, imerso em solução aquosa de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidades de varredura: 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s^{-1} . 60
- FIGURA 3.13. Voltamogramas cíclicos para o filme LbL PAH-Au/FtTsNi de 3 a 15 bicamadas. Eletrólito: HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura : 100 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. 61
- FIGURA 3.14. Voltamogramas cíclicos para filmes LbL PAH-Au/FtTsNi de 3 a 15 bicamadas em diferentes velocidades de varredura: 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s^{-1} . Eletrólito: solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 62
- FIGURA 3.15. a) Voltamograma cíclico para o ITO puro (linha preta) e para o filme LbL (PAH/FtTsNi)₅ (linha vermelha); b) VC para o ITO sem peróxido (linha contínua) e ITO com $8,7 \text{ mmol L}^{-1}$ (linha tracejada); c) VC para o sistema (PAH/FtTsNi)₅ sem peróxido (linha azul) e com $8,7 \text{ mmol L}^{-1}$ (linha anil); d) VC para o sistema (PAH-Au/FtTsNi)₅ sem peróxido (linha vermelha) e com $8,7 \text{ mmol L}^{-1}$ (linha vinho). 64
- FIGURA 3.16. Variação da corrente faradáica do primeiro processo anódico (I_{pa_1}) versus concentração de H_2O_2 para os filme nanoestruturados: a) (PAH/FtTsNi)₅ e b) (PAH-Au/FtTsNi)₅. 66
- FIGURA 3.17. Espectros eletrônicos na região do Visível para os sistemas: a) (PAH-Au/FtTsNi)₁₅, b) (PAH/FtTsNi)₁₅, c) (PAH/FtTsFe)₁₅ e voltamogramas cíclicos na faixa de 0 a $0,9 \text{ V}$ para os sistemas: d) (PAH-Au/FtTsNi)₁₅, e) (PAH/FtTsNi)₁₅ e f) (PAH/FtTsFe)₁₅. 68

FIGURA 3.18. Diagrama qualitativo ilustrando os níveis de energia de HOMO e LUMO para filme LbL PAH/FtTsFe, PAH/FtTsNi e PAH-Au/FtTsNi.

70

Lista de Tabelas

TABELA 3.1.	Máximos de absorção de FtTsM em solução e imobilizada em filmes automontados LbL.	46
TABELA 3.2.	Atribuições dos principais picos de estiramentos e de deformações do PAH, PAH-Au e FtTsNi.	47
TABELA 3.3.	Dados eletroquímicos para filmes LbL contendo ftalocianinas de ferro e níquel.	52
TABELA 3.4.	Dados espectroscópicos e eletroquímicos para filmes PAH-Au/FtTsNi, PAH/FtTsNi e PAH/FtTsFe em solução de HCl 0,1 mol.L ⁻¹ .	69

Lista de Abreviaturas

- *Vis* – espectroscopia eletrônica na região visível;
- *FTIR* – espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier;
- *PAH* – hidrocloreto de polialilamina;
- *PAH-Au* – hidrocloreto de polialilamina com nanopartículas de ouro;
- *FtTsM* – metaloftalocianina tetrasulfonada;
- *FtTsNi* – ftalocianina tetrasulfonada de níquel;
- *FtTsFe* – ftalocianina tetrasulfonada de ferro;
- *FtTs* – ftalocianina tetrasulfonada;
- *NpsAu* – nanopartículas de ouro;
- *Ft* – ftalocianina;
- *ITO* – óxido de estanho dopado com índio;
- *VC* – voltametria cíclica;
- *VCs* – voltamogramas cíclicos;
- *ECS* – Eletrodo de calomelano saturado;
- *CE* – Contra eletrodo;
- *ET* – Eletrodo de trabalho;
- *ER* – Eletrodo de referência;
- *LbL* – (Layer-by-Layer) camada por camada;
- *M* – metal.

Abreviações e Símbolos

- I – corrente elétrica;
- I_{pa} – corrente elétrica do processo anódico;
- I_{pc} – corrente elétrica do processo catódico;
- E – potencial elétrico;
- E_{pa} – potencial elétrico do processo anódico;
- E_{pc} – potencial elétrico do processo catódico;
- $I_{máx}$ – corrente elétrica máxima;
- C – concentração em g L^{-1} ;
- λ – comprimento de onda em nm;
- $\lambda_{máx}$ – comprimento de onda na absorção máxima em nm;
- v – velocidade de varredura;
- E_g – energia inicial de absorção;
- IP – potencial de ionização;
- EA – afinidade eletrônica;
- $E_{1/2}$ – potencial elétrico médio;
- A – área do eletrodo.

Resumo

Uma criteriosa combinação de materiais e arquitetura molecular, tem levado ao conhecimento de novas propriedades de filmes LbL as quais podem ser controladas em nível molecular. Neste trabalho é ilustrado um exemplo de como o efeito supramolecular em filmes automontados eletroativos, formados a partir do hidrocloreto de polialilamina e nanopartículas de ouro (PAH ou PAH-Au) alternados com ftalocianinas tetrasulfonadas de ferro (FtTsFe) e níquel (FtTsNi), podem depender de ambos os fatores: escolha do material e técnica de formação do filme. Filmes LbL PAH/FtTsNi e PAH-Au/FtTsNi automontados sobre ITO (óxido de estanho dopado com índio) mostraram dois processos redox reversíveis, com valores de $E_{1/2}$ em 0,54 e 0,80 V (primeiro sistema) e 0,51 e 0,78 V vs SCE (segundo sistema) atribuídos ao anel da ftalocianina ($[FtTs]^{-6} / [FtTs]^{-5}$) e ao par Ni^{2+} / Ni^{3+} , respectivamente. Em contraste, apenas um processo redox foi observado para o filme PAH/FtTsFe com $E_{1/2}$ em 0,48 V atribuído ao par ($[FtTs]^{-6} / [FtTs]^{-5}$). Para os sistemas, a corrente do processo anódico versus velocidade de varredura (até 500 $mV s^{-1}$), aumenta, indicando que a resposta eletroquímica de filmes LbL contendo FtTsNi e FtTsFe é governada pelo mecanismo de transporte de carga. Interessante, o segundo processo redox para PAH/FtTsNi mostrou-se totalmente reversível em altas velocidades de varredura, apresentando alta transferência de carga. A influência da técnica na formação do filme foi demonstrada por comparação com resultados de um eletrodo ITO-FtTsNi, o qual mostrou-se, em contrapartida, com menor estabilidade eletroquímica que os LbL. Os espectros na região do Vis para PAH/FtTsNi, PAH-Au/FtTsNi e PAH/FtTsFe exibiram máximos de absorção atribuídos as bandas Soret e Q. O crescimento das multicamadas dos citados sistemas foi acompanhada pelas técnicas espectroscópica (Vis) e eletroquímica (voltametria cíclica). Nas medidas de FTIR, observou-se que o filme cast de FtTsNi apresentou efeito de agregação (efeito fônon) devido ao acoplamento dos anéis das ftalocianinas, diferente ao evidenciado para os filmes PAH/FtTsNi e PAH-Au/FtTsNi. A partir de dados espectroscópicos e eletroquímicos foram construídos diagramas de energias para os sistemas LbL com FtTsM. O teste eletrocatalítico para um eletrodo modificado ITO-(PAH/FtTsNi)₅ sugere que a oxidação do H₂O₂ é apenas influenciada pelo primeiro processo redox. Diferentemente, os voltamogramas cíclicos para o eletrodo ITO-(PAH-Au/FtTsNi)₅, que contém NpsAu imobilizada na matriz polimérica, a oxidação do H₂O₂ foi observada para os processos redox do anel da ftalocianina e do níquel. Acredita-se que alta estabilidade eletroquímica, reversibilidade e características únicas exibidas pelas estruturas supramoleculares PAH/FtTsNi e PAH-Au/FtTsNi podem ser usadas em sensores biológicos, catálise heterogênea e dispositivos enzimáticos para detecção de H₂O₂.

Abstract

A judicious combination of materials and molecular architectures has led to enhanced properties of layer-by-layer (LbL) films, in which control at the molecular level can be achieved. In this work we provide one such example by showing that supramolecular effects in electroactive LbL films comprising tetrasulfonated metallophthalocyanines (NiTsPc or FeTsPc) alternated with poly(allylamine hydrochloride) with AuNps (PAH or PAH-Au) may depend on both the choice of material and the film-forming technique. PAH/NiTsPc and PAH-Au/NiTsPc films assembled onto ITO (indium tin oxide) showed two reversible redox processes with $E_{1/2}$ value at 0.54 and 0.80 V (first system) and 0.51 and 0.78 V (second system) (vs SCE) attributed to the phthalocyanine unit ($[\text{TsPc}]^{6-}/[\text{TsPc}]^{5-}$) and $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ redox couple, respectively. In contrast, only one redox process was observed for PAH/FeTsPc films, with $E_{1/2}$ at 0.45 V assigned to the $[\text{TsPc}]^{6-}/[\text{TsPc}]^{5-}$ couple. For both systems, the anodic peak current versus scan rate increased up to 500 mV s^{-1} , indicating that the electrochemical response of NiTsPc and FeTsPc in LbL films is governed by charge-transport mechanism. Interestingly, the second redox process for PAH/NiTsPc became totally reversible at high scan rates, showing fast charge transfer. The influence from the film-forming technique was proven by comparison with results from an electrodeposited film of NiTsPc on ITO, which was less stable than its LbL counterpart. The Vis spectra for PAH/NiTsPc, PAH-Au/NiTsPc and PAH/FeTsPc exhibited absorptions maximum attributed to the Soret and Q bands. The growth of the multilayers for cited systems was followed by spectroscopic (Vis region) and electrochemical techniques. On the FTIR measures, we observe that NiTsPc cast film showed effect of aggregation (phonon effect) due to the coupling of the phthalocyaninics rings, different to the evidenced for PAH/NiTsPc and PAH-Au/NiTsPc LbL films. From spectroscopies and electrochemical data were constructed energy diagrams for the LbL systems with MTsPc. The electrocatalytic test for an ITO-(PAH/NiTsPc)₅ modified electrode suggests that the oxidation is influenced only by the first process redox. Differently, cyclic voltammograms for ITO-(PAH-Au/NiTsPc)₅ electrode, which contain AuNps anchored in the polymeric matrix, the H_2O_2 oxidation was observed for both phthalocyanine ring and nickel redox processes. It is envisaged that the high electrochemical stability, reversibility, and unique features arising from the supramolecular structure of PAH/NiTsPc and PAH-Au/NiTsPc LbL films may be used in biological sensors, heterogeneous catalysis and enzyme device with H_2O_2 detection.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

“Adquire a sabedoria, adquiere o entendimento... Não desampares a sabedoria, e ela te guardará; ama-a, e ela te protegerá.”

Provérbios 4: 5 e 6

1.1 QUÍMICA DINÂMICA CONSTITUCIONAL

1.1.1 Histórico e Motivação

O desenvolvimento da química supramolecular baseou-se nos trabalhos pioneiros de Cram [1] e Lehn [2] intitulados respectivamente “*The design of molecular hosts, guests, and their complexes*” e “*Supramolecular chemistry - scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices*”, os quais buscaram evidências de uma nova interpretação química no âmbito de moléculas e seus complexos, supermoléculas e dispositivos moleculares. Em 1987, Cram, Lehn e Pedersen [3,4] foram laureados com o prêmio Nobel em Química pelo desenvolvimento e uso de moléculas com interações de estrutura-específica de alta seletividade.

Os trabalhos de Pedersen [3,4] abordam um conjunto de observações sobre a formação de sub-produtos oriundos de reações paralelas durante a síntese de “desativadores metálicos” para o uso na estabilização da borracha. Estes trabalhos serviram de inspiração para o desenvolvimento de novos receptores para cátions metálicos do Grupo 1.

A evolução da nanotecnologia só foi possível devido às idéias centrais de Lehn, que foram baseadas no conhecimento das interações intramoleculares que ocorriam em nível molecular entre diversos componentes [2]. Estas observações permitiram que se entendessem melhor os processos de auto-organização, reconhecimento molecular e seletividade [5], ferramentas essenciais no entendimento da química supramolecular.

A partir da química supramolecular, surge agora uma nova abordagem organizacional molecular chamada de química dinâmica constitucional (QDC) [5], que deverá abrir uma grande possibilidade de estudos e interpretações de fenômenos de novas nanoarquiteturas. Uma visão da química supramolecular pode ser observada na figura 1.1.

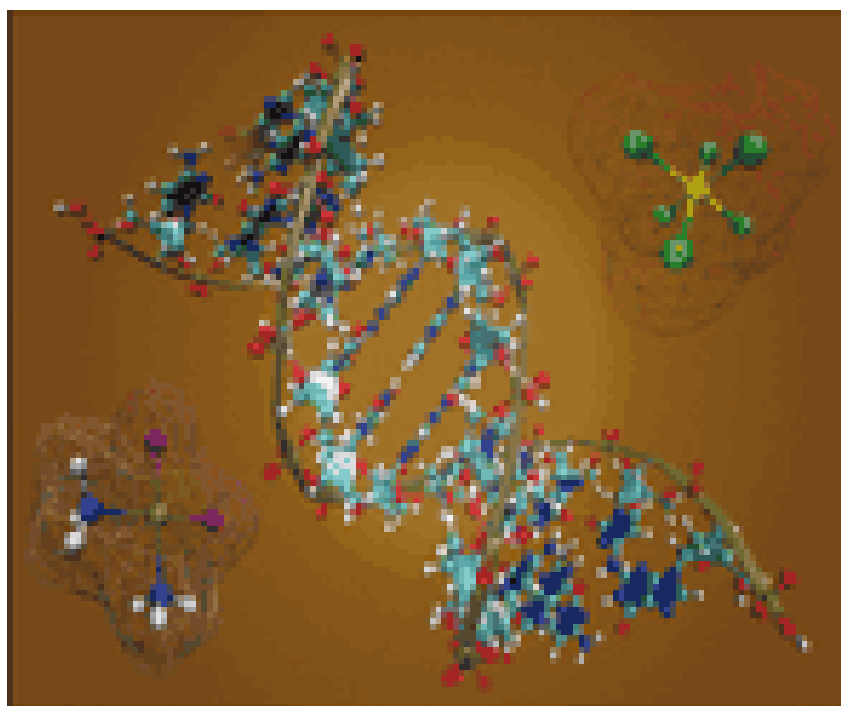


FIGURA 1.1. Visão macroscópica da química supramolecular.

1.1.2 Química Molecular versus Química Supramolecular

A química molecular é mais conhecida como a química da ligação covalente, ela encontra-se diretamente relacionada na elucidação de novas estruturas, propriedades e transformações de espécies moleculares.

Por outro lado, a química supramolecular pode ser definida como a “química além da molécula” [2,5], ou seja, a organização e interpretação de estruturas complexas são decorrentes da associação de duas ou mais espécies químicas através de interações intermoleculares em nível molecular. Nesta abordagem utilizam-se recursos da química molecular combinados com a manipulação elaborada de interações não-covalentes para formar entidades supramoleculares e/ou supermoléculas com características bem definidas e diferentes daquelas observadas nas espécies de origem.

As associações moleculares têm sido reconhecidas e estudadas por muito tempo [6] e o termo supermoléculas foi introduzido para descrever estruturas mais organizada, resultantes da interação de espécies coordenadas [7-9]. Pode-se dizer que as supermoléculas são as moléculas, e a interação intermolecular, a força motora que une as supermoléculas (comparada à ligação covalente entre as moléculas) [2,5].

Na visão da química supramolecular fica clara a participação de duas espécies: o receptor molecular e o substrato [10-12]. Esta terminologia ajuda a

interpretar os papéis dos receptores biológicos e dos substratos em reações bioquímicas.

Nas interações moleculares em processos biológicos, a ligação do receptor ao substrato acontece devido ao processo de reconhecimento molecular e de reações específicas [2]. Por exemplo, a ligação receptor-proteína pode levar a formação de reações enzimáticas, montagem de complexos de proteína-proteína, associação imunológica de antígeno-anticorpo, tradução ou transcrição do código genético, sinal de neurotransmissores, etc. [2]. É interessante comentar que o processo de reconhecimento molecular pode ser definido como um processo que envolve a seleção e ligação da molécula receptora ao substrato com uma finalidade específica [10].

O desenvolvimento de receptores moleculares artificiais, capazes de indicar processos de maior eficiência e seletividade, requer a manipulação correta das forças intermoleculares dentro de uma arquitetura molecular definida como: interações eletrostáticas, ligação de hidrogênio e forças de Van der Waals.

Em face à versatilidade dos materiais que podem ser estudados e empregados para formar nanoestruturas híbridas cujas propriedades são totalmente diferentes daquelas apresentadas pelos seus componentes de origem, o surgimento de novas nanoarquiteturas não deve ser restrito aos modelos dispostos pela natureza, mas devem servir de motivação devido à perfeição de reações enzimáticas, clorofila, ferro-hemoglobina, DNA etc. [2,5,11]. Os materiais híbridos produzidos através da associação de componentes em nível molecular como complexos metálicos, polímeros sintéticos e naturais, biopolímeros, DNA e nanopartículas são conhecidos como nanocompósitos [12-15].

Na formação da supermolécula além dos sítios de ligação, o receptor carrega também funções reativas podendo efetuar uma transformação química na superfície do substrato comportando-se assim como um reagente ou um catalisador supramolecular. Considerando um composto lipofílico, por exemplo, agindo como receptor solúvel da membrana, ele poderá agir como um portador que efetua a translocação na superfície do substrato, assim o reconhecimento, a transformação e a translocação molecular representam as funções básicas de espécies supramoleculares. Algumas funções mais complexas podem resultar da interação de diversas subunidades

ligadas a um co-receptor. Na associação entre conjuntos e fases polimoleculares organizadas (ex. camadas, membranas, cristais líquidos, etc.), as supermoléculas funcionais podem conduzir ao desenvolvimento de dispositivos molecular. Na figura 1.2 observam-se os processos envolvidos para formação de dispositivos supramoleculares. [2,5,10,11,16-18].

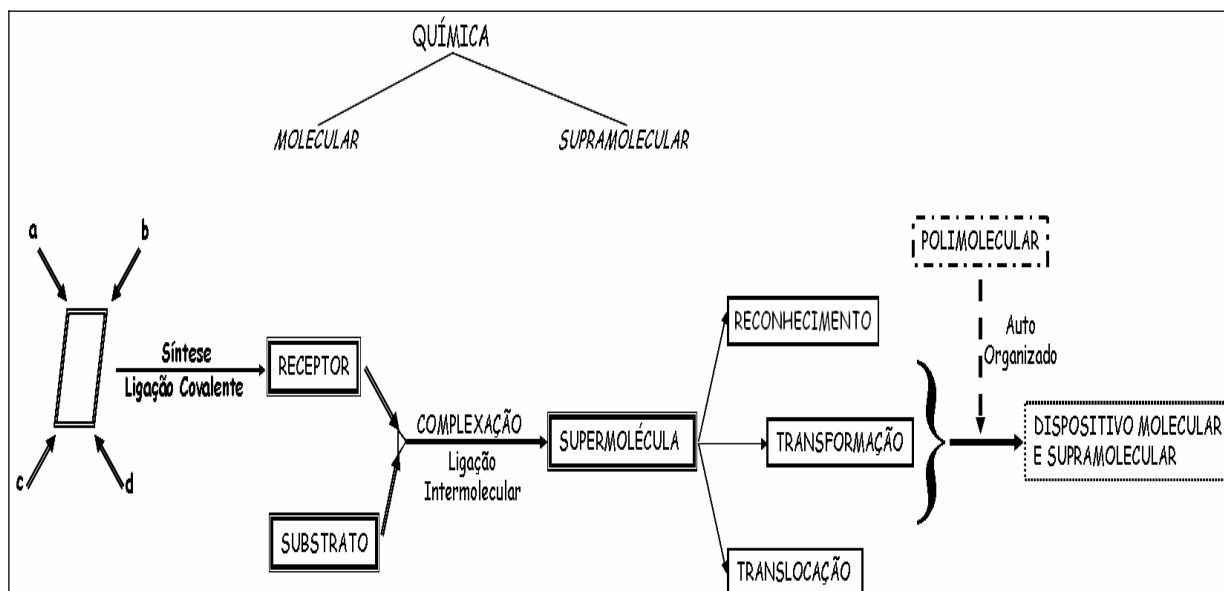


FIGURA 1.2. Ilustração esquemática dos processos envolvidos para formação de dispositivos supramoleculares.

1.1.3 Da Química Supramolecular para Química Dinâmica Constitucional (QDC)

A associação de componentes através de interações intermoleculares em escala molecular define a química supramolecular [2,17,18]. Uma característica marcante em arranjos supramoleculares cabe à natureza dinâmica e deve sempre estar implícita uma vez que as ligações químicas podem ser quebradas e/ou formadas. Na verdade, a química supramolecular é intrinsecamente uma química dinâmica considerando a labilidade das interações não-covalentes conectando os componentes moleculares de uma entidade supramolecular [5].

A capacidade resultante de espécies supramoleculares para, reversivelmente, associar e dissociar, reconstruir e destruir permite a incorporação, não-incorporação e rearranjo desses componentes moleculares [5]. Este caráter dinâmico

é essencial porque as entidades supramoleculares são sintetizadas (formadas) por um processo de auto-modelagem destes componentes. Assim a formação de arquiteturas complexas pode envolver um conjunto de processos simultâneos, tais como: interações de hidrogênio, doador-receptor, Van der Waals, eletrostática e ligante-metal.

A química molecular é também dotada de características dinâmicas similares, desde que a entidade molecular contenha ligações covalentes que podem se formar e quebrar reversivelmente, permitindo uma carga contínua por reorganização e troca de blocos de construção. Portanto, a química supramolecular avança para a química dinâmica constitucional (QDC) [19-21], em ambos os níveis molecular e supramolecular.

A Química Dinâmica pode ser geralmente entendida como abrangendo duas áreas amplas:

1) A dinâmica reacional, quanto à cinética e mecanismos de reações químicas;

2) A dinâmica de movimento, quanto a reorientações externas (movimentos moleculares globais em líquidos), movimentos internos (rotações ao redor de ligações ou inversões de sítios), dinâmica em materiais vulneráveis (cadeias poliméricas, colóides, etc.) e dinâmica morfológica envolvendo trocas na forma molecular [22-30].

Ambos os aspectos relatados acima se aplicam para entidades supramoleculares bem como para moléculas. Ainda um terceiro tipo de processo dinâmico deve ser considerado, pois proporciona largas perspectivas:

3) A dinâmica constitucional, por meio da qual uma entidade química, seja ela molecular ou supramolecular, se submete à mudança contínua em sua constituição química através da dissociação em vários componentes e a reconstituição na mesma ou em diferente entidade [5].

A emergência deste terceiro tipo de química dinâmica pode ser relacionada às características de entidades supramoleculares. Importar tais características dinâmicas da química molecular requer mudança da característica estática para a “dinâmica” de ligações covalentes, para dotar uma espécie molecular com habilidade de submeter-se a processos dinâmicos similares da troca e da reorganização, verificando a existência da formação e quebra de ligações covalentes. Isto implica olhar moléculas como entidades móveis, em contraste a vontade usual para a estabilidade, e abrir novas perspectivas da química covalente. Isto requer a

procura por reações reversíveis e pelos catalisadores que permitem a quebra de ligações covalentes [2-5].

A compreensão das propriedades de nanocompósitos encontra-se centrado na mudança do caráter da química estática constitucional para uma *química dinâmica constitucional* (QDC) [19-21]. A QDC abrange ambas as entidades covalentes moleculares e não-covalentes supramoleculares [31-37], definindo uma *química covalente dinâmica* (QCD) e uma *química não-covalente dinâmica*, respectivamente (figura 1.3).

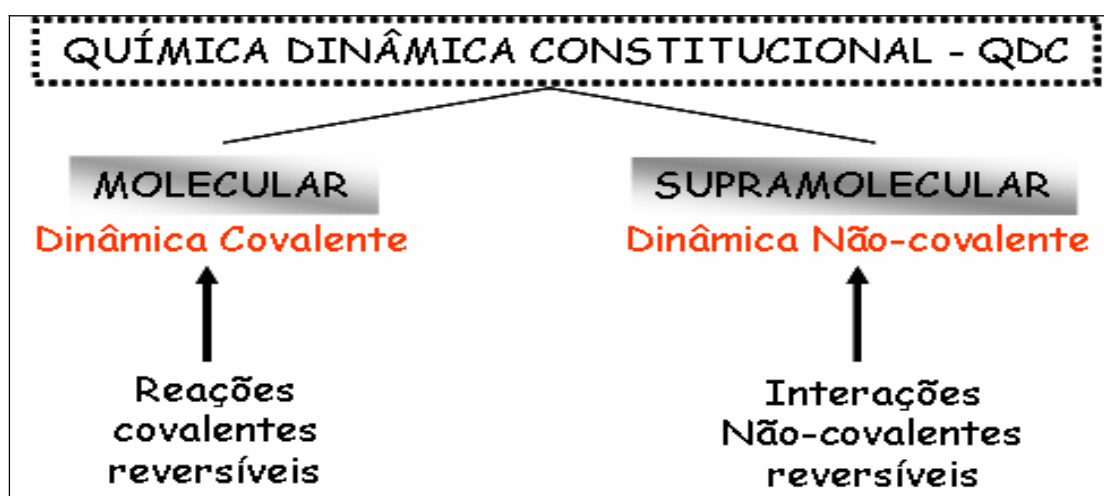


FIGURA 1.3. Definição da *Química Dinâmica Constitucional*: engloba a química dinâmica molecular e a química supramolecular, envolvendo ligações covalentes e não-covalentes, respectivamente.

O avanço da Química Molecular à Química Constitucional Dinâmica pode ser observado na figura 1.4.

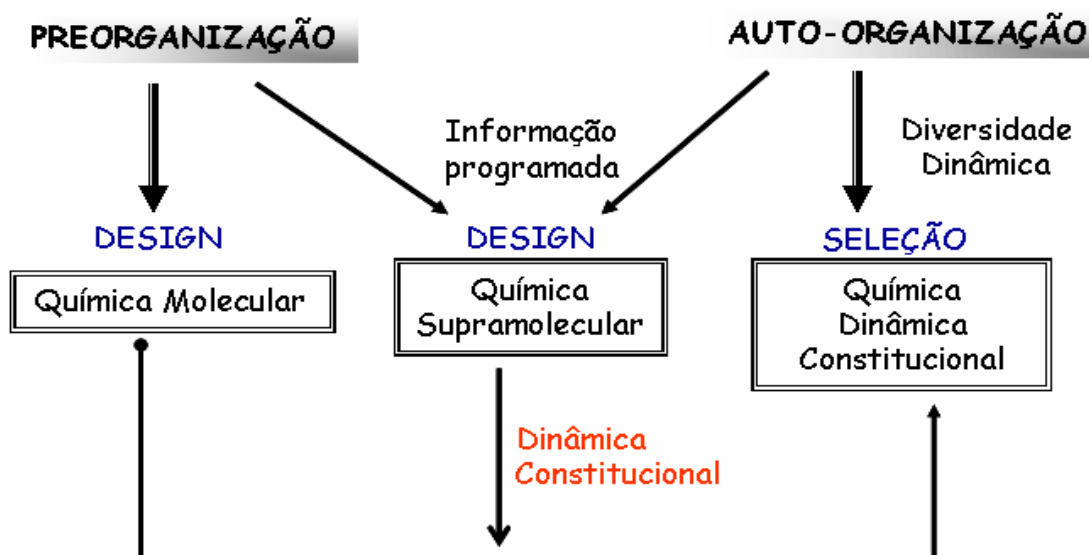


FIGURA 1.4. Diagrama simplificado para formação de uma arquitetura dinâmica constitucional a partir dos processos de preorganização e auto-organização.

1.2 NANOCIÊNCIAS E NANOTECNOLOGIA

A química supramolecular possibilitou o surgimento de novas áreas na ciência, tais como: as nanociências e a nanotecnologia. Os termos nanociências e nanotecnologia referem-se, respectivamente, ao estudo e aplicações tecnológicas de objetos e dispositivos que possuam dimensões físicas na ordem do bilionésimo de um metro (~ 1 nm).

O marco definidor das nanociências e da nanotecnologia foi à palestra proferida pelo físico americano Richard Feynman em 1959 intitulada: “Há muito espaço lá embaixo” [38] (figura 1.5). Nesta palestra, Feynman sugere que um dia o homem conseguiria manipular objetos de dimensões atômicas e desta forma construiria objetos e dispositivos em escala nanométrica de acordo com suas criatividade. Este mesmo pesquisador foi laureado com o prêmio nobel de física em 1965, por suas contribuições ao avanço da teoria quântica.

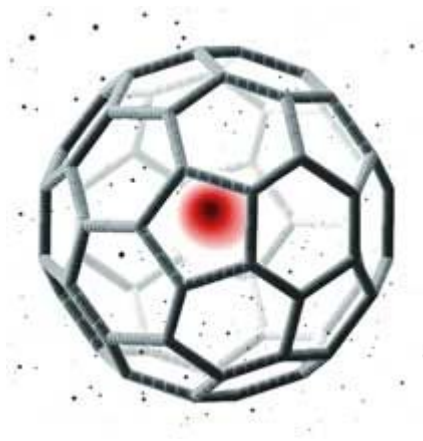


FIGURA 1.5. Encapsulamento molecular através do fullereno. Feynman conseguiu “enxergar” a existência de espaços entre os átomos e moléculas.

A previsão realizada inicialmente por Feynman tornou-se realidade no início da década de 80, quando os primeiros microscópicos de varredura por sonda foram desenvolvidos, incluindo os microscópicos de tunelamento e de força atômica. Neste mesmo período, os microscópicos de varredura eletrônica de alta resolução, que utilizavam feixes de elétrons ao invés de luz, também chegaram ao mercado melhorando a qualidade das pesquisas científicas.

Atualmente, existem dois procedimentos gerais para se obter materiais em nanoescala:

1) Método “de baixo para cima”: este procedimento consiste em tentar construir nanoestruturas e nanomateriais a partir de seus componentes básicos (átomos e moléculas), da mesma forma que se pode montar um quebra-cabeça a partir de suas peças (figura 1.6);

2) Método “de cima para baixo”: este procedimento aborda técnicas litográficas, que correspondem a várias etapas de corrosão química seletiva e extremamente precisa para a preparação final dos nanomateriais a partir de um bloco macroscópico do material (figura 1.7).

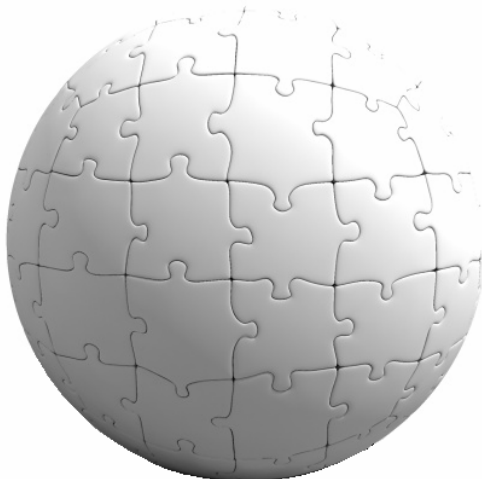


FIGURA 1.6. Ilustração da montagem de uma estrutura circular a partir de peças de um quebra-cabeça.



FIGURA 1.7. Perspectiva molecular do diamante macroscópico ao diamante nanométrico.

As nanociências e a nanotecnologia apresentam-se como potenciais ferramentas para o desenvolvimento de novos produtos e serviços nas áreas como: nanoeletrônica, liberação controlada de fármacos, nanocompósitos e propriedades ópticas e mecânicas de nanomateriais [39-42]. Neste âmbito é necessário grupos de pesquisas interdisciplinares com conhecimentos em ciências naturais, ciências biomédicas e de instrumentos analíticos capazes de caracterizar sistemas pequenos com definição em nanoescala.

Os enormes potenciais científico, tecnológico e econômico da nanotecnologia têm despertado à atenção dos países em desenvolvimento, que investem muito em pesquisa e tecnologia. No Brasil, os incentivos destinados às nanociências e nanotecnologia ainda são modestos, mas pode-se destacar o papel das agências de fomentos como as FAPs (Fundações de Amparo às Pesquisas), CNPq e CAPES que têm abertos editais para financiar novos projetos científicos.

Vários trabalhos têm sido publicados na área de nanociências, podendo citar:

- A revisão de mesocristais altamente orientados possibilitando uma visão geral de técnicas sintéticas disponíveis para a construção de nanocristais automontados [43,44];
- A descrição de técnica alternativa para a preparação de nanoestruturas a partir de moléculas orgânicas com diferentes morfologias [45];
- Investigação da nucleação e crescimento de nanopartículas em superfícies [46-48];
- Preparação e propriedades fotoluminescentes de nanocristais de $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$ [49,50];
- Análises de propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas dos fulerenos [51].

Um grande número de sistemas poliméricos tem demonstrado potenciais aplicações para superfícies adequadas para estudos biológicos [15,52-54], monitoramento sintético do tamanho e da forma particular utilizando nanopartículas metálicas [53,55,56].

Estudos específicos na área de nanociências têm possibilitado melhores entendimentos de propriedades de diversos materiais como:

- Cinética de formação de membranas celulares artificiais [57];
- Exploração da microscopia e espectroscopia de tunelamento para medições de propriedades eletrônicas de *quantum dots* (pontos quânticos) [56,57];
- Fabricação de nanoporos, que imitam os poros nas membranas biológicas para tratamento do câncer [58];
- Correlação entre a estrutura e a dinâmica interna de multicamadas de polieletrólitos com propriedades funcionais [15,53,54,59-62].

É notório que a nanotecnologia possibilita uma diversidade de estudos para interpretação de propriedades e fenômenos em nanoescala. Desta forma, pesquisas recentes no âmbito da nanotecnologia têm sido desenvolvidas como:

- Isolação e caracterização de nanofibras de resíduos agrícolas [63];
- Fabricação e caracterização de nanopartículas de CdTe unidas a nanofibras de poli(4-vinilpiridina) [64];
- Automontagem de nanopartículas em interfaces e superfícies [47,48,56,65];
- Caracterização fisiológica e toxicológica de um biossensor projetado em meio celular [66];
- Fabricação de micro e nanoestruturas de complexos poliméricos visando a utilização em microflúidos [67];
- Fabricação de dispositivo nanoporo de célula simples para utilizar na detecção da atividade da enzima polimerase do DNA [68];
- Desenvolvimento de nanocompósitos de nanotubos de carbono para complexação de DNA [69];
- Fabricação de polímeros de nanopartículas e de nanocompósitos [70];
- Fabricação e estudos de luminescência do Ce: nanocerâmica transparente $Y_3A_{15}O_{12}$ [71];
- Preparação e aplicação das nanopartículas de prata na seda para dar propriedades antimicrobial [72];
- Uso da nanomedicina polimérica para o tratamento do câncer [73].

1.3 METALOFALOCIANINAS

A ftalocianina (Ft) é um ligante macrocíclico derivado da classe das porfirinas que forma complexos com diversos metais (ex. Fe, Ru, Ni, Co, Cu, Mg, etc.), chamados de metalofalocianinas ou ftalocianinas metálicas (figura 1.8). Estes compostos possuem interessantes características químicas como: comportamento ácido-base, estabilidade térmica, propriedade redox e bandas de absorção características nas regiões 300-400 e 600-800 nm, denominadas, respectivamente, bandas Soret e banda Q (figura 1.9) [74-76].

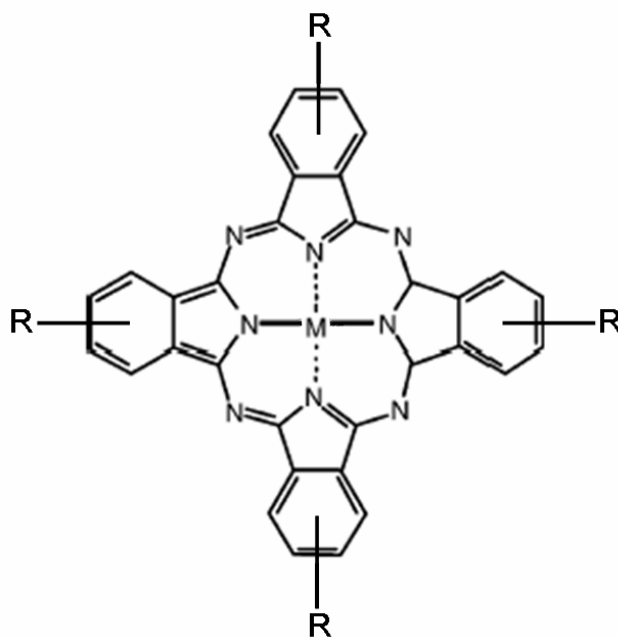


FIGURA 1.8. Estrutura química da ftalocianina substituída ($M = H_2$ ou metal e $R = SO_3, COOH, CO_2, CO, NH_2, \text{etc.}$).

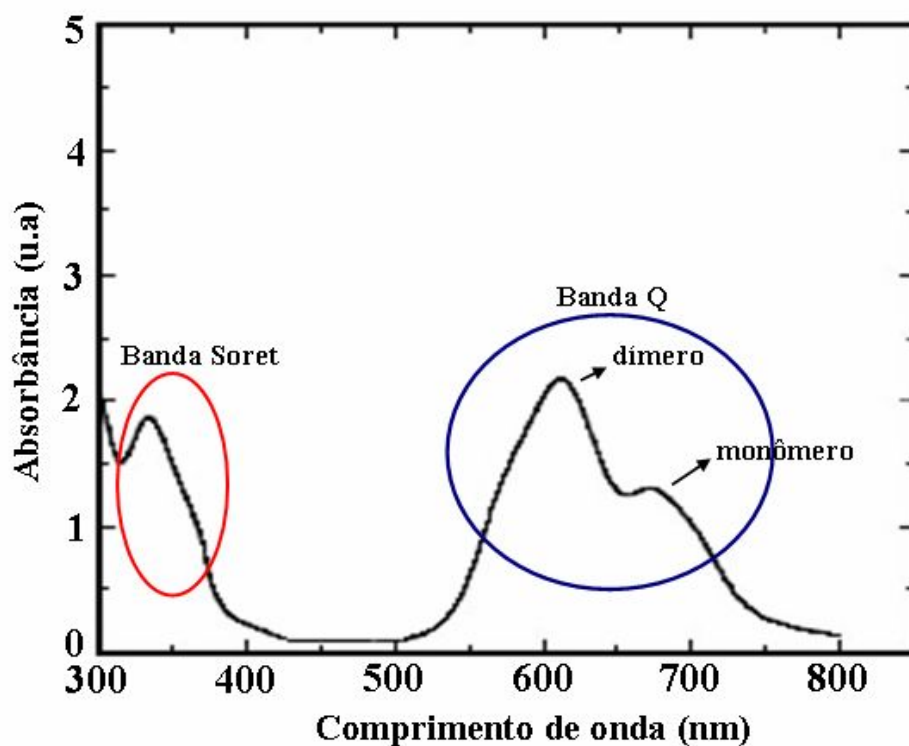


FIGURA 1.9. Espectro eletrônico na região do UV-Vis de uma metaloftalocianina em solução aquosa. Em destaque: bandas Soret (~300 a 400 nm) e Q (~600 a 700 nm).

A versatilidade das ftalocianinas em formar complexos de coordenação pode ser justificada devido ao grande número de íons metálicos que podem ser coordenados ao anel porfirínico numa reação do tipo ácido-base de Lewis, bem como aos diversos substituintes que podem ser incorporados ao ligante macrocíclico. Uma interessante rota sintética para obtenção de derivados porfirínicos solúveis em água é a adição de grupos iônicos COO^- , SO_3^- , $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ aos anéis fenílicos [76,77]. Os materiais produzidos através deste método podem ser utilizados para formação de filmes Langmuir-Blodgett (LB) e camada por camada (do inglês *Layer-by-Layer*, LbL), uma vez que a solubilidade em água (ou solvente com polaridade próxima) seja uma limitação destas técnicas [78].

As ftalocianinas, além do meio aquoso, podem ser solubilizadas em solventes orgânicos como N,N – dimetilacetamida (DMA), dimetilsulfóxido (DMSO), piridina (Py), o-diclorobenzeno (DCB) [79].

As ftalocianinas metálicas também possuem uma forte conjugação eletrônica π que serve como transporte eletrônico e ajuda a entender as propriedades semicondutoras e efeitos fotovoltaicos [76].

Em meio aquoso ou em meio orgânico, as metaloftalocianinas podem formar interações entre si, dando origem ao fenômeno chamado de *agregação* [60,61]. Este fenômeno pode ocorrer entre anéis adjacentes da ftalocianina, tendo por resultado o acoplamento entre os estados eletrônicos de duas, ou mais, unidades da ftalocianina [80]. Lever e colaboradores observaram a formação de ftalocianinas binucleares que envolvia as unidades da ftalocianina ligadas através de um anel benzênico por 2, 4 e 5 átomos de carbono. Tal acoplamento é de interesse, por exemplo, no contexto de desenvolvimentos de catalisadores redox multieletrônicos para processos eletrocatalíticos e fotocatalíticos, e para estudos de transferência de energia em sistemas biológicos [80].

As ftalocianinas têm sido vastamente utilizadas como pigmentos e corantes, e elas são modelos para importantes espécies biológicas como porfirinas, hemoglobinas e clorofilas. Elas também têm sido aplicadas em química de sensores, especialmente na detecção de NO_2 [81-83], em dispositivos eletrônicos [84], células solares [85] e etc. Suas propriedades catalíticas têm sido estudadas por muito tempo

[86], mais recentemente por catálises redox em células combustíveis [87-89]. A variação de substituintes e do íon metálico na ftalocianina é um pré-requisito para construção de novos materiais.

Em filmes LB e LbL, normalmente as ftalocianinas e seus derivados adotam uma geometria quadrado planar e configuração face a face que permite uma considerável sobreposição de seus orbitais moleculares, e desta forma facilita a formação de arquiteturas supramoleculares [76]. Estas características permitem que a imobilização (e orientação) das metaloftalocianinas seja paralela ao substrato facilitando a formação de filmes finos nanoestruturados com melhor organização e empacotamento molecular [75,90].

Filmes finos contendo metaloftalocianinas têm atraído à atenção de grande número de pesquisadores, principalmente na década passada [91-99]. Várias técnicas são utilizadas com intuito de se obter filmes com diversas espessuras como: *spin coating* [100-102], *casting* em matrizes [98,103], deposição a vácuo [104-111] e pelas técnicas Langmuir-Blodgett [94,95,103,112] e automontagem LbL [91-93,96,97,113]. Neste trabalho um atenção será dada ao filmes produzidos pela técnica LbL (subitem 1.4).

Em solução aquosa, os íons metálicos de ferro (II) e níquel (II), em configurações de $3d^6$ e $3d^8$, quando incorporados ao ligante ftalocianina formam compostos que exibem alta estabilidade térmica e cinética quanto à substituição no plano equatorial [10,60,114], além disso os grupos sulfônicos presentes nos anéis pirróis possibilitam um reconhecimento molecular para formação de arquiteturas supramoleculares [115].

A combinação da metaloftalocianina com polímeros (sintéticos ou naturais) ou incorporação de uma ftalocianina em uma matriz polimérica é uma outra ferramenta poderosa para projetar novos materiais com propriedades específicas (nanocompósitos) [10].

Filmes ultrafinos com escala nanométrica têm sido fabricados através da técnica de automontagem camada por camada utilizando ftalocianinas tetrasulfonadas de ferro, níquel, cobre e quitosana [15], ftalocianinas tetrasulfonadas de ferro, chichá e PAH [12], ftalocianinas tetrasulfonadas de ferro, níquel e PAH [54], etc. É interessante colocar que alguns polímeros sintéticos, como a cloreto de polialilamina (PAH) que

são usados como polímeros de construção na montagem de filmes nanoestruturados, não apresentam respostas eletroquímicas ou bandas na região do uv-visível, mas são necessários para o reconhecimento e crescimento molecular dos filmes.

1.4 FILMES LAYER-BY-LAYER (LbL, CAMADA-POR-CAMADA)

O controle das propriedades de novos materiais em nível molecular pode ser alcançado em filmes construídos por camadas nanoestruturadas através de interação não-covalente [115-117] (figura 1.10), os quais permitem o desenvolvimento de nanoestruturas híbridas com uma apropriada escolha dos constituintes [53,116,117].

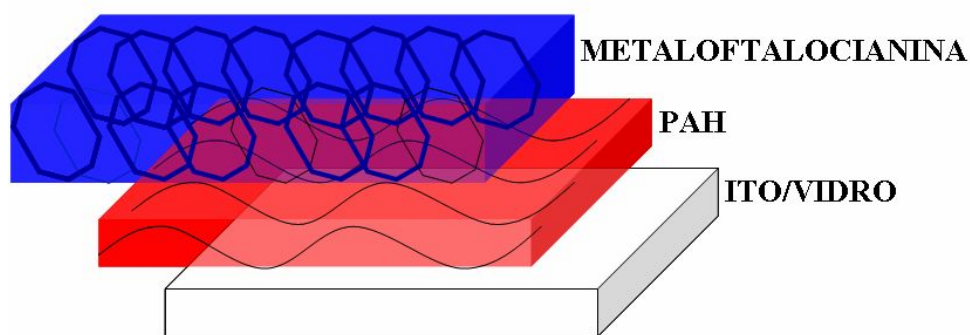


FIGURA 1.10. Ilustração esquemática da deposição dos polieletrólitos sobre substratos de ITO ou VIDRO.

Um método eficiente para a produção de filmes nanoestruturados é a técnica camada por camada (LbL), que baseia-se na deposição de espécies com cargas opostas [15,116,118]. As vantagens da técnica LbL, quando comparado à técnica Langmuir-Blodgett, são: simplicidade, versatilidade dos componentes, baixo custo operacional e controle da espessura e da arquitetura molecular do filme [15,116,118].

As técnicas de manipulação em nanoescala foram empregadas extensamente em nanotecnologia, especialmente para fabricar nanoarquiteturas funcionais, onde as propriedades específicas podem ser controladas em nível molecular [76,116]. Diversos sistemas supramoleculares foram construídos utilizando a técnica LbL, incluindo membranas eletroativas nanoestruturadas [47,119], detector eletroquímico [120-122], estruturas inorgânicas *core-shell* [47], filmes ultrafinos para

diagnóstico de compostos biológicos [15,118,123], diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) [116,124,125], sistema híbrido para estudo de deslocalização eletrônica [126], etc.

A eletroatividade dos filmes LbL automontados a partir de metalofalocianinas, por exemplo, pode ser reportado como um processo eletroquímico reversível de um elétron em uma larga faixa de valores de pH, atribuído ao par redox do centro metálico e ao anel do macrocíclico [15,60,61,114,118]. Usualmente, soluções de metalofalocianinas podem variar e/ou alterar, como uma função do pH [60,61,114]. Além disso, os potenciais nos quais ocorrem os processos eletroquímicos dependem de vários fatores incluindo a natureza do complexo, o centro metálico, ligantes axiais, o solvente e a polimerização [60,114]. Devido à interação entre a molécula adsorvida e a superfície do eletrodo, é esperada uma diferença nos potenciais redox das metalofalocianinas, em solução e imobilizada em filmes nanoestruturados [54].

A força motora no conjunto de nanoestruturas supramoleculares, através da técnica LbL, é a atração eletrostática dos poli-íons carregados de forma oposta [76, 78,116]. Entretanto, interações intermoleculares adicionais podem estar presentes no filme automontado, como interações hidrofóbicas, íon-dipolo, dipolo-dipolo e Van-der-Waals [78].

No campo da química eletroanalítica e eletrocatalítica, tentativas foram feitas visando otimizar as propriedades eletroquímicas de metalofalocianina (MFtTs) e das metaloporfirinas (MPc) [60,114]. Particularmente, MFtTs exibe um melhor desempenho catalítico comparado a MPc, principalmente por causa da estrutura química e da possibilidade de incorporação de grupos retiradores de elétrons π ao ligante da ftalocianina (Pc), que desloca os potenciais do centro Ni^{2+} e do ligante TsPc para regiões mais positivas, aumentando suas propriedades catalíticas [60,114].

1.6 OBJETIVOS

1.6.1 Geral:

Desenvolver atividades de pesquisa na área nanotecnológica utilizando novos materiais organizados em nível supramolecular.

1.6.2 Específicos:

- Preparar os filmes ultrafinos: PAH/FtTsNi, PAH-Au/FtTsNi e PAH/FtTsFe sobre substratos de vidro hidrofílico, vidro recoberto por Au 70 %, lâminas de silício e ITO, através da técnica de automontagem LbL com diferentes números de bicamadas;
- Estudar e caracterizar os filmes LbL PAH/FtTsNi, PAH-Au/FtTsNi e PAH/FtTsFe por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas;
- Estudar a influência do número de bicamadas (tamanho) e o efeito da arquitetura molecular de formação dos filmes ultrafinos no transporte de carga, através de estudo eletroquímico.
- Investigar as propriedades eletroquímicas de filmes LbL PAH/FtTsNi, PAH-Au/FtTsNi e PAH/FtTsFe;
- Construir diagramas de níveis de energia para os citados filmes;
- Testar a atividade eletrocatalítica dos filmes PAH/FtTsNi e PAH-Au/FtTsNi frente ao peróxido de hidrogênio.

1.7 REFERÊNCIAS

1. CRAM, D. J. The design of molecular hosts, guests, and their complexes (nobel lecture). **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, v. 27, p. 1009-1020, 1988.
2. LEHN, J.-M. Supramolecular chemistry - scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, v.27, p. 89-112, 1988.
3. PEDERSEN, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 89, p. 7017-7036, 1967.
4. PEDERSEN, C. J. The discovery of crown ethers (noble lecture). **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, v. 27, p. 1021-1027, 1988.
5. LEHN, J.-M. From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. **Chem. Soc. Rev.**, v. 36, p. 151-160, 2007.
6. PFEIFFER, R. "Organische Molekülverbindungen", **Stuttgart**. 1927.
7. WOLF, K. L.; FRAHM, F.; HARMS, H. **Z. Phys. Chem. Abt. B**, v. 36, p. 17, 1937.
8. WOLF, K. L.; DUNKEN, H.; MERKEL, K. **Z. Phys. Chem. ABT. B**, v. 46, p. 287, 1940.
9. WOLF, K. L.; WOLFF, R. Übermolekeln. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 61, p. 191-201, 1949.
10. LEHN, J.-M. **Struct. Bonding (Berlin)**, v. 16, p. 1, 1973.
11. LEHN, J.-M. Macrocyclic receptor molecules - aspects of chemical-reactivity - investigations into molecular catalysis and transport processes. **Pure Appl. Chem.**, v. 51, p. 979-997, 1978.
12. ZAMPA, M. F.; BRITO, A. C. F.; KITAGAWA, I. L.; CONSTANTINO, C. J. L.; OLIVEIRA JR., O. N.; CUNHA, H. N.; ZUCOLOTTI, V.; SANTOS JR., J. R.; EIRAS, C. Natural Gum-Assisted Phthalocyanine Immobilization in Electroactive Nanocomposites: Physicochemical Characterization and Sensing Applications. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 3408-3413, 2007.
13. BOISSIERE, M.; MEADOWS, P. J.; BRAYNER, R.; HELARY, C.; LIVAGE, J.; CORADIN, T. Turning biopolymer particles into hybrid capsules: the example of silica/alginate nanocomposites. **J. Mater. Chem.**, v. 16, p. 1178-1182, 2006.
14. GU, C. P.; HUANG, J. R.; WANG, J. H.; WANG, C. J.; LI, M. Q.; LIU, J. H.

Enhanced electrochemical detection of DNA hybridization based on Au/MWCNTs nanocomposites. **Anal. Lett.**, v. 40, p. 3159-3169, 2007.

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

16. LEHN, J.-M.; SIMON, J.; WAGNER, J. Molecular receptors .1. mesomolecules - polyaza-polyoxa macropolycyclic systems. **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, v. 12, p. 578-579, 1973.

17. LEHN, J.-M. **Supramolecular chemistry: concepts and perspectives**, VCH, Weinheim, 1995.

18. LEHN, J.-M. Cryptates - inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules. **Pure Appl. Chem.**, v. 50, p. 871-892, 1978.

19. LEHN, J.-M. Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization. **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.**, v. 99, p. 4763-4768, 2002.

20. LEHN, J.-M. Toward self-organization and complex matter. **Science**, v. 295, p. 2400-2403, 2002.

21. LEHN, J.-M. Dynamers: dynamic molecular and supramolecular polymers. **Prog. Polym. Sci.**, v. 30, p. 814-831, 2005.

22. BALZANI, V.; CREDI, A.; RAYMO, F. M.; STODDART, J. F. Artificial molecular machines. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 39, p. 3349-3391, 2000.

23. KELLY, T. R.; SILVA, H.; SILVA, R. A. Unidirectional rotary motion in a molecular system. **Nature**, v. 401, p. 150-152, 1999.

24. KOUMURA, N.; ZIJLSTRA, R. W. J.; VAN DELDEN R. A.; HARADA, N.; FERINGA, B. L. Light-driven monodirectional molecular rotor. **Nature**, v. 401, p. 152-155, 1999.

25. FERINGA, B. L. In control of motion: From molecular switches to molecular motors. **Acc. Chem. Res.**, v. 34, p. 504-513, 2001.

26. FLETCHER, S. P.; DUMUR, F.; POLLARD, M. M.; FERINGA, B. L. A reversible, unidirectional molecular rotary motor driven by chemical energy. **Science**, v. 310, p. 80-82, 2005.

27. KUWAHARA, S.; FUJITA, T.; HARADA, N. A new model of light-powered chiral molecular motor with higher speed of rotation, part 2 - Dynamics of motor rotation. **Eur. J. Org. Chem.**, p.4544-4566, 2005.

28. LEIGH, D.A.; WONG, J. K. Y.; DEHEZ, F.; ZERBETTO, F. Unidirectional rotation in a mechanically interlocked molecular rotor. **Nature**, v. 424, p. 174-179, 2003.
29. HERNÁNDEZ, J. V.; KAY, E. R.; LEIGH, D. A. A reversible synthetic rotary molecular motor. **Science**, v. 306, p. 1532-1537, 2004.
30. KAY, E. R.; LEIGH, D. A.; ZERBETTO, F. Synthetic molecular motors and mechanical machines. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 46, p. 72-191, 2007.
31. LEHN, J.-M. **Supramolecular science: where it is and where It is going**, ed. R. Ungaro and E. Dalcanale, Kluwer, Dordrecht, 1999. 287 p.
32. LEHN, J.-M. Dynamic combinatorial chemistry and virtual combinatorial libraries. **Chem.--Eur. J.**, v. 5, p. 2455-2463, 1999.
33. RAMSTRÖM, O.; LEHN, J.-M. Drug discovery by dynamic combinatorial libraries. **Nat. Rev. Drug Discovery**, v. 1, p. 26-36, 2002.
34. ROWAN, S. J.; CANTRILL, S. J.; COUSINS, G. R. L.; SANDERS, J. K. M.; STODDART, J. F. Dynamic covalent chemistry. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 41, p. 898-952, 2002.
35. CORBETT, P. T.; LECLAIRE, J.; VIAL, L.; WEST, K. R.; WIETOR, J.-L.; SANDERS, J. K. M.; OTTO, S. Dynamic combinatorial chemistry. **Chem. Rev.**, v. 106, p. 3652-3711, 2006.
36. KRUPPA, M.; KÖNIG, B. Reversible coordinative bonds in molecular recognition. **Chem. Rev.**, v. 106, p. 3520-3560, 2006.
37. CALAMA, M. C.; HULST, R.; FOKKENS, R.; NIBBERING, N. M. M.; TIMMERMAN, P.; REINHOUDT, D. N. Libraries of non-covalent hydrogen-bonded assemblies; combinatorial synthesis of supramolecular systems. **Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)**, p. 1021-1022, 1998.
38. TOMA, H. E. O mundo NANOMÉTRICO: a dimensão do novo século. São Paulo: Oficina de Textos, 2004.
39. KUMAR, S. B.; TAN, S. G.; JALIL, M. B. A.; CHEUNG, P. Q.; JIANG, Y.; Nanoelectronic logic device based on the manipulation of magnetic and electric barriers. **J. Appl. Phys.**, v. 103, 2008.
40. OLDS, G. R. Administration of Praziquantel to pregnant and lactating women. **Acta Tropica**, v. 86, p. 185-195, 2003.
41. HUCZKO, A. Template-based synthesis of nanomaterials. **Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.**, v. 70, p. 365-376, 2000.

42. MA, D.; AKPALU, Y. A.; LI, Y.; SIEGEL, R. W.; SCHADLER, L. S. Effect of Titania nanoparticles on the morphology of low density polyethylene. **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.**, v. 43, p. 488-497, 2005.
43. NIEDERBERGER, M.; COLFEN, H. Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, p. 3271-3287, 2006.
44. GAO, M.; LESSER, C.; KIRSTEIN, S.; MÖHWALD, H.; ROGACH, A. L.; WELLER, H. Electroluminescence of different colors from polycation/CdTe nanocrystal self-assembled films. **J. Appl. Phys.**, v. 87, p. 2297-2302, 2000.
45. ZHAO, Y. S.; YANG, W. S.; YAO, J. N. Organic nanocrystals with tunable morphologies and optical properties prepared through a sonication technique. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, p. 3300-3303, 2006.
46. WU, L.Y.L.; TOK, A.I.Y.; BOEY, F.Y. C.; ZENG, X.T.; ZHANG, X. H. Chemical Synthesis of ZnO Nanocrystals. **IEEE Trans. Nanotechnol.**, v. 6, p. 497-503, 2007.
47. CRESPILO, F. N.; GHICA, M. E.; FLORESCU, M.; NART, F. C.; OLIVEIRA JR., O. N.; BRETT, C. M. A. A strategy for enzyme immobilization on layer-by-layer dendrimer-gold nanoparticle electrocatalytic membrane incorporating redox mediator. **Electrochem. Commun.**, v. 8, p. 1665-1670, 2006.
48. CASTAÑEDA, M. T.; ALEGRET, S.; MERKOÇI, A. Electrochemical sensing of DNA using gold nanoparticles. **Electroanalysis**, v. 19, p. 743-753, 2007.
49. GHOSH, P.; SADHU, S.; PATRA, A. Preparation and photoluminescence properties of $Y_2SiO_5 : Eu^{3+}$ nanocrystals. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, p. 3342-3348, 2006.
50. MORGAN, B. J.; MADDEN, P. A. Simulation of the pressure-driven wurtzite to rock salt phase transition in nanocrystals. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, p. 3304-3313, 2006.
51. ENYASHIN, A.; GEMMING, S.; HEINE, T.; SEIFERT, G.; ZHECHKOV, L. C_{28} fullerites-structure, electronic properties and intercalates. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, p. 3320-3325, 2006.
52. ZHOU, F.; HUCK, W. T. S. Surface grafted polymer brushes as ideal building blocks for “smart” surfaces. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, p. 3815 – 3823, 2006.
53. CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTI, V.; BRETT, C. M. A.; OLIVEIRA JR., O. N.; NART, F. C. 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.

54. ALENCAR, W. S.; CRESPILO, F. N.; SANTOS, M. R. M. C.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JR., O. N.; SILVA, W. C. Influence of film architecture on the charge-transfer reactions of metallophthalocyanine layer-by-layer films. **J. Phys. Chem. C.**, v. 111, p. 12817-12821, 2007.
55. BOLEININGER, J.; KURZ, A.; REUSS, V.; SÖNNICHSEN, C. Microfluidic continuous flow synthesis of rod-shaped gold and silver nanocrystals. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, p. 3824-3827, 2006.
56. MURPHY, C. J.; COFFER, J. L. Quantum dots: A primer. **Appl. Spectrosc.**, v. 56, p. 16A-27A, 2002.
57. TERO, R.; WATANABE, H.; URISU, T. Supported phospholipid bilayer formation on hydrophilicity-controlled silicon dioxide surfaces. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, p. 3885-3894, 2006.
58. SIWY, Z.; TROFIN, L.; KOHLI, P.; BAKER, L. A.; TRAUTMANN, C.; MARTIN, C. R. Protein Biosensors Based on Biofunctionalized Conical Gold Nanotubes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, p. 5000-5001, 2005.
59. KAASGAARD, T.; DRUMMOND, C. J. Ordered 2-D and 3-D nanostructured amphiphile self-assembly materials stable in excess solvent. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, p. 4957-4975, 2006.
60. LEVER, A. B. P.; HEMPSTEAD, M. R.; LEZNOFF, C. C.; LIU, W.; MELNIK, M.; NEVIN, W. A.; SEYMOUR, P. Recent studies in phthalocyanine chemistry. **Pure Appl. Chem.**, v. 58, p. 1467-1476, 1986.
61. LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. **Phthalocyanines Properties and Applications**; VCH Publishers, Inc.: New York, 1993.
62. BESENBACHER, F.; SUTHERLAND, D. S.; HOVGAARD, M. B. From nanoscience to nanotechnology: Utilising the nanoscale. **Toxicol. Lett.**, v. 172, p. S34-S34, 2007.
63. ALEMBAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresour. Technol.**, v. 99, p. 1664-1671, 2008.
64. WANG, S.; LI, Y.; LI, J.; DU, J.; BAI, J.; YANG, Q.; CHEN, X. Fabrication and characterization of CdTe nanoparticles attached to poly(4-vinylpyridine) nanofibers. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 108, p. 281-286, 2008.
65. KINGE, S.; CALAMA, M. C.; REINHOUDT, D. N. Self-assembling nanoparticles at surfaces and interfaces. **Chem. Phys. Chem.**, v. 9, p. 20-42, 2008.
66. CHINALIA, F. A.; PATON, G. I.; KILLHAM, K. S. Physiological and toxicological characterization of on an engineered whole-cell biosensor. **Bioresour. Technol.**, v. 99, p. 714-721, 2008.

67. KANE, R. S. Fabricating complex polymeric micro- and nanostructures: Lithography in microfluidic devices. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 47, p. 1368-1370, 2008.
68. COCKROFT, S. L.; CHU, J.; AMORIN, M.; GHADIRI, M. R. A single-molecule nanopore device detects DNA polymerase activity with single- nucleotide resolution. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, p. 818-820, 2008.
69. BHATTARAI, S. R.; ARYAL, S.; REMANT, B. K. C.; BHATTARAI, N.; HWANG, P. H.; YI, H. K.; KIM, H. Y. Carbon nanotube-hydroxyapatite nanocomposite for DNA complexation. **Mater. Sci. Eng., C**, v. 28, p. 64-69, 2008.
70. ROZENBERG, B. A.; TENNE, R. Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. **Prog. Polym. Sci.**, v. 33, p. 40-112, 2008.
71. PAZIK, R.; GLUCHOWSKI, P.; HRENIAK, D.; STREK, W.; ROŚ, M.; FEDYK, R.; LOJKOWSKI, W. Fabrication and luminescence studies of Ce: Y₃Al₅O₁₂ transparent nanoceramic. **Opt. Mater.**, v. 30, p. 714-718, 2008.
72. GULRAJANI, M. L.; GUPTA, D.; PERIYASAMY, S.; MUTHU, S. G. Preparation and application of silver nanoparticles on silk for imparting antimicrobial properties. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 108, p. 614-623, 2008.
73. PARK, J. H.; LEE, S.; KIM, J. H.; PARK, K.; KIM, K.; KWON, I. C. Polymeric nanomedicine for cancer therapy. **Prog. Polym. Sci.**, v. 33, p. 113-137, 2008.
74. BUSCHOW, K. H. J.; CAHN, R. W.; FLEMINGS, M. C.; ILSCHNER, B.; KRAMER, E. J.; MAHAJAN, S. **Encyclopedia of materials: Science and Technology**. Amsterdam. Elsevier, 2001. 6987-6991 p.
75. KIM, E. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**. Los Angeles. American Scientific Publishers, 2004, 629-689 p.
76. SILVA, W. C.; CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTI, V. **Supramolecular assemblies of metallophthalocyanines: Phycicochemical properties and applications**. Ed. 1, Trivandrum, India, 2007, 59 p.
77. MONAJJEMI, M.; AGHAIE, H.; NADERI, F. Thermodynamic Study of Interaction of TSPP, CoTsPc, and FeTsPc with Calf Thymus DNA. **Biochemistry**, v. 72, p. 799-804, 2007.
78. KOTOV, N. A. Layer-by-layer self-assembly: The contribution of hydrophobic interactions. **NanoStruct. Mater.**, v. 12, p. 789-796, 1999.

79. YU, B.; LEVER, A. B. P.; SWADDLE, T. W. Electrochemistry of Metal Phthalocyanines in Organic Solvents at Variable Pressure. **Inorg. Chem.**, v. 43, p. 4496-4504, 2004.
80. DODSWORTH, E. S.; LEVER, A. B. P.; SEYMOUR, P.; LEZNOFF, C. C. Intramolecular coupling in metal-free binuclear phthalocyanines. **J. Phys. Chem.**, v. 89, p. 5698-5705, 1985.
81. COLLINS, R. A.; MOHAMMED, K. A. Gas sensitivity of some metal phthalocyanines. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 21, p.154-161, 1988.
82. HAMANN, C.; MRWA, A.; MÜLLER, M.; GÖPEL, W.; RAGER, M. Lead phthalocyanine thin films for NO₂ sensors. **Sens. Actuators, B**, v. 4, p. 73-78, 1991.
83. HEILMANN, A.; MÜLLER, M.; HAMANN, C.; LANTTO, V.; TORVELA, H. Gas sensitivity measurements on NO₂ sensors based on lead phthalocyanine thin films. **Sens. Actuators, B**, v. 4, p. 511-513, 1991.
84. FLYNN, B. W.; OWEN, A. E.; MAVOR, J. Dye-sensitization of photoconductivity of SiO₂-films in m-dye-SiO₂-m structures. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v. 10, p. 4051-4059, 1977.
85. GHOSH, A. K.; MOREL, D. L.; FENG, T.; SHAW, R. F.; ROWE JR., C. A. Photovoltaic and rectification properties of Al-Mg phthalocyanine-Ag Schottky-Barrier cells. **J. Appl. Phys.**, v. 45, p. 230-236, 1974.
86. KROPF, H.; STEINBACH, F. **Katalyse na Phthalocyaninen. Struttgart.** Georg Theme Verlag, 1973.
87. MHO, S.; ORTIZ, B.; DODDAPANENI, N.; PARK, S. M. Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies on Metallophthalocyanine-Oxygen Interactions in Nonaqueous Solutions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, p. 1047-1053, 1995.
88. ZAGAL, J. H. Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions. **Coord. Chem. Rev.**, v. 119, p. 89-136, 1992.
89. THOMAS, A. L. **Phthalocyanine Research and Applications.** Boca Raton. CRC press, 1990.
90. DOHERTY, W. J.; FRIEDLEIN, R.; SALANECK, W. R. Layer-by-layer deposition of copper phthalocyanine from aqueous solution: molecular orientation, ordering parameters, and electronic structure. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 2724-2729, 2007.
91. OFFORD, D. A.; SACHS, S. B.; ENNIS, M. S.; EBERSPACHER, T. A.; GRIFFIN, J. H.; CHIDSEY, C. E. D.; COLLMAN, J. P. Synthesis and properties of metalloporphyrin monolayers and stacked multilayers bound to an electrode via site specific axial ligation to a self-assembled monolayer. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, p. 4478-4487, 1998.

92. LUTT, M.; FITZSIMMONS, M. R.; LI, D. Q. X-ray reflectivity study of self-assembled thin films of macrocycles and macromolecules. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, p. 400-405, 1998.
93. PILLOUD, D. L.; MOSER, C. C.; REDDY, K. S.; DUTTON, P. L. Surface-promoted thioether linkage between proto- or hemato porphyrins and thiol-silanized quartz: Formation of self-assembled monolayers and interaction with imidazole and carbon monoxide. **Langmuir**, v. 14, p. 4809-4818, 1998.
94. ARMAND, F.; CABEZÓN, B.; MARTÍNEZ-DÍAZ, M. V.; RUAUDEL-TEIXIER, A.; TORRES, T. Organization of triazolephthalocyanines in Langmuir-Blodgett films. **J. Mater. Chem.**, v. 7, p. 1741-1746, 1997.
95. BOURGOIN, J.-P.; DOUBLET, F.; PALACIN, S.; VANDEVYVER, M. High in-plane anisotropy in phthalocyanine LB films. **Langmuir**, v. 12, p. 6473-6479, 1996.
96. ARAKI, K.; WAGNER, M. J.; WRIGHTON, M. S. Layer-by-layer growth of electrostatically assembled multilayer porphyrin films. **Langmuir**, v.12, p. 5393-5398, 1996.
97. SUN, Y.; ZHANG, X.; SUN, C.; WANG, Z.; SHEN, J.; WANG, D.; LI, T. Supramolecular assembly of alternating porphyrin and phthalocyanine layers based on electrostatic interactions. **Chem. Commun.**, p. 2379-2380, 1996.
98. ISHIKAWA, Y.; KUNITAKE, T. Design of spatial disposition of anionic porphyrins in matrices of ammonium bilayer-membranes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 113, p. 621-630, 1991.
99. PALACIN, S.; LESIEUR, P.; STEFANELLI, I.; BARRAUD, A. Structural studies of intermolecular interactions in pure and diluted films of a redox-active phthalocyanine. **Thin Solid Films**, v. 159, p. 83-90, 1988.
100. BRYANT, G. C.; COOK, M. J.; RYAN, T. G.; THORNE, A. J. Liquid-crystalline polymeric phthalocyanines. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, p. 467-468, 1995.
101. COOK, M. J.; MAYER, D. A.; POYNTER, R. H. Spectroscopic monitoring of thermally induced molecular reorganisations within spin-coated and Langmuir-Blodgett films of mesogenic phthalocyanines. **J. Mater. Chem.**, v. 5, p. 2233-2238, 1995.
102. FUJIKI, M.; TABEL, H.; KURIHARA, T. Inplane dichroisms of phthalocyanine langmuir-blodgett films. **Langmuir**, v. 4, p. 1123-1128, 1988.
103. ALBOUY, P. A. Structure of langmuir-blodgett-films of copper phthalocyanine derivatives. **J. Phys. Chem.**, v. 98, p. 8543-8548, 1994.

104. GIMZEWSKI, J. K.; STOLL, E.; SCHLITTLER, R. R. Scanning tunneling microscopy of individual molecules of copper phthalocyanine adsorbed on polycrystalline silver surfaces. **Surf. Sci.**, v. 181, p. 267-277, 1987.
105. LIPPEL, P. H.; WILSON, R. J.; MILLER, M. D.; WÖLL, C. H.; CHIANG, S. High-resolution imaging of copper-phthalocyanine by scanning-tunneling microscopy. **Phys. Rev. Lett.**, v. 62, p. 171-174, 1989.
106. KANAI, M.; KAWAI, T.; MOTAI, K.; WANG, X. D.; HASHIZUME, T.; SAKURA, T. Scanning-tunneling-microscopy observation of copper-phthalocyanine molecules on Si(100) and Si(111) surfaces. **Surf. Sci.**, v. 329, p. L619-L623, 1995.
107. FRITZ, T.; HARA, M.; KNOLL, W.; SASABE, H. STM-investigations on heteroepitaxially grown overlayers of Cu-phthalocyanine on Au(111) surfaces. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v. 252, p. 561-570, 1994.
108. FREUND, J.; PROBST, O.; GRAFSTRÖM, S.; DEY, S.; KOWALSKI, J.; NEUMANN, R.; WÖRTGE, M.; PUTLITZ, G. Z. Scanning-tunneling-microscopy of liquid-crystals, perylene-tetracarboxylic-dianhydride and phthalocyanine. **J. Vac. Sci. Technol., B: Microelectron. Nanometer Struct. –Process., Meas., Phenom** , v. 12, p. 1914-1917, 1994.
109. LU, X.; HIPPS, K. W.; WANG, X. D.; MAZUR, U. Scanning tunneling microscopy of metal phthalocyanines: d(7) and d(9) cases . **J. Am. Chem. Soc.**, v. 118, p. 7197-7202, 1996.
110. MAEDA, Y.; MATSUMOTO, T.; KASAYA, M.; KAWAI, T. Adsorption structure of copper-phthalocyanine molecules on a Si(100)2x1 surface observed by scanning tunneling microscopy. **Jpn. J. Appl. Phys., Part 2**, v. 35, p. L405-L407, 1996.
111. CHAU, L. K.; ENGLAND, C. D.; CHEN, S.; ARMSTRONG, N. R. Visible absorption and photocurrent spectra of epitaxially deposited phthalocyanine thin-films - interpretation of exciton coupling effects. **J. Phys. Chem.**, v. 97, p. 2699-2706, 1993.
112. SAUER, T.; ARNDT, T.; BATCHELDER, D. N.; KALACHEV, A. A.; WEGNER, G. The structure of langmuir-blodgett-films from substituted phthalocyaninato-polysiloxanes. **Thin Solid Films**, v. 187, p. 357-374, 1990.
113. UOSAKI, K.; KONDO, T.; ZHANG, X.-Q.; YANAGIDA, M.; Very efficient visible-light-induced uphill electron transfer at a self-assembled monolayer with a porphyrin-ferrocene-thiol linked molecule. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 119, p. 8367-8368, 1997.
114. ZECEVIC, S.; GLAVASKISIMIC, B.; YEAGER, E.; LEVER, A. B. P.; MINOR, P. C. Spectroscopic and electrochemical studies of transition-metal tetrasulfonated phthalocyanines .5. voltammetric studies of adsorbed tetrasulfonated phthalocyanines (MTsPc) in aqueous-solutions. **J. Electroanal. Chem.**, v. 196, p. 339-358, 1985.

115. LEHN, J. M. Supramolecular chemistry: from molecular information towards self-organization and complex matter. **Rep. Prog. Phys.**, v. 67, p. 249-265, 2004.
116. FERREIRA, M.; ZUCOLOTTI, V.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR., O. N. **In Layer-by-Layer and Langmuir-Blodgett Films from Nanoparticles and Complexes**; Nalwa, H. S., Ed.; American Scientific Publishers: Los Angeles, 2003; 441-465 p.
117. LEHMANN, P.; SYMIETZ, C.; BREZESINSKI, G.; KRAB, H.; KURTTH, D. G. Langmuir and Langmuir-Blodgett films of metallosupramolecular polyelectrolyte-amphiphile complexes. **Langmuir**, v. 21, p. 5901-5906, 2005.
118. ZUCOLOTTI, V.; FERRERIRA, M.; CORDEIRO, M. R.; CONSTANTINO, C. J. L.; BALOGH, D. T.; ZANATTA, A. R.; MOREIRA, W. C.; OLIVEIRA JR., O. N. Unusual interactions binding iron tetrasulfonated phthalocyanine and poly(allylamine hydrochloride) in layer-by-layer films. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, 3733-3737, 2003.
119. CRESPILO, F. N.; BORGES, T. F. C. C.; ZUCOLOTTI, V.; LEITE, E. R.; NART, F. C.; OLIVEIRA JR., O. N. Synthesis of core-shell Au@polypyrrole nanocomposite using a dendrimer-template approach. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 6, p. 2588-2590, 2006.
120. PAULIUKAITE, R.; PAQUIM, A. M. C.; BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Electrochemical, EIS and AFM characterisation of biosensors: Trioxysilane sol-gel encapsulated glucose oxidase with two different redox mediators. **Electrochim. Acta**, v. 52, p. 1-8, 2006.
121. MERKOÇI, A. Electrochemical biosensing with nanoparticles. **FEBS J.**, v. 274, p. 310-316, 2007.
122. WILLNER, I.; BASNAR, B.; WILLNER, B. Nanoparticle-enzyme hybrid systems for nanobiotechnology. **FEBS J.**, v. 274, p. 302-309, 2007.
123. NYOKONG, T.; VILAKAZI, S. Phthalocyanines and related complexes as electrocatalysts for the detection of nitric oxide. **Talanta**, v. 61, p. 27-35, 2003.
124. STRICKER, J. T.; GUDMUNDSÓTTIR, A. D.; SMITH, A. P.; TAYLOR, B. E.; DURSTOCK, M. F. Fabrication of organic thin-film transistors using layer-by-layer assembly. **J. Phys. Chem. B**, v. 111, p. 6322-6326, 2007.
125. KIM, M. R.; KANG, Y.; JANG, D. Synthesis and characterization of highly luminescent CdS@ZnS core-shell nanorods. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 18507-18511, 2007.
126. LIU, A. H.; ANZAI, J. Ferrocene-containing polyelectrolyte multilayer films: Effects of electrochemically inactive surface layers on the redox properties. **Langmuir**, v. 19, p. 4043-4046, 2003.
127. MEITES, L. **Polarographic techniques**. 2. ed. New York, Interscience, 1965.

128. BENSCHOTEN, J. J.; LEWIS, J. Y. Cyclic voltammetry experiment. **J. Chem. Edu.**, v. 60, p. 772-776, 1983.

129. KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **J. Chem. Edu.**, v. 60, p. 702-706, 1983.

130. SILVA, W. C. **Deslocalização eletrônica e reatividade em complexos de ósmio e rutênio**. Tese (Doutorado Química Analítica) – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2003.

CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL

“Tudo quanto fizerdes, fazei-o de todo o coração, como para o Senhor e não para homens; cientes de que recebereis do Senhor a recompensa da herança. A Cristo, o Senhor, é que estais servindo.”

Colossenses 3: 23 e 24

2.1 MATERIAIS UTILIZADOS

2.1.1 Reagentes

- Ácido clorídrico, Vetec;
- Hidróxido de amônio, Vetec;
- Peróxido de hidrogênio, Vetec;
- Águas bidestilada e deionizada pelo sistema Millipore (Milli-Q, resistividade inferior a 18 MΩ cm);
- Ftalocianina tetrasulfonada de níquel, Aldrich Co;
- Ftalocianina tetrasulfonada de ferro, Aldrich Co;
- Hidrocloreto de polialilamina, Aldrich Co;
- Borohidreto de sódio (Tetrahidroborato de sódio – NaBH₄), Aldrich Co;
- Ácido tetracloreto de ouro (III) - HAuCl₄, ALdrich Co;
- Nanopartículas de ouro;
- Gás N₂ ultra-puro, 99,99 %.

2.1.2 Vidrarias e Utensílios

- Lâminas de vidro hidrofílico;
- Lâminas de ITO;
- Lâminas de vidro recoberto com 70 % de ouro;
- Lâminas de silício;
- Termômetro de Mercúrio (faixa de -10 a 110 °C);
- Cesta própria para hidrofilição;
- ECS;
- CE de platina;
- ET modificado por filme LbL;
- Cella eletrolítica com cinco entradas;
- Resina Epóxi.

2.2 EQUIPAMENTOS E APARELHOS

- Balança Analítica KERN-410;
- pHmetro Tecnal TEC-3MP e Micronal B474;
- Espectrofotômetro Hitachi U-3000 de feixe duplo;
- Espectrofotômetro Hitachi U-2001 de feixe duplo;
- Espectrômetro Nicolet 470 Nexus;
- Potenciostato Autolab (Eco Chemie B. V.) com PGSTAT30.

2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.3.1 Limpeza das Lâminas

As lâminas de vidro hidrofílico e ITO, antes de serem utilizadas, passaram por um processo de limpeza específico [1-3]. A limpeza, conhecida também pelo nome de “hidrofilização” ou “*RCA method*”, consistiu numa parte básica e outra ácida como descrito abaixo:

- Parte Ácida: a solução formada pelos reagentes ácido clorídrico concentrado, peróxido de hidrogênio e água, em proporção de 1:1:5, foi colocada em um béquer de 100 mL. As lâminas organizadas em uma cesta própria (figura 2.1) foram imersas na solução inicial. Esta solução foi aquecida até atingir a temperatura de 80 °C, a partir deste instante contou-se 10 minutos, tendo o cuidado de não ultrapassar 85 °C. A temperatura foi controlada através de um termômetro. Após o aquecimento, as lâminas foram enxaguadas com bastante água.
- Parte Básica: a solução formada pelos reagentes hidróxido de amônio, peróxido de hidrogênio e água, em proporção de 1:1:6, foi colocada em um béquer de 100 mL. As lâminas organizadas em uma cesta própria foram imersas na solução até atingir a temperatura de 80 °C, a partir deste instante contou-se 10 minutos, tendo o cuidado de não ultrapassar 85 °C. A temperatura foi controlada através de um termômetro. Após o aquecimento, as lâminas foram enxaguadas com bastante água e em seguida armazenadas em um béquer com água e coberto por um filme de plástico.

No de processo hidrofilização as lâminas de vidro foram submetidas tanto à parte ácida quanto à parte básica, enquanto as lâminas de ITO foram submetidas apenas à parte básica. No final do tratamento, as lâminas de vidro recoberto com 70 % de ouro e as de silício foram limpas com acetona e álcool etílico.



FIGURA 2.1. Imagem da cesta utilizada no processo de hidrofilição dos substratos.

2.3.2 Preparo das Soluções Polieletrólíticas

As massas dos complexos ftalocianinas tetrasulfonadas de níquel e ferro e do polímero hidrocloreto de polialilamina foram pesadas e transferidas para diferentes balões volumétricos de 10 mL. Os sólidos foram então dissolvidos em solução ácida de HCl (pH = 2,5), obtendo-se em seguida soluções de concentração $\sim 0,5 \text{ g L}^{-1}$ [2-6].

2.3.3 Construção dos Filmes LbL

Com intuito de dividir a área do eletrodo de ITO (crescimento do filme) e a área de contato elétrico foi utilizada uma resina epóxi (figura 2.2). Teve-se o cuidado de utilizar luvas para manipulação das lâminas, evitando assim contaminação das mesmas.

Para construção dos filmes automontados sobre os diferentes substratos (lâminas de vidro hidrofílico, lâminas de ITO, lâminas de vidro recoberto com 70 % de ouro e lâminas de silício) foram utilizados quatro béqueres de 5 mL que continham as soluções de PAH e FtTsM como polieletrólitos catiônicos e aniônicos, respectivamente, e as soluções de limpeza (HCl, pH 2,5), de acordo com a figura 2.3.

Para deposição das multicamadas de PAH/FtTsM, os diferentes substratos foram imersos, alternadamente, dentro das soluções de PAH e FtTsM por 5 min. (figura 2.3), seguindo procedimento de Decher [7-10]. Depois da deposição de cada camada, o substrato foi imerso em solução HCl (pH = 2,5) e depois foi seco com

um baixo fluxo de N_2 [5,6]. Ao final deste processo tem-se a formação de uma bicamada (figura 2.3), sendo que a “n” repetição cíclica deste processo promove a formação de número de bicamadas desejadas.

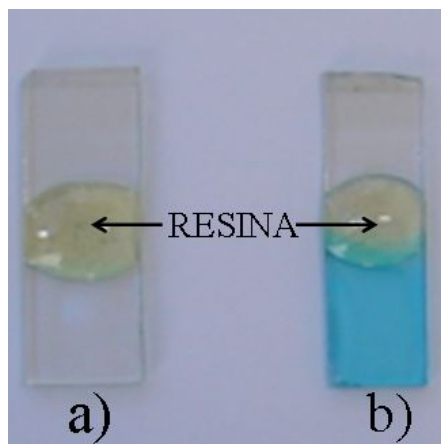


FIGURA 2.2. Substratos de ITO com: a) Resina epóxi - colocada na parte condutora e b) Filme LbL imobilizado.

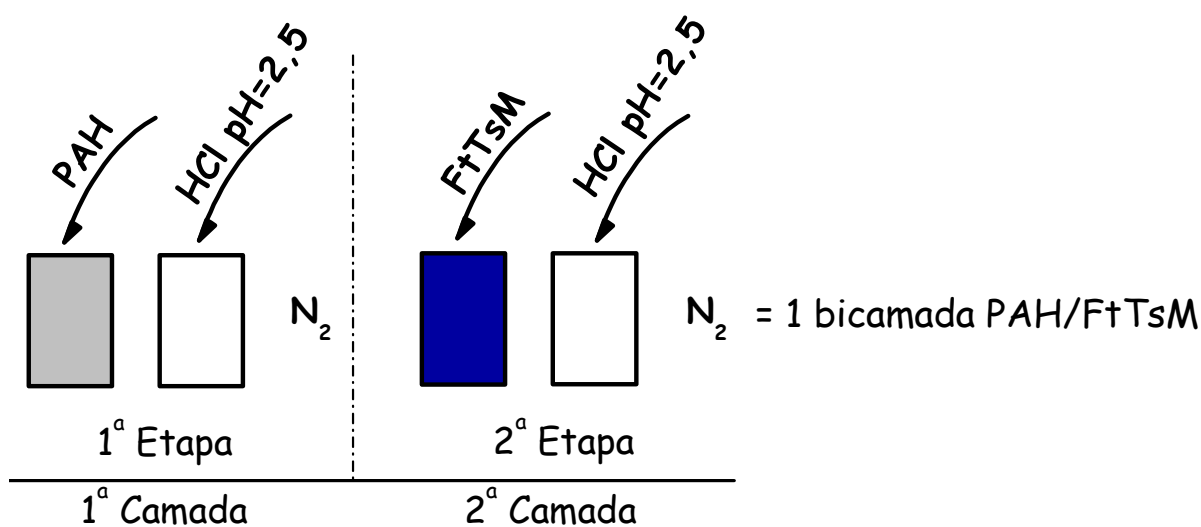


FIGURA 2.3. Ilustração esquemática de fabricação de uma bicamada.

Os filmes LbL construídos sobre lâminas de vidro hidrofílico, vidro recoberto com 70 % de ouro e de silício foram utilizados em análises espectroscópicas e os construídos sobre ITO utilizados em análises eletroquímicas. Nanopartículas de ouro (NpsAu) imobilizadas em matriz polimérica de PAH, formando PAH-Au, foram

empregadas como polieletrólito catiônico para construção dos filmes LbL PAH-Au/FtTsNi.

2.3.4 Síntese das Nanopartículas de Ouro

As nanopartículas de ouro foram sintetizadas utilizando a seguinte rota: gotejou-se 1,0 mL de solução aquosa de NaBH_4 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ na solução metálica contendo 1,0 mL de PAH $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e 1,0 mL de HAuCl_4 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, sob forte agitação. O polímero PAH serviu como agente estabilizante [11]. A razão estequiométrica entre NaBH_4 e HAuCl_4 foi mantida em 10:1 visando assegurar a total redução de íons Au^{+3} para Au^0 . Após 30 min de reação as nanopartículas de ouro (NpsAu) presentes em solução aquosa apresentaram uma coloração avermelhada e permaneceram estáveis durante três meses. Com intuito de confirmar a formação das AuNps foi feita uma análise espectroscópica na região do UV-Vis. Observou-se a presença da banda em 540 nm, característica das espécies formadas [11,12].

2.3.5 Adsorção de FtTsNi sobre Substrato de ITO (ITO-FtTsNi).

A adsorção da FtTsNi sobre ITO foi realizada através do seguinte procedimento: uma solução $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de FtTsNi (pH = 1,0 HCl), foi colocada na cela eletroquímica contendo os eletrodos referência e auxiliar juntamente com o eletrodo de ITO descoberto ($A = 0,35 \text{ cm}^2$), em seguida um fluxo de gás N_2 foi adicionado a cela eletroquímica durante 10 min, depois foi interrompido. Através da técnica Voltametria Cíclica, ciclou-se na faixa de potencial entre 0.0 a 0.9 V (20 ciclos) para que houvesse então a adsorção das espécies FtTsNi sobre a lâmina de ITO [6,11,12]. Em seguida, registraram-se os voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura.

2.3.6 Análise Eletroquímica através da Técnica Voltametria Cíclica.

As análises voltamétricas foram realizadas através de um potenciostato da Autolab, usando como técnica a Voltametria Cíclica. A faixa de potencial estudada permaneceu entre 0 a 0,9 V. A cela eletroquímica foi composta por: um ECS como eletrodo de referência, um fio de platina ($A = 0,65 \text{ cm}^2$) como CE e uma lâmina de ITO ($A = 0,35 \text{ cm}^2$) recoberta com filme LbL como ET (figura 2.4). As lâminas de ITO usadas como ET foram recobertas por 1, 3, 5, 10, 15 e 20 bicamadas de PAH/FtTsNi,

PAH-Au/FtTsNi e PAH/FtTsFe. O eletrodo ITO-FtTsNi também foi utilizado como ET, através da adsorção de NiTsPc sobre substrato de ITO (subitem 2.2.4).

Antes das medidas eletroquímicas, as soluções eletrolíticas (HCl, pH = 1,0) foram desionizadas através da passagem de fluxo de N₂ durante 10 minutos, à temperatura ambiente (~25 °C). Os voltamogramas cíclicos (VCs) foram feitos imediatamente após a imersão dos eletrodos dentro da cela contendo uma solução de HCl (pH = 1,0) como eletrólito suporte. Este eletrólito também foi utilizado para controle da concentração hidrogeniônica e força iônica do meio [4-6].

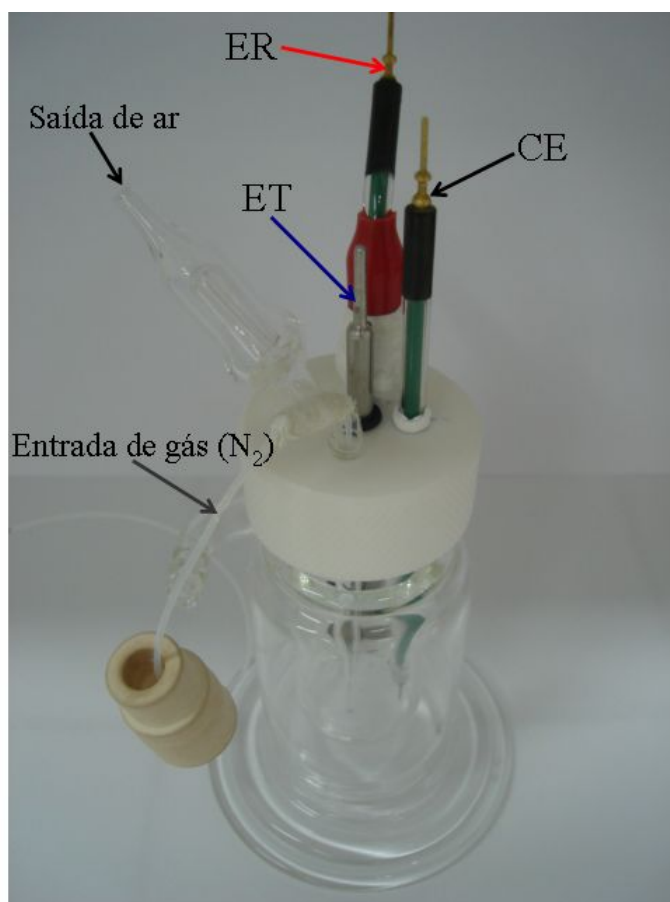


FIGURA 2.4. Figura ilustrativa da montagem da cela eletroquímica.

2.3.7 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.

As análises espectroscópicas na região do infravermelho foram feitas no Instituto de Física de São Carlos (IFSC - USP) utilizando um Espectrômetro Nicolet

470 Nexus, com fluxo de N₂ sobre o analito, usando como amostras: filmes “casting” de PAH, PAH-Au, FtTsNi e filmes LbL PAH/FtTsNi e PAH-Au/FtTsNi.

Os filmes “casting” de PAH, PAH-Au e FtTsNi foram feitos a partir do gotejamento (5 gotas) das referidas soluções a 0,5 g L⁻¹ sobre lâminas de vidro recoberto por 70 % de ouro, em seguida os substratos contendo os filmes foram secos em estufa [2-4]. Os filmes LbL foram construídos sobre lâminas de silício e vidro recoberto com ouro. Os filmes automontados sobre os substratos de vidro com ouro foram analisados por modo de reflexão, já os filmes construídos sobre lâminas de silício por modo de transmissão.

2.3.8 Espectroscopia Eletrônica na Região do Vis.

O crescimento das multicamadas de PAH/FtTsM e PAH-Au/FtTsNi foi acompanhado pelos espectros de absorção na região do UV-vis utilizando espectrofotômetros Hitachi U-3000 e Hitachi U-2001 (IFSC, USP) [2-6]. Os seguintes parâmetros foram mantidos nos espectrofotômetros: velocidade de varredura de 300 nm min⁻¹, lâmpadas de deutério e de tungstênio, faixa de varredura de 800 a 300 nm com abertura de fenda de 2 nm e mudança de lâmpada em 340 nm.

2.3.9 Determinação dos Parâmetros Eletroquímicos.

Os parâmetros eletroquímicos podem ser determinados através de vários métodos, entre eles podemos citar a Voltametria Cíclica (VC) e a Voltametria de Pulso Diferencial (VPD), por meio de leituras diretas das curvas de corrente (*I*) versus potencial (*E*), observando assim as linhas de base anódica e catódica definida [127].

Para entender a determinação dos parâmetros eletroquímicos, veja a figura 2.5.

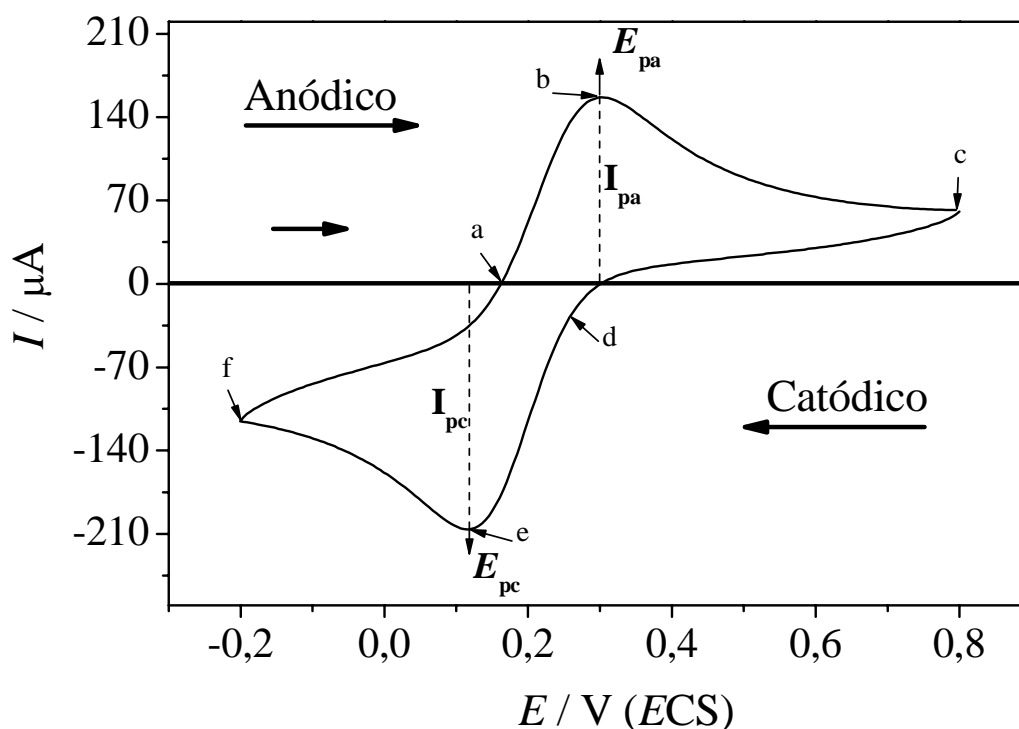


FIGURA 2.5. Voltamograma cíclico do composto $K_3[Fe(CN)_6]$ a $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito: KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Contra eletrodo, platina ($0,65 \text{ cm}^2$).

O voltamograma ilustrado na figura 2.5 foi realizado no sentido anódico, ou seja, no sentido do aumento do potencial aplicado ao sistema. Através deste voltamograma, observa-se inicialmente a oxidação da espécie $Fe(II)$ a $Fe(III)$ devido a aplicação de um potencial positivo (passo de *a* até *c*), representando o sentido da varredura anódica. Em seguida, a espécie $Fe(III)$ é reduzida a $Fe(II)$ através da aplicação de um potencial negativo (passo *c* a *f*), representando assim o sentido da varredura catódica. Os critérios que sugerem a reversibilidade do processo Fe^{II}/Fe^{III} podem ser calculados a partir deste voltamograma [128,129].

Foram determinadas as correntes de picos anódicos (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) através das extrapolações das respectivas linhas de base até a interseção das alturas máximas das correntes e os potenciais de picos anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) através das projeções verticais dos máximos de corrente sobre os eixos dos potenciais.

Os valores dos potenciais de meia onda foram obtidos pela média aritmética dos potenciais de picos anódico e catódico (equação 1) [129,130].

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \text{ (equação 1)}$$

A reversibilidade dos processos redox observados nos sistemas nanoestruturados é sugerida através dos seguintes critérios [128-130]:

a) A diferença entre os potenciais de pico (E_p) de ser próximo a 60 mV para processos envolvendo 1 elétron;

b) É necessário haver independência dos potenciais de pico com a velocidade de varredura ($I_p.v$).

c) O Valor da razão I_{pa}/I_{pc} deve ser próximo à unidade.

Neste trabalho, o número de elétrons foi estimado apenas através da técnica VC, mas outra forma seria através da técnica VPD empregando a equação 2:

$$W_{1/2} = \frac{90 \text{ mV}}{ne^-} \text{ (equação 2)}$$

Através de varreduras independentes, são obtidos os valores dos potenciais característicos dos processos anódico e catódico em VPD. [128-130].

2.4 REFERÊNCIAS

1. KERN, W. Purifying Si and SiO₂ surfaces with hydrogen peroxide. **Semicond. Int.**, v. april, p. 94-99, 1984.
2. ZUCOLOTTO, V. **Compósitos poliméricos nanoestruturados de azocorantes, ftalocianinas e polímeros luminescentes**. 2003, 111 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2003.
3. CRESPILO, F. N. **Membranas eletroativas nanoestruturadas: Estudo de transporte de carga e imobilização enzimática**. 2007, 110 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.
4. SIQUEIRA JR., J. R.; GASPAROTTO, L. H. S.; CRESPILO, F. N.; CARVALHO, A. F. J.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA JR., O. N. Physicochemical properties and sensing ability of metallophthalocyanines/chitosan nanocomposites. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 22690-22694, 2006.
5. ALENCAR, W.S.; CRESPILO, F. N.; SANTOS, M. R. M. C.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA JR., O. N.; SILVA, W.C. Influence of film architecture on the charge-transfer reactions of metallophthalocyanine Layer-by-Layer films. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p.12817-12821, 2007.
6. CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTO, V.; BRETT, C. M. A.; OLIVEIRA JR., N. O.; NART, F. C. 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.
7. DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. **Science**, v.277, p.1232-1237, 1997.
8. DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process 3 consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. **Thin Solid Films**, v.210/211, p. 831-835, 1992.
9. LVOV, Y.; HAAS, H.; DECHER, G.; MÖHWALD, H. Assembly of polyelectrolyte molecular films onto plasma-treated glass. **J. Phys. Chem.**, v.97, p. 12835-12841, 1993.
10. LVOV, Y.; DECHER, G.; MÖHWALD, H. Assembly, structural characterization, and thermal-behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine). **Langmuir**, v.9, p. 481-486, 1993.
11. CRESPILO, F. N.; BORGES, T. F. C. C.; ZUCOLOTTO, V.; LEITE, E. R.; NART, F. C.; OLIVEIRA JR., O. N.; BRETT, C. M. A. A strategy for enzyme immobilization on layer-by-layer dendrimer-gold nanoparticle electrocatalytic

membrane incorporating redox mediator. **Electrochem. Commun.**, v. 8, p. 1665-1670, 2006.

12. CASTAÑEDA, M. T.; ALEGRET, S.; MERKOÇI, A. Electrochemical sensing of DNA using gold nanoparticles. **Electroanalysis**, v. 19, p. 743-753, 2007.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

“As palavras dos sábios, ouvidas em silêncio, valem muito mais do que os gritos de quem governa entre tolos.”

Eclesiastes 9: 17

3.1 Caracterização Espectroscópica

3.1.1 Região do Visível

A formação de novas nanoarquiteturas supramoleculares através da técnica LbL utilizando o polímero PAH, NpsAu immobilizadas na matriz polimérica PAH (PAH-Au) e os complexos metálicos (FtTsNi e FtTsFe) foi monitorada através da espectroscopia eletrônica na região do Vis. A figura 3.1 mostra, respectivamente, o crescimento das multicamadas dos sistemas PAH/FtTsNi, PAH/FtTsFe e PAH-Au/FtTsNi.

Através da figura 3.1 pode-se perceber a formação das bandas oriundas das transições eletrônicas das metalofalocianinas com:

- Bandas Q (região de 600 a 700 nm) com máximos de absorção em 627 (FtTsNi, fig. 3;1a) e 645 nm (FtTsFe, fig. 3.1b). Normalmente a banda Q em ftalocianinas metálicas apresenta-se desdobrada com a formação de espécies diméricas e monoméricas, nas regiões de menor e maior energia, respectivamente. [1,2];

- Bandas Soret (na região de 300 a 350 nm) com máximos de absorção em 335 (FtTsNi, fig. 3.1a) e 333 nm (FtTsFe,fig. 3.1b) [1,2].

Como já citado anteriormente, o polímero PAH não apresenta transições eletrônicas na região estudada [3,4]. A presença das nanopartículas de ouro immobilizadas na matriz polimérica de PAH não influenciou no deslocamento dos máximos de absorção da FtTsNi no sistema PAH-Au/FtTsNi. Assim os espectros eletrônicos para PAH-Au/FtTsNi e PAH/FtTsNi assemelham-se, porém, como será visto mais à frente, as reatividades eletroquímicas destes sistemas são diferentes [5]

Os crescimentos das arquiteturas supramoleculares foram acompanhados através do aumento dos máximos das absorções da banda Q com o aumento do número de bicamadas (*plots* da absorbância da banda Q versus número de bicamadas). Pode-se observar através dos “insets” (figura 3.1) dos sistemas estudados que os crescimentos das multicamadas foram lineares e uniformes, com uma mesma quantidade de material sendo adsorvida em cada etapa de deposição [3-5]. Similar resultados foram observados para os sistemas Chitosana/FtTsM (M = Ni, Fe e Cu) [5] e PAMAM/FtTsM (M = Fe e Ni) [6] (observe tabela 3.1).

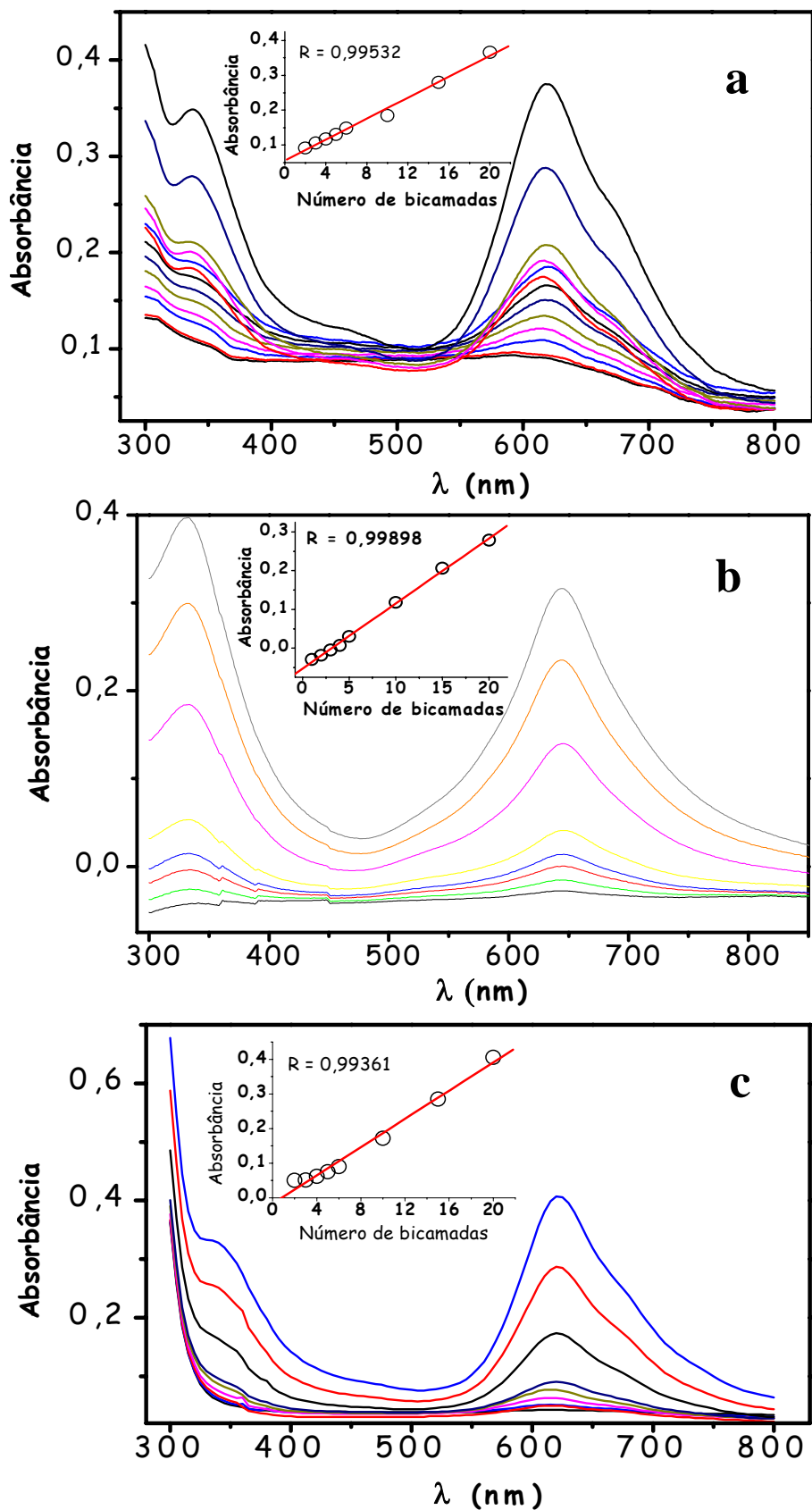


FIGURA 3.1. Crescimento das arquiteturas supramoleculares para os filmes LbL: (a) PAH/FtTsNi, (b) PAH/FtTsFe e (c) PAH-AuNps/FtTsNi na região do Vis. Nos “inset”: absorbância da banda Q versus número de bicamadas.

TABELA 3.1. Máximos de absorção de FtTsM em solução e imobilizada em filmes automontados LbL.

SISTEMA	Máximos de Absorção na Região do Vis (nm)		
	Banda Soret	Banda Q	
		Dímero	Monômero
PAH/FtTsNi [4]	335	627	670
PAH/FtTsFe [4]	333	645	670
PAH-Au/FtTsNi ^a	345	625	675
Quitosana/FtTsNi [5]	-	615	670
Quitosana/FtTsFe [5]	-	645	680
Quitosana/FtTsCu [5]	-	617	690
Pamam ^b /FtTsNi [6]	-	615	660
Pamam-Pt/FtTsNi [6]	-	615	660
FtTsNi(II) [6]	335	625	660
FtTsFe(II) ^a	330	640	679

* a = Este trabalho, b = dendrímero de poliamidoamina (Geração 4).

A deposição das multicamadas PAH (ou PAH-Au) e FtTsM para formação dos sistemas de interesse só é possível devido a forte interação eletrostática, que ocorre em nível molecular, entre os grupos $-NH_3^+$ e $-SO_3^-$ [4]. Segundo Lvov [7], a energia envolvida na formação de filmes opostamente carregados é baixa, proporcional a KT , onde K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura, porém esta energia é suficiente para manter os difratogramas de raios X dos filmes automontados utilizando PAH e PVS (poli-(vinil)-sulfato de sódio) inalterados mesmo após aquecimento acima de 150 °C.

Outro fenômeno observado em filmes automontados LbL é a supercompensação das cargas [8]. Na formação dos filmes PAH/FtTsM, quando o substrato é imerso na solução policatiônica (PAH) ocorre a fixação das cadeias poliméricas no substrato, acompanhada pela neutralização da carga no substrato. Entretanto, se apenas a neutralização ocorresse não seria possível imobilizar a segunda camada proveniente do polieletrólito aniônico (FtTsM), devido a falta de cargas na superfície da monocamada formada. O que de fato ocorre neste sistema é a inversão do sinal da carga líquida inicial do substrato - supercompensação das cargas [8].

3.1.2 Região do Infravermelho

Com o objetivo de identificar as ligações químicas e interações entre os sítios da ftalocianina de níquel e o PAH em nível supramolecular foram realizadas análises espectroscópicas na região do infravermelho.

Os principais picos de absorção do PAH, PAH-Au e FtTsNi são destacados na tabela 3.2, abaixo.

TABELA 3.2. Atribuições dos principais picos de estiramentos e de deformações do PAH, PAH-Au e FtTsNi.

Espécie	Picos (cm^{-1})
PAH	$\nu(\text{N-H})$ em 3452m, $\nu(\text{C-H})$ em 2967s, $\delta(\text{N-H})$ em 1605w, $\nu(\text{CH}_2)$ em 1400w.
PAH-Au	$\nu(\text{N-H})$ em 3399m, $\nu(\text{C-H})$ em 2957s, $\delta(\text{N-H})$ em 1609w, $\nu(\text{CH}_2)$ em 1402w.
FtTsNi	$\delta(\text{grupos alquilas})$ em 2868w, $\nu(\text{grupos pirrol})$ em 2777s, $\nu(\text{grupos isoindole})$ em 1712s, $\delta(\text{C-C})$ do anel em 1405m [9], $\nu_{\text{asim.}}(\text{S=O})$ em 1330w, $\nu_{\text{sim.}}(\text{S=O})$ em 1186w [9], $\nu_{\text{sim.}}(\text{S-O})$ em 1033m, $\nu(\text{Ni-Ft})$ em 936w.

* ν = estiramento, δ = deformação, s = forte, m = médio, w = fraco, sim = simétrico, assim = assimétrico.

Os espectros de FTIR para o polímero PAH, complexo FtTsNi e filme LbL PAH/FtTsNi são ilustrados na figura 3.2.

Observou-se que o pico em 1186 cm^{-1} do espectro vibracional da espécie FtTsNi (espectro B, intensidade fraca) é dividido em dois novos picos no espectro do filme LbL (espectro C, 1185 e 1220 cm^{-1} , de intensidades fortes), além do pico em 1033 cm^{-1} (espectro B, FtTsNi) ser deslocado para região de baixa energia no espectro do filme LbL (espectro C). Estas mudanças vibracionais sugerem a formação da ponte salina devido a forte interação entre os grupamentos $\text{NH}_3^+ \dots \text{SO}_3^-$ do polímero (PAH) e complexo (FtTsNi), respectivamente [4,6,10]. Similar efeito foi observado nos sistemas supramoleculares Quitosana/FtTsM [5] e Pamam/FtTsM [6], onde M representa Ni e Fe nos sistemas.

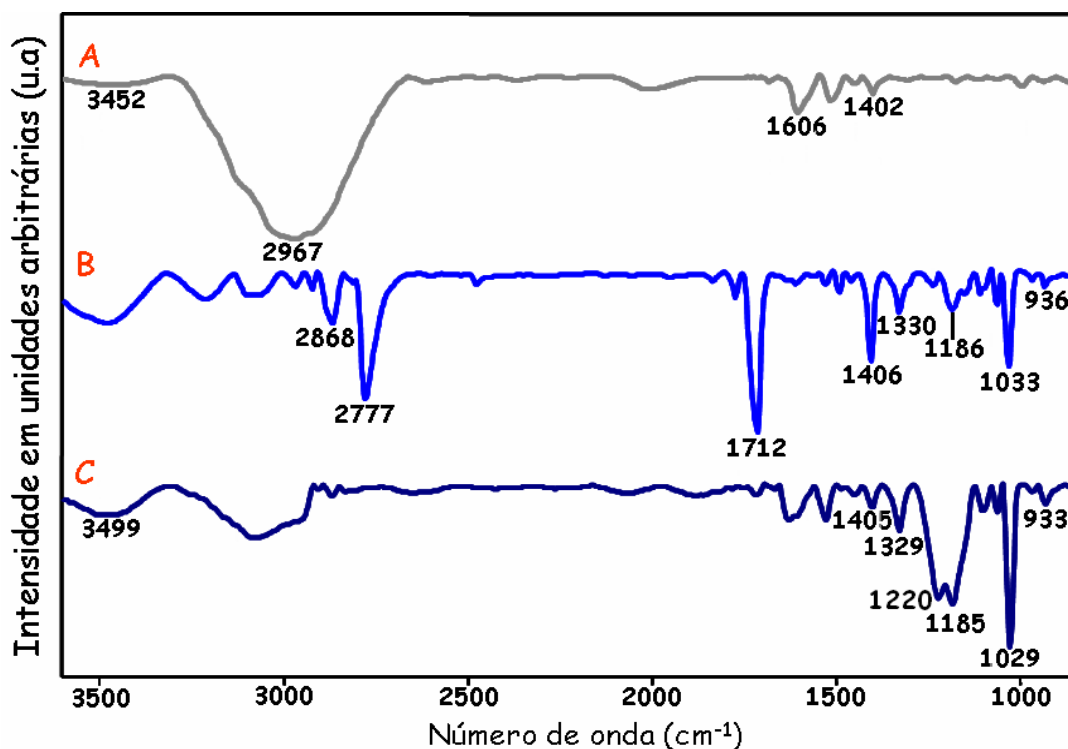


FIGURA 3.2. Espectro de FTIR para filmes cast: (A) PAH, (B) FtTsNi e (C) filme LbL (PAH/FtTsNi)₂₀.

Observou-se que os estiramentos C-H provenientes dos grupos isoindole e pirrol (figura 3.2, espectro B) em 1712 e 2777 cm^{-1} , respectivamente, praticamente desaparecem, provavelmente pela intercalação entre o PAH e a ftalocianina tetrasulfonada de níquel no filme, uma vez que estes picos não foram observados no espectro do filme LbL (espectro C da figura 3.2) [4,6,10]. A literatura sugere [11-15] que os picos em 1712 e 2777 cm^{-1} são decorrentes do efeito intermolecular fônons que é comumente observado em agregados de FtTsM no estado sólido [11-15].

O acoplamento eletrônico intramolecular de anéis adjacentes da ftalocianina causam a formação do efeito fônons devido à formação de agregados intermolecular das metaloftalocianinas [11-13]. Este efeito mostra relevância na compreensão de propriedades do estado sólido como condução térmica, condutividade elétrica e propagação do som [11-13].

Oza e colaboradores [14] também evidenciaram o efeito intermolecular fônons nos espectros vibracionais de complexos FtPb-I₂ relatados com bandas de dipolos de ligantes ftalocianinas e espécies de iodos polarizadas. De acordo com Davis

[15] o mecanismo através do efeito fônon é responsável pela condutividade observada em semicondutores e em supercondutores.

Através da figura 3.3 verificou-se pouca influência das nanopartículas de ouro nos espectros vibracionais de PAH-Au e PAH-Au/FtTsNi comparativamente ao espectros PAH e PAH/FtTsNi.

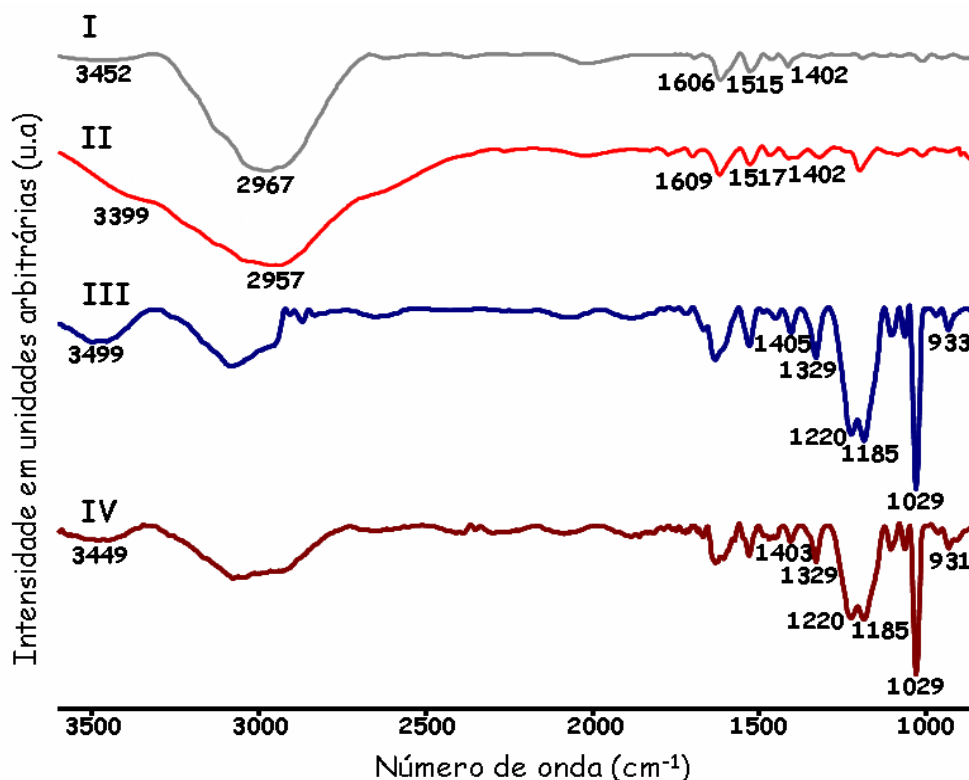


FIGURA 3.3. Espectros de FTIR para (I) polímero PAH, (II) polímero com nanopartículas de ouro - PAH-Au, (III) filme LbL (PAH/FtTsNi)₂₀ e (IV) filme LbL (PAH-Au/FtTsNi)₂₀.

3.2 Estudo Eletroquímico

3.2.1 Deposição das Multicamadas PAH/FtTsM

Um ponto chave para fabricação de filmes LbL é a interpretação dos parâmetros termodinâmicos, como pK_a . Para metalofteralocianinas, em particular, a capacidade de retrodoação entre o centro metálico e o ligante macrocíclico pode ser estimado pelas análises dos valores de pK_a dos ligantes livres e dos compostos de coordenação. [16-18].

Lever [11] reportou que o pK_a dos grupos sulfônicos no ligante FtTs é próximo do ácido benzeno sulfônico ($\sim 0,7$). Os valores dos pK_a dos complexos formados pelos íons Ni^{2+} e Fe^{2+} devem aumentar quando comparado com o valor de pK_a do ligante livre, devido a pequena capacidade de retrodoação entre o centro metálico e o ligante FtTs [12,13,16-18]. Para os complexos FtTsNi e FtTsFe usados neste trabalho, espera-se que os quatro grupos sulfônicos estejam ionizados, uma vez que as soluções utilizadas na preparação dos polieletrólitos têm pH igual a 2,5, ou seja uma unidade acima do valor de pK_a do ligante livre [4,5,10,19,20]. Nessas condições assegura-se que todos os grupos SO_3^- , das metalofteralocianinas, estejam livres para interagir com os grupos NH_3^+ do PAH com formação da ponte salina (figura 3.4) [4,5,10,20].

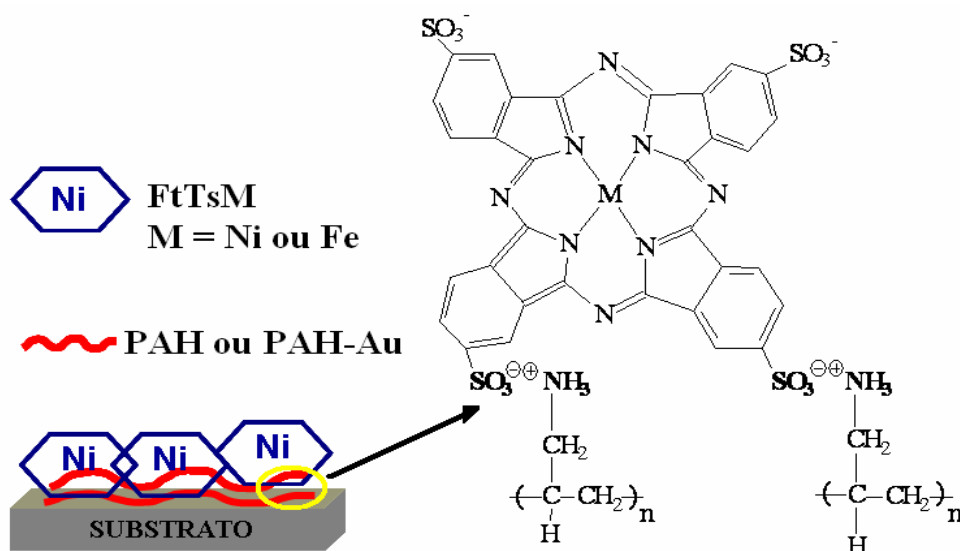


FIGURA 3.4. Esquema ilustrativo da formação de uma bicamada. Em detalhe: a ponte salina formada entre as moléculas PAH e FtTsM, em nível supramolecular.

As cargas negativas dos grupamentos $-\text{SO}_3^-$ e aumento da força iônica (μ) sugerem uma diminuição de agregados inter ou intramolecular [12,13,21]. Estes fatores devem ser otimizados para que se possa utilizar as espécies FtTsM com eficiência na formação de nanoestruturas LbL. Essas expectativas foram confirmadas através do acompanhamento dos voltamogramas cíclicos dos filmes PAH/FtTsNi e PAH/FtTsFe utilizando a eletroquímica (figura 3.5.).

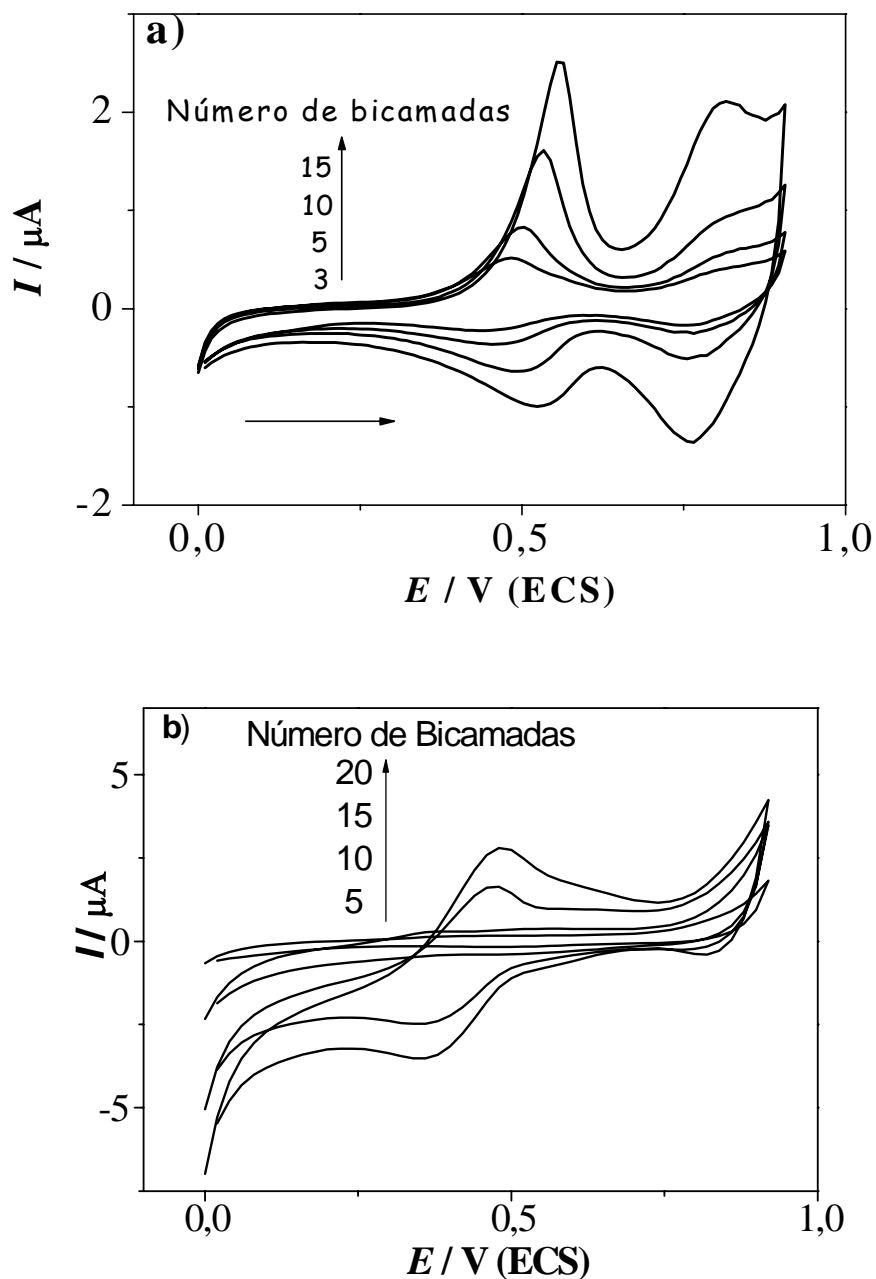


FIGURA 3.5. Voltamogramas cíclicos para os filme LbL (a) PAH/FtTsNi e (b) PAH/FtTsFe, variando o número de bicamadas de 5, 10, 15 e 20. Eletrólito: solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura.

O crescimento das multicamadas PAH/FtTsM foi monitorado através do aumento da corrente anódica em função do aumento do número de bicamadas utilizando a técnica de voltametria cíclica (figura 3.5). Observou-se que as correntes faradaicas nos VCs dos referidos sistemas crescem quando novas multicamadas são depositadas, sugerindo um aumento dos sítios redox da FtTsM ao longo da estrutura supramolecular [4,5,20].

O filme PAH/FtTsNi apresentou dois processos eletroquímicos reversíveis com valores de $E_{1/2}$ em 0,54 e 0,80 V atribuídos ao anel da ftalocianina ($[FtTs]^{6-}/[FtTs]^{5-}$) e ao par redox Ni^{2+}/Ni^{3+} , respectivamente (figura 3.5a). Entretanto apenas um processo redox foi observado para o filme PAH/FtTsFe com $E_{1/2}$ em 0,48 V (figura 3.5b) atribuído ao par ($[FtTs]^{6-}/[FtTs]^{5-}$) [4,5,10,13]. Os valores de $E_{1/2}$ para os sistemas PAH/FtTsNi e PAH/FtTsFe são consistentes com os processos redox reportados para sistemas similares (tabela 3.3).

TABELA 3.3. Dados eletroquímicos para filmes LbL contendo ftalocianinas de ferro e níquel.

Filme LbL	Processo centrado anel	Processo centrado no metal M(II)/M(III), V vs ECS	Eletrólito	Ref..
PAH/FtTsFe	-	0,94	Acetonitrila ^a	[19]
DAR/FtTsFe	-	0,04 ^b	Fosfato ^c	[10]
Chit/FtTsNi	-	0,80	HCl ^d	[5]
Chit/FtTsFe	-	0,78	HCl ^d	[5]
PAH/FtTsFe	0,48	-	HCl	*
PAH/FtTsNi	0,54	0,80	HCl	*

FtTs = ftalocianina tetrasulfonada, Chit = quitosana, PDDA = cloreto de polidimetildialilamonium, DAR = resina diazo. ^a 0,1 mol.L⁻¹ LiClO₄ em acetonitrila. ^b Eletrodo de carbono vítreo modificado. ^c 0,1 mol L⁻¹ Tampão fosfato (pH 6,86). ^d pH = 3,0.
* Dados obtidos neste trabalho.

De acordo com as correntes anódica e catódica reportadas na figura 3.5, o filme PAH/FtTsNi apresentou uma deposição mais eficiente quando comparado ao filme PAH/FtTsFe. Resultados similares foram reportados no sistema quitosana/FtTsM (M = Ni ou Fe), cuja adsorção das multicamadas quitosana/FtTsNi foi mais eficiente [5,20]. Este fato pode ser justificado devido a organização do PAH e da FtTsNi dentro de uma estrutura inorgânica, provavelmente permitindo um melhor

empacotamento das camadas individualmente [4,5,10,19,20]. Nos citados sistemas, as interações moleculares entre o PAH (ou quitosana) e a metaloftalocianina podem ocorrer através do centro metálico, ligação de hidrogênio, interações eletrostáticas, ou ligação π - π , permitindo a formação de estrutura supramolecular [22-24].

A determinação do sítio inicial para oxidação em porfirinas de níquel II e ferro II (e derivados) ainda é alvo de controvérsias [25]. Por exemplo, Wolberg e Manassen [26] propuseram que a oxidação em complexos [TPPM(II)], com M = Fe ou Ni e TPP = tetrafenilporfirina, ocorre inicialmente no centro metálico, com subsequente oxidação do ligante TPP. Em contraste, Kadish e colaboradores [25] observaram duas oxidações reversíveis, para um elétron em metaloporfirinas neutras com dois mecanismos distintos: (1) formação radicalar π da porfirina M(II) acompanhado pelo surgimento de espécies M(III); (2) Formação de complexos porfirínicos M(III) acompanhado da formação do cátion radical π [25].

Como o PAH não é eletroativo, os processos eletroquímicos apresentados para os filmes LbL PAH/FtTsM são das espécies metaloftalocianinas. [5,10,20]. O perfil eletroquímico dos filmes LbL PAH/FtTsNi e PAH/FtTsFe é diferente de eletrodos modificados FtM. [27,28].

De acordo com Nyokong e Vilakazi [27] e Oni e Niokong, [28] para eletrodos modificados-FtM em espécies FtMn, FtFe, e FtCo esperam-se reações redox nos centros metálicos, em contrapartida, em espécies ZnPc, NiPc e CuPc esperam-se reações de oxidação e redução no anel porfirínico. Além disso, compostos FtM com oxidação baseada no metal apresentam reações com potenciais mais positivos quando comparado aos complexos FtM que apresentam reações centradas no anel do macrocíclico [27,28].

3.2.2 Influência Cinética no Transporte de Carga em Filmes LbL

Uma característica importante das técnicas de formação de filmes LbL pode ser a habilidade para produzir estruturas supramoleculares cujas propriedades podem se diferenciar totalmente das propriedades dos componentes de origem [5,10,19].

Para verificar a reversibilidade dos processos eletroquímicos para os filmes LbL foi explorado os conceitos de reversibilidade eletroquímica [29].

Uma análise mais minuciosa da figura 3.6, mostra que o primeiro processo eletroquímico do filme (PAH/FtTsNi)₁₅ apresenta uma corrente anódica que deslocando-se para potenciais mais positivos com o aumento da velocidade de varredura, indicando uma irreversibilidade. Entretanto, o segundo processo eletroquímico apresenta uma típica reação de rápida transferência de carga, pois a componente I_{pa2} mantém-se totalmente reversível em altas velocidades de varredura [20,30,31].

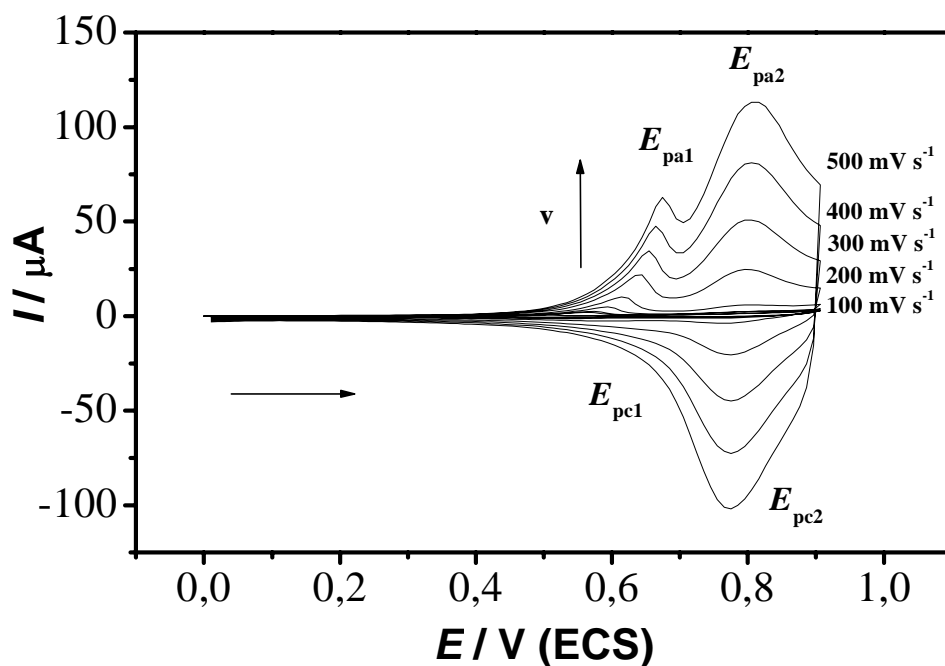


FIGURA 3.6. Voltamogramas cíclicos para um filme LbL (PAH/FtTsNi)₁₅ em diferentes velocidades de varredura: 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, e 500 mV s^{-1} . Eletrólito: solução de HCl 0,1 mol L^{-1} , $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Interessante que o processo do par redox atribuído ao $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ do filme LbL PAH/FtTsFe não aparece em velocidades de varredura até 500 mV s^{-1} (figura 3.7).

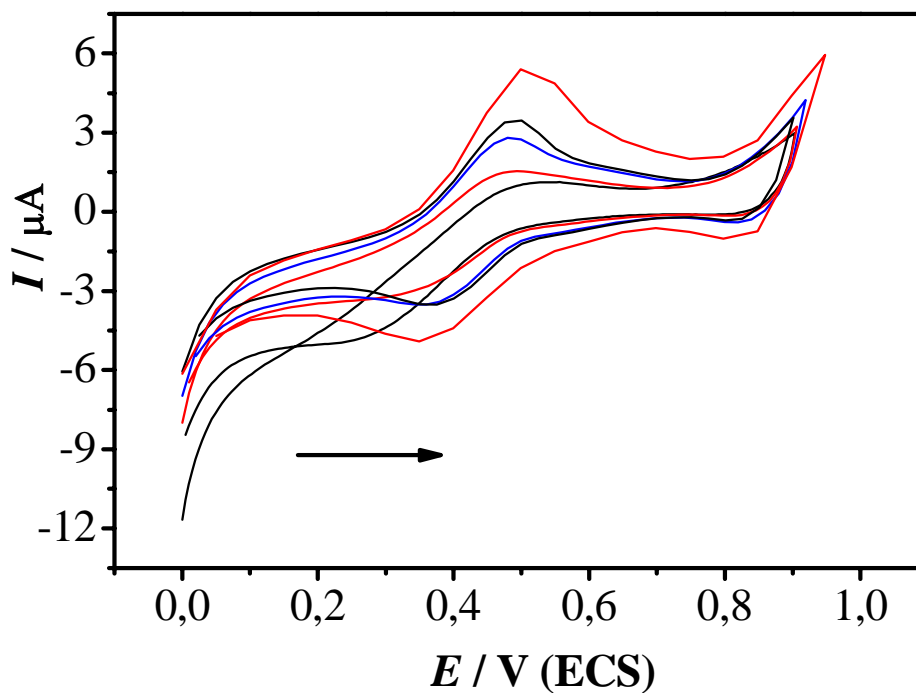


FIGURA 3.7. Voltamogramas cíclicos para um filme LbL PAH/FtTsFe de 15 bicamadas em velocidades de 50, 100, 200, 300 e 400 mV s^{-1} . Eletrólito: solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A resposta eletroquímica em faixas de potenciais entre 0 a 0,7 V e 0,7 a 1,0 V (figura 3.8), confirma que ambos os processos são independentes e altamente influenciados pela cinética do par $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ nas reações de transferência de carga com aumento das multicamadas [4].

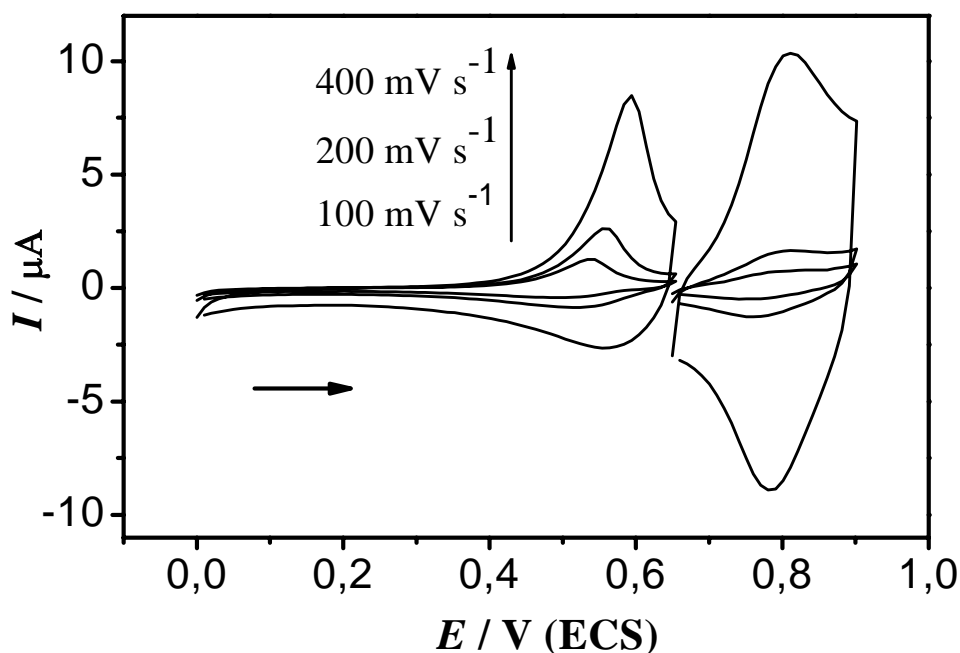


FIGURA 3.8. Voltamogramas cíclicos registrados em diferentes faixas de potenciais para o filme (PAH/FtFsNi)₁₅ com velocidades de varredura em 100, 200 e 400 mV s⁻¹. Eletrólito: solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, μ = 0,1 mol L⁻¹, T = 25 °C.

Através da figura 3.9, é possível observar que as correntes dos processos (I_{pa1} e I_{pa2}) para PAH/FtTsNi aumenta linearmente com a velocidade de varredura, indicando que a resposta eletroquímica é governada pelo mecanismo de transporte de carga e não pela difusão de cargas. Esta observação é confirmada através do aumento linear da velocidade de varredura a qual é observada para os dois processos, os quais estão intimamente relacionados com o processo de transferência de carga entre as espécies metaloftalocianinas [4,5,10]. Comportamento similar foi reportado por Lvov e colaboradores [30], quando filmes PDDA/FtTsCo(II)⁻ (PDDA = Cloreto de polidimetildialilamônio) apresentou uma limitação difusional para o transporte de carga.

Em adição, os eletrodos ITO-PAH/FtTsNi e ITO-PAH/FtTsFe apresentaram características similares com sistemas poliméricos redox, onde o transporte de carga dentro das multicamadas é esperado ocorrer via mecanismo “electron hopping” como observado na figura 3.10, em concordância com considerações de Laurent e Schlenoff [32].

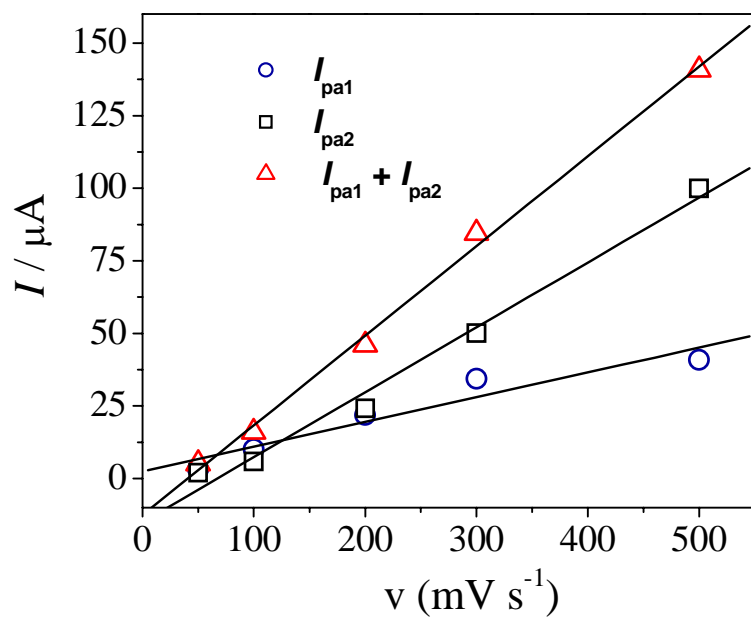


FIGURA 3.9. Correntes anódicas (I) em função da velocidade de varredura.

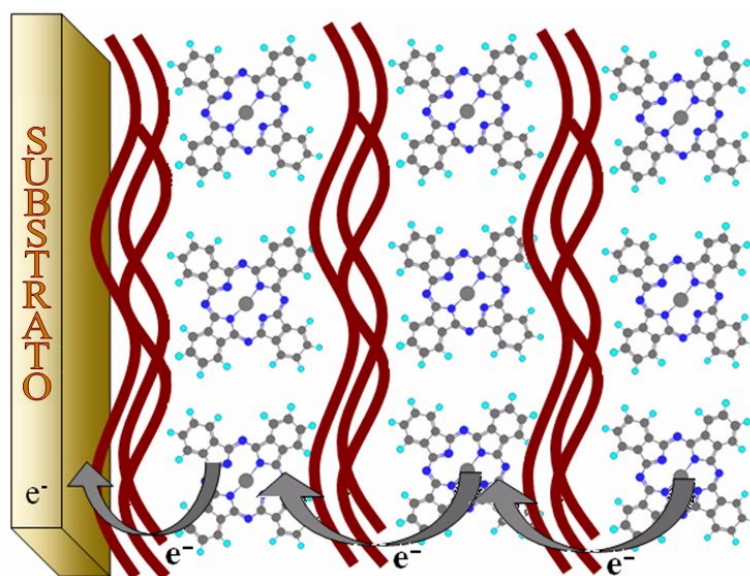


FIGURA 3.10. Esquema idealizado para eletrodos modificados: ITO-PAH/FtTsNi, ITO-PAH-Au/FtTsNi e ITO-PAH/FtTsFe. As reações redox ao longo das multicamadas acontecem segundo o mecanismo “electron hopping”.

Os filmes PAH/FtTsNi e PAH/FtTsFe exibiram alta estabilidade redox, como ilustrado na figura 3.11, onde um mesmo voltamograma cíclico foi obtido durante vários ciclos. Estes pontos para estruturas altamente organizadas com

ftalocianinas, são avaliadas para reações redox permitindo uma intensa reação carga-carga [4,5,10,31].

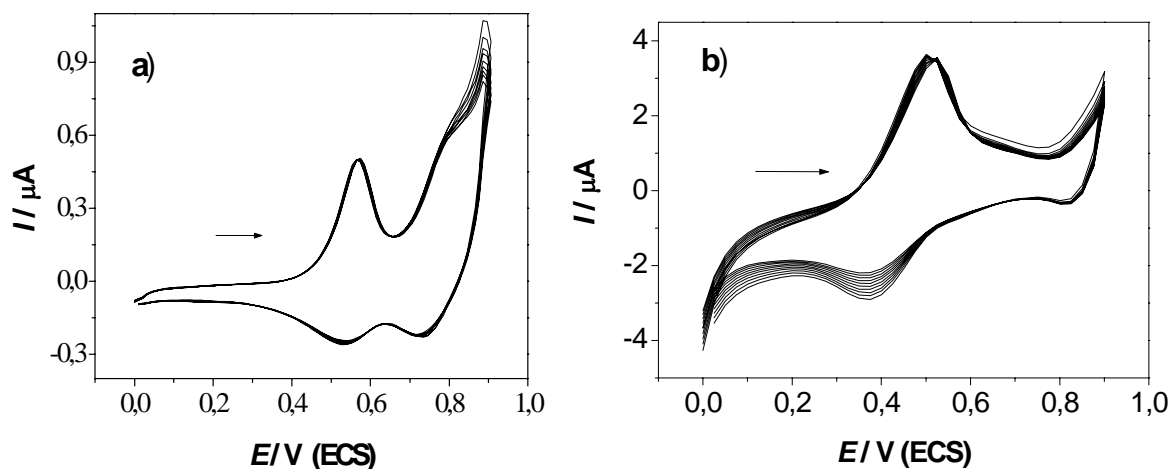
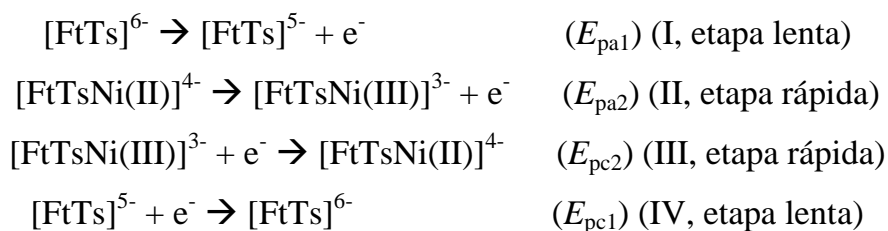


FIGURA 3.11. Voltamogramas cíclicos (20 ciclos) para (a) Filme LbL (PAH/FtTsNi)₅ e (b) Filme LbL (PAH/FtTsFe)₁₅ sobre eletrodo de ITO. Eletrólito: HCl (pH 1,0), $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Com base no comportamento eletroquímico exibido pelos filmes LbL PAH/FtTsNi, foi possível propor um mecanismo de transporte de carga dentro das multicamadas.

Mecanismo sugerido ao longo das multicamadas:



Foi assumido que o primeiro processo de oxidação ocorre na unidade da ftalocianina (E_{pa1}) com o segundo processo de oxidação ocorrendo no centro metálico Ni^{2+} (E_{pa2}). Além disso, ambos os processos são quimicamente independentes, como já relatados nos resultados de VC (figura 3.8). Devido ao aumento da velocidade de varredura, ocorre um decréscimo na corrente do pico do processo E_{pa1} em relação à corrente do pico em E_{pa2} . O segundo par redox envolve uma reação de alta transferência de carga. O segundo processo redox não foi observado para filmes

PAH/FtTsFe, onde o par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ deve ocorrer em potenciais mais altos do que para filme LbL PAH/FtTsNi [4,5,10].

Em ordem, para verificar a influência da arquitetura do filme mais especificadamente – a maneira de como as moléculas de Ft são imobilizadas no substrato – sobre as propriedades eletroquímicas do filme, foi preparado um eletrodo modificado de ITO/FtTsNi (com ausência do polieletrólito PAH).

Um substrato de ITO foi imerso em FtTsNi $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução eletrolítica ($0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$), e foi ciclado num potencial de 0 a 1,0 V. O crescimento do filme FtTsNi eletrodepositado não foi observado; entretanto, foi evidenciado a adsorção da FtTsNi sobre o substrato de ITO, consistentemente com os resultados de Trévin e colaboradores [33], onde filmes de porfirinas de níquel foram eletrodepositados em solução aquosa de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O eletrodo modificado ITO-FtTsNi foi usado como eletrodo de trabalho numa cela eletroquímica contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, onde os voltamogramas foram obtidos imediatamente. A adsorção do complexo FtTsNi sobre ITO evidenciou o surgimento de dois processos redox com valores de $E_{1/2}$ em 0,29 e 0,70 V (figura 3.12) atribuídos aos processos redox da unidades da Ft e íon níquel II, respectivamente.

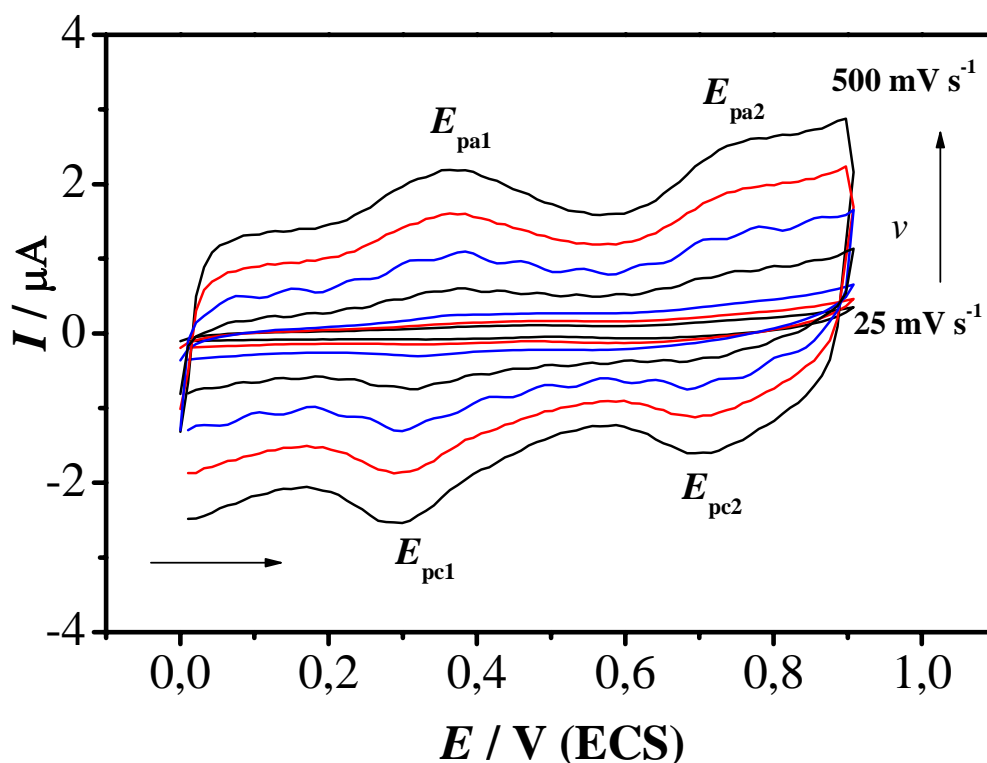


FIGURA 3.12. Voltamogramas cíclicos para um eletrodo ITO-FtTsNi, imerso em solução aquosa de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidades de varredura: 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s^{-1} .

Os processos redox do eletrodo ITO-FtTsNi (figura 3.12) são alterados para potenciais menos positivos em comparação com aqueles reportados para o filme LbL PAH/FtTsNi (figura 3.6), evidenciando uma menor estabilidade eletroquímica do primeiro sistema. Também, uma diferença no comportamento eletroquímico foi observado para o primeiro par redox (E_{pa1}) comparado com o (E_{pa1}) para os filmes LbL PAH/FtTsNi, sugerindo que a FtTsNi suporta um efeito supramolecular apenas quando encontra-se imobilizada pela técnica LbL [4,5,10,19]. Os perfis dos voltamogramas do eletrodo modificado ITO-FtTsNi são consistentes com espécies adsorvidas sobre a superfície do eletrodo [34]. Notavelmente, a corrente do pico para o segundo processo redox do ITO-FtTsNi comparativamente ao observado no filme LbL PAH/FtTsNi não suporta um efeito cinético em altas velocidades de varredura.

O crescimento das multicamadas para o sistema PAH-Au/FtTsNi também foi verificado pela voltametria cíclica, onde as respostas eletroquímicas foram registradas após a deposição de 3, 5, 10 e 15 bicamadas (figura 3.13).

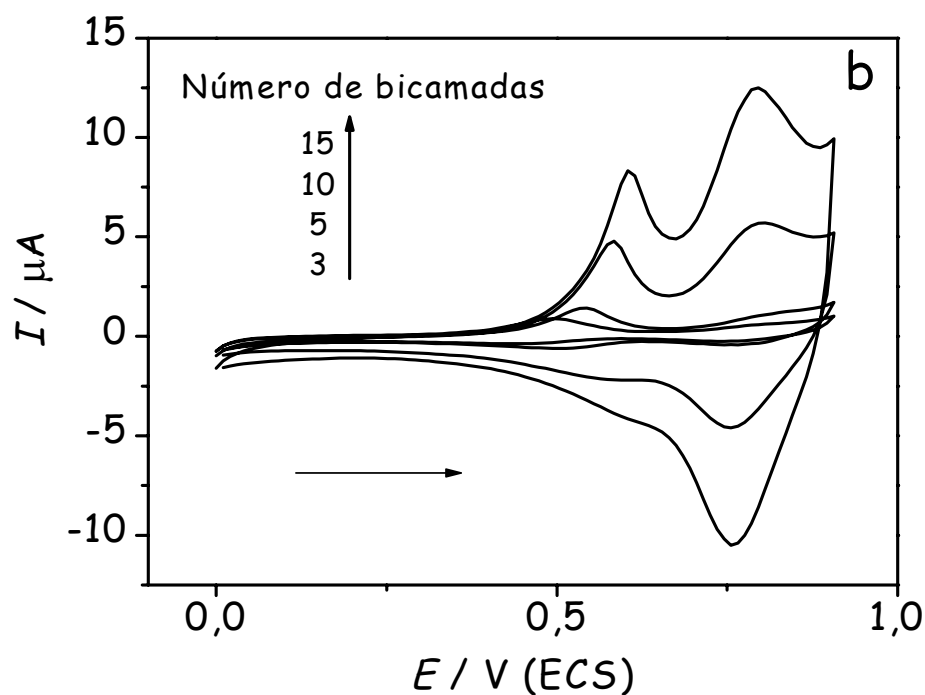


FIGURA 3.13. Voltamogramas cíclicos para o filme LbL PAH-Au/FtTsNi de 3 a 15 bicamadas. Eletrólito: HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura : 100 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O sistema PAH-Au/FtTsNi mostrou dois processos redox em 0,57 e 0,82 V (contra ECS) atribuído à unidade da ftalocianina ($[\text{FtTs}]^{6-}/[\text{FtTs}]^{5-}$) e $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, respectivamente, valores similares foram encontrados para o sistema PAH/FtTsNi (veja figura 3.5a) [4].

As correntes anódicas e catódicas, comparativamente à arquitetura do filme PAH/FtTsNi, aumentaram quando NpsAu foram incorporadas na nanoestrutura supramolecular. Este fato sugere que as nanopartículas de ouro afetam no transporte de carga permitindo um maior acesso aos sítios redox da FtTsNi através das monocamadas [35] e conseqüentemente uma aumento das correntes faradaicas do filme LbL [6,36]. Ao contrário de outros sistemas LbL, como Chitosan/FtTsM [5] e PAMAM/FtTsM ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ ou Fe^{2+}) com e sem nanopartículas de ouro [6], observou-se que o filme LbL PAH-Au/FtTsNi sofre um efeito cinético em dois casos, quando:

- (a) aumenta a velocidade de varredura;
- (b) aumento da espessura do filme (figura 3.13).

Para os citados casos, quando mais multicamadas PAH-Au e FtTsNi são depositadas nos eletrodos de ITO, os processos eletroquímicos deslocam-se para

potenciais mais positivos sugerindo um comportamento irreversível para transferência de carga [4]. Novas investigações para o sistema PAH/FtTsNi confirmaram estas observações [4].

Como ilustrado na figura 3.14, a corrente do processo de oxidação (ligante FtTs) para PAH-Au/FtTsNi desloca-se para potenciais mais positivos com o aumento da velocidade de varredura, indicando irreversibilidade [4,37].

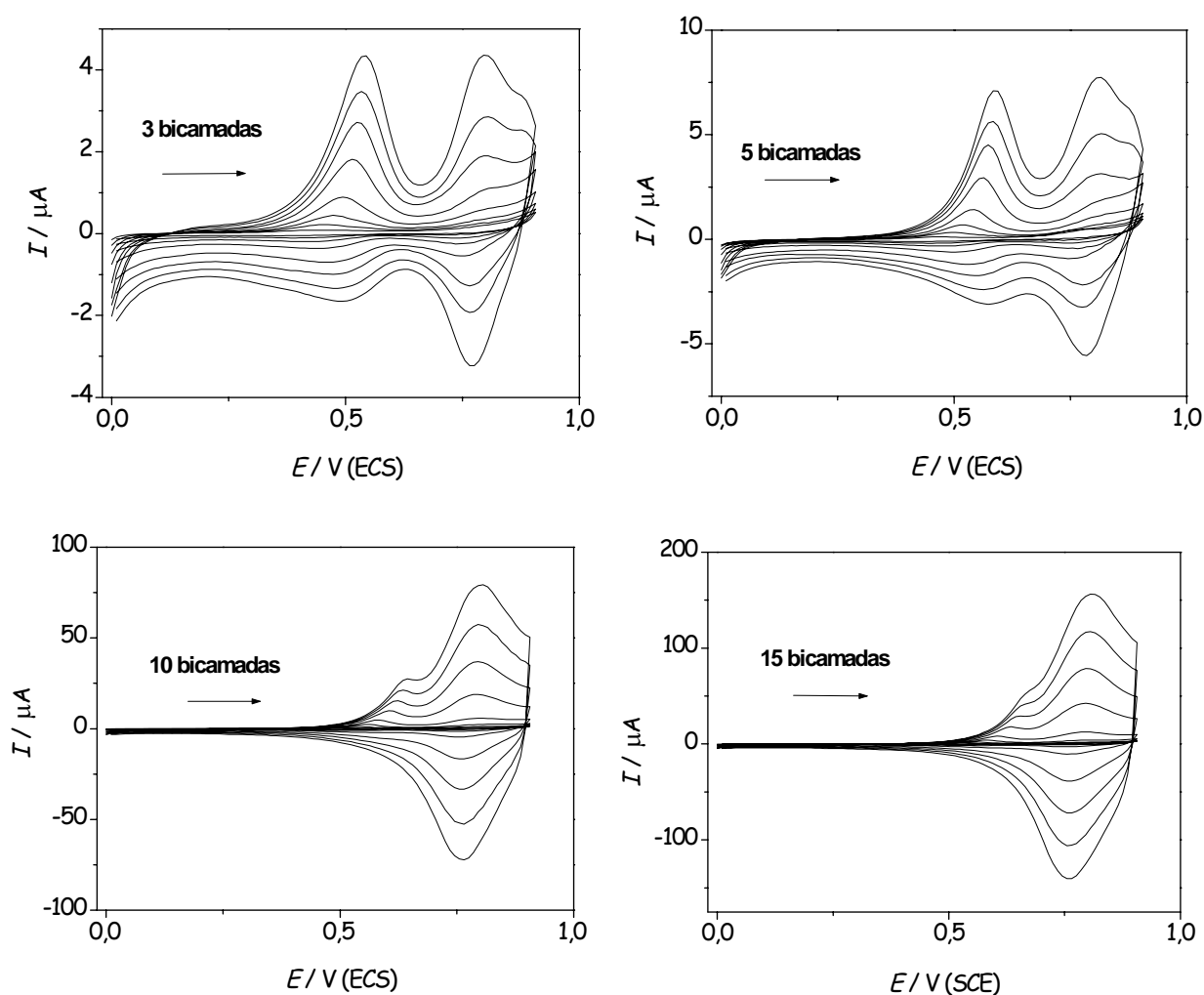


FIGURA 3.14. Voltamogramas cíclicos para filmes LbL PAH-Au/FtTsNi de 3 a 15 bicamadas em diferentes velocidades de varredura: 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mV s^{-1} . Eletrólito: solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Um outro fator interessante observado foi que, à medida que mais multicamadas eram incorporadas no sistema PAH-Au/FtTsNi (3 a 15 bicamadas) (figura 3.14), havia uma perda da sensibilidade do processo eletroquímico da ftalocianina [4].

Devido aos processos redox da FtTs e do níquel apresentarem elevada estabilidade e sensibilidade eletroquímica [35,38], o sistema (PAH-Au/FtTsNi)₅ foi selecionado para o teste de atividade catalítica para H₂O₂ [6].

3.2.3 Efeito eletrocatalítico de H_2O_2 em eletrodos modificados: ITO-(PAH/FtTsNi)₅ e ITO-(PAH-Au/FtTsNi)₅

Com intuito de verificar uma aplicação dos sistemas mostrados anteriormente, fez-se um teste eletrocatalítico dos filmes LbL (PAH/FtTsNi)₅ e (PAH-Au/FtTsNi)₅ para peróxido de hidrogênio. A figura 3.15 mostra voltamogramas cíclicos para filmes ultrafinos (PAH/FtTsNi)₅ e (PAH-Au/FtTsNi)₅ na presença e na ausência de H_2O_2 .

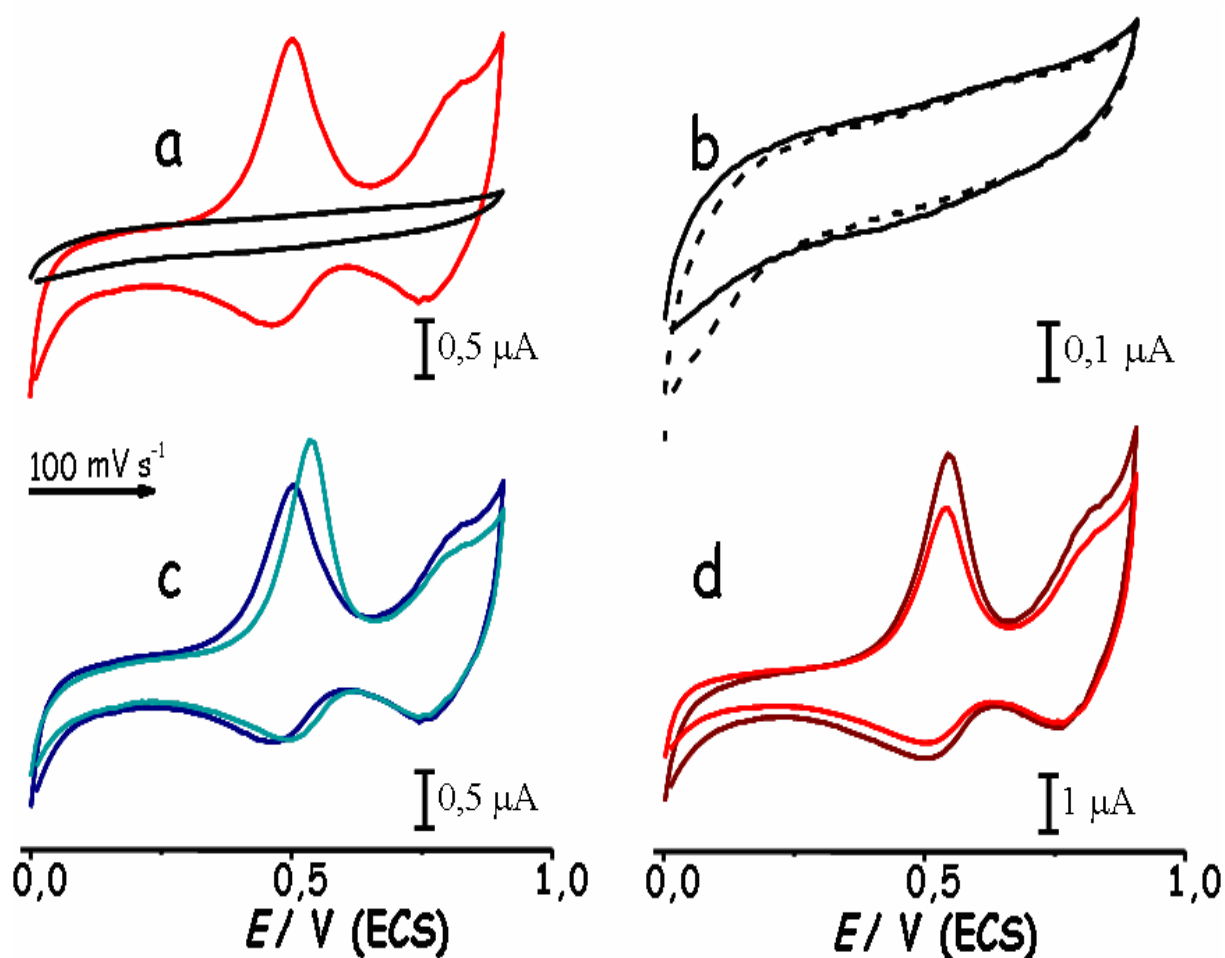


FIGURA 3.15. a) Voltamograma cíclico para o ITO puro (linha preta) e para o filme LbL (PAH/FtTsNi)₅ (linha vermelha); b) VC para o ITO sem peróxido (linha contínua) e ITO com $8,7 \text{ mmol L}^{-1}$ (linha tracejada); c) VC para o sistema (PAH/FtTsNi)₅ sem peróxido (linha azul) e com $8,7 \text{ mmol L}^{-1}$ (linha anil); d) VC para o sistema (PAH-Au/FtTsNi)₅ sem peróxido (linha vermelha) e com $8,7 \text{ mmol L}^{-1}$ (linha vinho).

Filmes PAH/FtTsNi mostraram dois processos eletroquímicos em 0.54 (irreversível) e 0.80 V (versus SCE), atribuído aos pares redox da ftalocianina ($[\text{TsPc}]^{6-}/[\text{TsPc}]^{5-}$) e do metal $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ [4,38], respectivamente. Este eletrodo mostrou eletroatividade para o peróxido de hidrogênio (figura 3.15 c), com a redução do H_2O_2 ocorrendo próximo de 0.0 V. Além disso, a oxidação do H_2O_2 conduz a um aumento da corrente faradaica do primeiro processo de oxidação da FtTsNi. A oxidação do H_2O_2 é influenciada apenas pelo primeiro processo redox da unidade da FtTs, essa alteração não é observada em 0,80 V (processo reversível).

Diferentemente, os voltamogramas cíclicos para os filmes LbL PAH-Au/FtTsNi (figura 3.15 d), contendo NpsAu imobilizadas na matriz polimérica do PAH, a oxidação do H_2O_2 foram observados para os processos eletroquímicos dos pares do anel da ftalocianina e do níquel com valores de $E_{1/2}$ em 0.57 e 0.82 V, respectivamente, exibindo um comportamento reversível [4,38].

Como observado na figura 3.15 (b), a atividade electrocatalítica para redução do H_2O_2 também foi realizada utilizando apenas o ITO puro. Nesta condição o substrato catalisa com pouca eficiência quando comparado aos sistemas investigados.

A figura 3.15. (a – linha vermelha), mostra claramente que a resposta eletroquímica dos sistemas LbL estudados não sofre nenhuma influência eletroquímica do ITO puro (figura 3.15 a – linha preta).

O aumento da concentração de peróxido de hidrogênio na análise eletroquímica para ambos os sistemas $(\text{PAH}/\text{FtTsNi})_5$ e $(\text{PAH-Au}/\text{FtTsNi})_5$, é mostrado na figura 3.16.

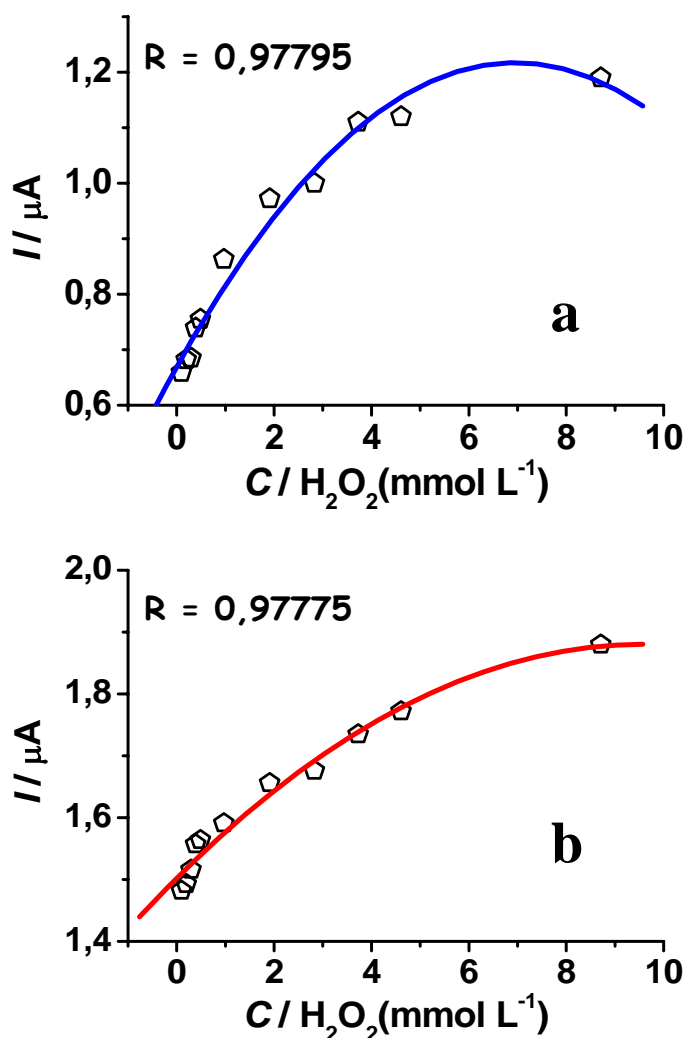


FIGURA 3.16. Variação da corrente faradáica do primeiro processo anódico (I_{pa1}) versus concentração de H_2O_2 para os filme nanoestruturados: a) $(PAH/FtTsNi)_5$ e b) $(PAH-Au/FtTsNi)_5$.

Para ambos os sistemas, com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio variando de $9,79 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ a $8,7 \text{ mmol L}^{-1}$, é observado um ponto de saturação. O coeficiente de correlação para os dois sistemas são praticamente os mesmos, mostrando que a $NpsAu$ não influencia diretamente nesse resultado.

Vale a pena destacar que os filmes $PAH/FtTsNi$ e $PAH-Au/FtTsNi$ exibiram uma elevada estabilidade redox, com um mesmo voltamograma obtido durante vários ciclos, podendo ser um interessante sistema para a construção de biosensores e/ou desenvolvimento de dispositivos eletrônicos [19,35,37,38].

3.2.4 Construção de diagrama de energia a partir de dados espectroscópicos e eletroquímicos para os filmes LbL: PAH/FtTsNi, PAH-Au/FtTsNi e PAH/FtTsFe.

Diagramas de energia de filmes finos têm sido construídos para diversos sistemas orgânicos e inorgânicos, incluindo polímeros e compostos inorgânicos, devido os filmes LbL (layer-by-layer) apresentarem boa resposta eletroquímica e alta estabilidade redox [8,39]. Esta aproximação permite entender melhor as características eletrônicas destas espécies em ambiente supramolecular [21,40], como energias de ionização (IP), afinidade eletrônica (EA), gap (Eg) e dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO).

A figura 3.17 ilustra o espectro eletrônico e o voltamograma cíclico para os filmes LbL PAH-Au/FtTsNi, PAH/FtTsNi e PAH/FtTsFe.

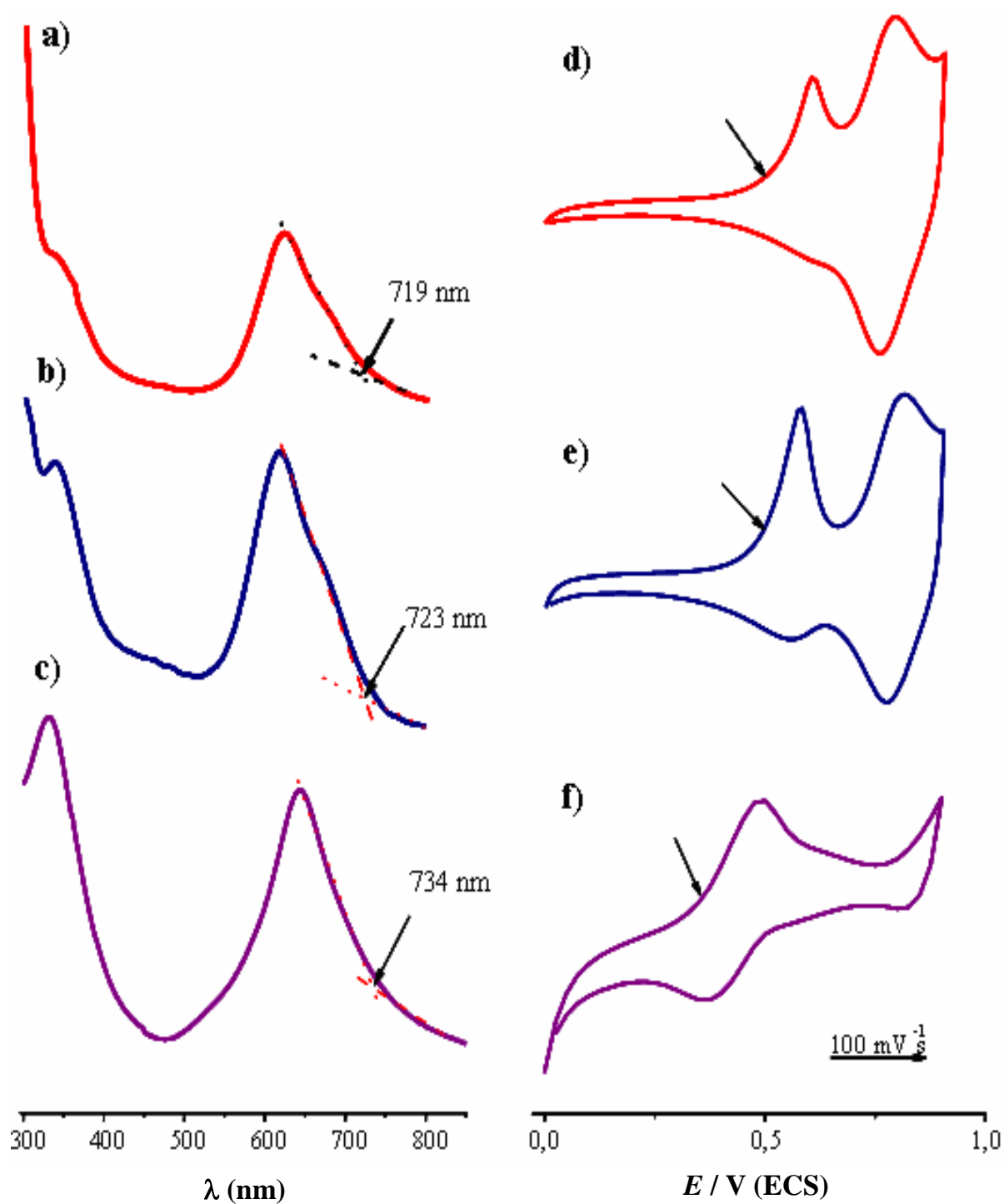


FIGURA 3.17. Espectros eletrônicos na região do Visível para os sistemas: a) (PAH-Au/FtTsNi)₁₅, b) (PAH/FtTsNi)₁₅, c) (PAH/FtTsFe)₁₅ e voltamogramas cíclicos na faixa de 0 a 0.9 V para os sistemas: d) (PAH-Au/FtTsNi)₁₅, e) (PAH/FtTsNi)₁₅ e f) (PAH/FtTsFe)₁₅.

Para efeito de comparação, a tabela 3.4 reporta dados espectroscópicos e eletroquímicos para os sistemas de PAH-Au/FtTsNi, PAH/FtTsNi e PAH/FtTsFe. O valor de IP, E'_{ox} , EA e E_g podem ser obtidos através da análise dos voltamogramas cíclicos e dos espectros eletrônicos na região do Vis dos filmes LbL, usando as equações 1 e 2:

$$IP = E'_{ox} + 4,4 \rightarrow \text{(equação 1)}$$

$$EA = IP - E_g \rightarrow \text{(equação 2)}$$

TABELA 3.4. Dados espectroscópicos e eletroquímicos para filmes PAH-Au/FtTsNi, PAH/FtTsNi e PAH/FtTsFe em solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

Dados	Filme PAH-Au/FtTsNi	Filme PAH/FtTsNi	Filme PAH/FtTsFe
E'_{ox} (V vs SCE)	0,5	0,5	0,3
IP	4,9	4,9	4,7
λ (nm)	719	723	734
E_g (eV)	1,7	1,7	1,7
EA	3,2	3,2	3,0

A partir dos resultados de voltametria cíclica e Vis foi possível construir um diagrama de energia (figura 3.18) para os sistemas ITO-PAH/FtTsFe, ITO-PAH/FtTsNi e PAH-Au/FtTsNi. Para isso, obteve-se o valor de início do potencial de oxidação (E'_{ox}), correlacionado com o potencial de ionização (IP), e início da absorção no espectro na região do visível, correlacionado à energia do gap (E_g) (tabela 3.4) [41,42].

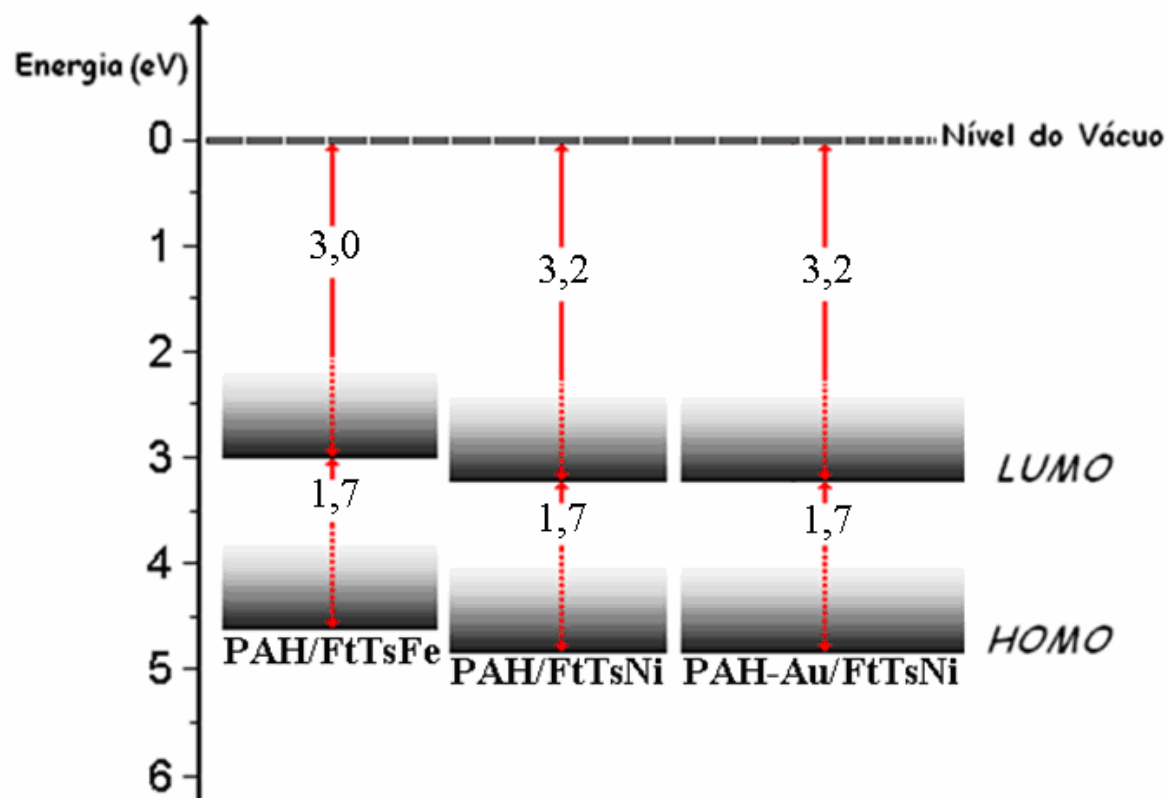


FIGURA 3.18. Diagrama qualitativo ilustrando os níveis de energia de HOMO e LUMO para filme LbL PAH/FtTsFe, PAH/FtTsNi e PAH-Au/FtTsNi.

Os sistemas LbL PAH/FtTsNi e PAH-Au/FtTsNi apresentaram maior energia de ionização e afinidade eletrônica quando comparado ao sistema PAH/FtTsFe, assim podemos afirmar que o transporte de elétrons e portanto a sensibilidade dos sistemas com níquel são melhores do que para o sistema com ferro.

As energias encontradas para os orbitais de fronteira HOMO e LUMO permitem entender as características eletrônicas das nanoarquiteturas supramoleculares, pois se relacionam com os valores de potencial de ionização e afinidade eletrônica do material (figura 3.18). Estes dados são importantes na confecção de dispositivos eletrônicos e sensores químicos [41,42].

3.3 REFERÊNCIAS

1. BUSCHOW, K. H. J.; CAHN, R. W.; FLEMINGS, M. C.; ILSCHNER, B.; KRAMER, E. J.; MAHAJAN, S. **Encyclopedia of materials: Science and Technology**. Amsterdam. Elsevier, 2001. 6987-6991 p.
2. KIM, E. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**. Los Angeles. American Scientific Publishers, 2004, 629-689 p.
3. ZAMPA, M. F.; BRITO, A. C. F.; KITAGAWA, I. L.; CONSTANTINO, C. J. L.; OLIVEIRA JR., O. N.; CUNHA, H. N.; ZUCOLOTTI, V.; SANTOS JR, J. R.; EIRAS, C. Natural gum-assisted phthalocyanine immobilization in electroactive nanocomposites: Physicochemical characterization and sensing applications. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 3408-3413, 2007.
4. ALENCAR, W. S.; CRESPILO, F. N.; SANTOS, M. R. M. C.; ZUCOLOTTI, V., OLIVEIRA JR., O. N.; SILVA, W. C. Influence of film architecture on the charge-transfer reactions of metallophthalocyanine Layer-by-Layer films. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 12817-12821, 2007.
5. SIQUEIRA, J. R., JR.; GASPAROTTO, L. H. S.; CRESPILO, F. N.; CARVALHO, A. J. F.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JR., O. N. Physicochemical properties and sensing ability of metallophthalocyanines/chitosan nanocomposites. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 22690-22694, 2006.
6. SIQUEIRA JR., J. R.; CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JR., O. N. Bifunctional electroactive nanostructured membranes. **Electrochem. Commun.**, v. 9, p. 2676-2680, 2007.
7. LVOV, Y.; DECHER, G.; MOHWALD, H. Assembly, structural characterization, and thermal-behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfite) and poly(allylamine). **Langmuir**, v. 9, p. 481-486, 1993.
8. PATERNO, L.G.; MATTOSO, L.H.C.; OLIVEIRA JR., O. N. Filmes Poliméricos Ultrafinos Produzidos pela Técnica de Automontagem: Preparação, Propriedades e Aplicações. **Quim. Nova**, v. 24, p. 228-235, 2001.
9. SEOUDI, R.; EL-BAHY, G. S.; EL SAYED, Z. A. FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes. **J. Mol. Struct.**, v. 753, p. 119-126, 2005.
10. ZUCOLOTTI, V.; FERRERIRA, M.; CORDEIRO, M. R.; CONSTANTINO, C. J. L.; BALOGH, D. T.; ZANATTA, A. R.; MOREIRA, W. C.; OLIVEIRA, O. N., JR. Unusual interactions binding iron tetrasulfonated phthalocyanine and poly(allylamine hydrochloride) in layer-by-layer films. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, 3733-3737, 2003.

11. LEVER, A. B. P.; HEMPSTEAD, M. R.; LEZNOFF, C. C.; LIU, W.; MELNIK, M.; NEVIN, W. A.; SEYMOUR, P. Recent studies in phthalocyanine chemistry. **Pure Appl. Chem.**, v. 58, 1467-1476, 1986.
12. ZECEVIC, S.; GLAVASKI-SIMIC, B.; YEAGER, E.; LEVER, A. B. P.; MINOR, P. C. Spectroscopic and electrochemical studies of transition-metal tetrasulfonated phthalocyanines .5. voltammetric studies of adsorbed tetrasulfonated phthalocyanines (MTsPc) in aqueous-solutions. **J. Electroanal. Chem.**, v. 196, p. 339-358, 1985.
13. DODSWORTH, E. S.; LEVER, A. B. P.; SETMOUR, P.; LEZNOFF, C. C. Intramolecular coupling in metal-free binuclear phthalocyanines. **J. Phys. Chem.**, v. 89, p. 5698-5705, 1985.
14. OZA, A. T.; PATEL, S. G.; PATEL, R. G.; PRAJAPATI, S. M.; VAIDYA, R. Vibrational spectra of charge transfer complexes of lead phthalocyanine. **Thin Solid Films**, v. 477, p. 153-161, 2005.
15. DAVIS, D.; GUTFREUND, H.; LITTLE, W.A. Proposed model of a high-temperature excitonic superconductor. **Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.**, v. 13, p. 4766-4779, 1976.
16. SILVA, W. C.; LIMA, J. L.; MOREIRA, I. S.; NETO, A. M.; GANDRA, F. C. G.; FERREIRA, A. G.; MCGARVEY, B. R.; FRANCO, D. W. 4,4 '-dithiodipyridine as a bridging ligand in osmium and ruthenium complexes: The electron conductor ability of the -S-S- bridge. **Inorg. Chem.**, v. 42, p. 6898-6906, 2003.
17. OLIVEIRA FILHO, J. R.; SILVA, W. C.; PEREIRA, J. C. M.; FRANCO, D. W. Binding of cysteine and glutathione to Ru(II) and Ru(III) centers: Formation and products reactivities. **Inorg. Chim. Acta**, v. 359, p. 2888-2895, 2006.
18. JOHNSON, C. R.; SHEPHERD, R. E. The pka of pyraziniumpentacyanoruthenate (II), $(\text{CN})_5\text{Ru}(\text{PZH})^{2-}$. **Inorg. Chem.**, v. 22, p. 1117-1122, 1983.
19. FERREIRA, M.; ZUCOLOTTI, V.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA, O. N., JR. **In Layer-by-Layer and Langmuir-Blodgett Films from Nanoparticles and Complexes**; Nalwa, H. S., Ed.; American Scientific Publishers: Los Angeles, 2003; 441-465 p.
20. CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTI, V.; SIQUEIRA, J. R.; CARVALHO, A. J. F.; NART, F. C.; OLIVEIRA JR., O. N. Using electrochemical data to obtain energy diagrams for Layer-by-Layer films from metallic phthalocyanines. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 1, p. 151-159, 2006.
21. LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. **Phthalocyanines Properties and Applications**; VCH Publishers, Inc.: New York, 1993.
22. LEHN, J.-M. Supramolecular chemistry: from molecular information towards self-organization and complex matter. **Rep. Prog. Phys.**, v. 67, p. 249-265, 2004.

23. LEHMANN, P.; SYMIETZ, C.; BREZESINSKI, G.; KRAB, H.; KURTTTH, D. G. Langmuir and Langmuir-Blodgett films of metallosupramolecular polyelectrolyte-amphiphile complexes. **Langmuir**, v. 21, p. 5901-5906, 2005.
24. KOTOV, N. A. Layer-by-layer self-assembly: The contribution of hydrophobic interactions. **NanoStruct. Mater.**, v. 12, p. 789-796, 1999.
25. KADISH, K. M.; VANCAEMELBECKE, E.; BOULAS, P.; D'SOUZA, F.; VOGEL, E.; KISTERS, M.; MEDFORTH, C. J.; SMITH, K. M. 1st reversible electrogeneration of triply oxidized nickel porphyrins and porphycenes - formation of nickel(III) pi-dications. **Inorg. Chem.**, v. 32, p. 4177- 4178, 1993.
26. WOLBERG, A.; MANASSEN, J. Electrochemical and electron paramagnetic resonance studies of metalloporphyrins and their electrochemical oxidation products. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 92, p. 2982- 2991, 1970.
27. NYOKONG, T.; VILAKAZI, S. Phthalocyanines and related complexes as electrocatalysts for the detection of nitric oxide. **Talanta**, v. 61, p. 27-35, 2003.
28. ONI, J.; NYOKONG, T. Interaction between iron(II) tetrasulfophthalocyanine and the neurotransmitters, serotonin and dopamine. **Polyhedron**, v. 19, p. 1355-1361, 2000.
29. KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **J. Chem. Educ.**, v. 60, p. 702-706, 1983.
30. LVOV, Y. M.; KAMAN, G. N.; ZHOU, D. L.; RUSLING, F. Assembly of electroactive ordered multilayer films of cobalt phthalocyanine tetrasulfonate and polycations. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 222, p. 570-575, 1999.
31. ZHAO, S.; LI, X.; YANG, M.; SUN, C. Fabrication and characterization of covalently attached multilayer films containing iron phthalocyanine and diazo-resins. **J. Mater. Chem.**, v. 14, p. 840-844, 2004.
32. LAURENT, D.; SCHLENOFF, J. B. Multilayer assemblies of redox polyelectrolytes. **Langmuir**, v. 13, p. 1552-1557, 1997.
33. TREVIN, S.; BEDIQUI, F.; DEVYNCK, J. New electropolymerized nickel porphyrin films. Application to the detection of nitric oxide in aqueous solution. **J. Electroanal. Chem.**, v. 408, p. 261-265, 1996.
34. BRETT, C. M. A. **Electrochemistry: Principles, Methods and Applications**; Oxford University Press: Oxford, 1993; pp 191-275.
35. CRESPILO, F. N.; GHICA, M. E.; FLORESCU, M.; NART, F. C.; OLIVEIRA JR., O. N.; BRETT, C. M. A. A strategy for enzyme immobilization on layer-by-layer

dendrimer-gold nanoparticle electrocatalytic membrane incorporating redox mediator. **Electrochem. Commun.**, v. 8, p. 1665-1670, 2006.

36. CASTAÑEDA, M. T.; ALEGRET, S.; MERKOÇI, A. Electrochemical sensing of DNA using gold nanoparticles. **Electroanalysis**, v. 19, p. 743-753, 2007.

37. CRESPILO, F. N.; BORGES, T. F. C. C.; ZUCOLOTTI, V.; LEITE, E. R.; NART, F. C.; OLIVEIRA JR., O. N. Synthesis of core-shell Au@polypyrrole nanocomposite using a dendrimer-template approach. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 6, p. 2588-2590, 2006.

38. SILVA, W. C.; CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTI, V. **Supramolecular assemblies of metallophthalocyanines: Physicochemical properties and applications**. Ed. 1, Trivandrum, India, 2007, 59 p.

39. TOMA, H. E. Molecular Materials and Devices: Developing New Functional Systems Based on the Coordination Chemistry Approach. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, p. 845-869, 2003.

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

41. MICARONI, L.; NART, F. C.; HUMMELGEN, I. A. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. **J. Solid State Electrochem.**, v. 7, p. 55-59, 2002.

42. ECKHARDT, H.; SHACKLETTE, L. W.; JEN, K. Y.; ELSENBAUMER, R. L. The electronic and electrochemical properties of poly(phenylene vinylenes) and poly(thienylene vinylenes): An experimental and theoretical study. **J. Chem. Phys.**, v. 91, p. 1303-1315, 1989.

CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

“De tudo o que se tem ouvido, a suma é: Teme a Deus e guarda os seus mandamentos; porque isto é o dever de todo homem.”

Eclesiastes 12: 13

Através das medidas espectroscópicas foi possível verificar que:

I – O monitoramento do crescimento das multicamadas das nanoarquiteturas supramoleculares PAH/FtTsNi, PAH-Au/FtTsNi e PAH/FtTsFe foi realizado através da espectroscopia eletrônica na região do Vis, onde constatou-se que as deposições das bicamadas foram progressivas e uniformes, com uma mesma quantidade de material sendo adsorvida a cada etapa de deposição. O crescimento destas arquiteturas só é possível devido a interação eletrostática entre os grupos $-\text{SO}_3^-$ (FtTsM) e $-\text{NH}_3^+$ (PAH) em nível supramolecular. Nesta região do espectro eletrônico foram identificadas as bandas Q e Soret oriundas de interações específicas das metalofalocianinas.

II – Na região do Infravermelho foi possível obter os principais estiramentos e vibrações presentes nos filmes cast de PAH, PAH-Au e FtTsNi e dos sistemas automontados PAH/FtTsNi e PAH-Au/FtTsNi. Um fato interessante é que o filme cast do complexo FtTsNi apresentou o efeito fônon originado pelo acoplamento eletrônico entre os anéis das ftalocianinas. Entretanto, quando FtTsNi encontra-se imobilizada no filme LbL os modos vibracionais decorrentes do fenômeno de agregação são ausentes devido a intercalação PAH e FtTsNi.

Através das medidas eletroquímicas foi possível verificar que:

I – Os sistemas PAH/FtTsNi, PAH-Au/FtTsNi e PAH/FtTsFe com diferentes números de bicamadas foram construídos sobre substrato de ITO condutor utilizando a técnica de voltametria cíclica. As multicamadas formadas foram monitoradas através do aumento das correntes anódica e catódica em função do aumento do número de bicamadas. O sistema PAH/FtTsNi apresentou melhor eficiência na deposição das multicamadas quando comparado ao sistema PAH/FtTsFe. O sistema LbL que apresenta NpsAu imobilizadas na matriz polimérica exibiu um número maior de sítios redox acessíveis das ftalocianina de níquel.

II – Os eletrodos modificados ITO-PAH/FtTsNi e ITO-(PAH-Au)/FtTsNi apresentaram dois processos redox reversíveis atribuídos ao anel da ftalocianina ($[\text{FtTs}]^{-6} / [\text{FtTs}]^{-5}$) e ao par $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^{3+}$. Diferente da resposta eletroquímica exibida pelo eletrodo ITO-PAH/FtTsFe que apresentou apenas um processo reversível redox com valores de $E_{1/2}$ de 0,48 V.

III – Evidenciou-se que filmes PAH/FtTsFe, PAH/FtTsNi e PAH-Au/FtTsNi apresentaram elevada estabilidade eletroquímica e reversibilidade ao longo das multicamadas, onde o transporte de carga foi controlado pelo mecanismo “electron hopping”. Nestes sistemas, foi visto um aumento da corrente do processo anódico versus velocidade de varredura, onde o segundo processo redox dos filmes contendo FtTsNi, atribuídos ao par $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^{3+}$, apresentou uma rápida transferência de carga.

IV – A influência da técnica na formação do filme LbL foi demonstrada através da comparação com resultados exibidos pelo eletrodo que continha espécies FtTsNi adsorvidas sobre o substrato condutor (ITO-FtTsNi). Os voltamogramas cíclicos para ITO-FtTsNi exibiu valores de $E_{1/2}$ menores quando comparado ao filme LbL contendo FtTsNi, sugerindo uma menor estabilidade eletroquímica. Além disso, o segundo processo redox para ITO-FtTsNi não apresenta uma rápida transferência de carga como observado no filme PAH/FtTsNi.

V – A partir de dados espectroscópicos e eletroquímicos foi possível construir diagramas de níveis de energia para os 03 sistemas citados inicialmente. Nestes diagramas não foram observadas mudanças significativas no valor da banda gap (E_g), porém os eletrodos contendo níquel apresentaram potências de ionização mais elevados (4,9 eV) quando comparado ao PAH/FtTsFe.

VI – Os filmes PAH/FtTsNi e PAH-Au/FtTsNi com 5 bicamadas mostraram uma elevada estabilidade e sensibilidade eletroquímica para detecção de H_2O_2 , onde a oxidação do analito, exibida pelos processos redox da FtTsNi nos filmes LbL, foi influenciada de forma diferente quando as NpsAu estão imobilizadas.

VII – As nanoestruturas PAH/FtTsNi e PAH-Au/FtTsNi apresentaram propriedades espectroscópicas e eletroquímicas, que permitem utilizá-las em sensores biológicos, catálise heterogênea e dispositivos enzimáticos para detecção de H_2O_2 .

Sugestões para Trabalhos Futuros

Ainda há muito a investigar para compreender as propriedades das nanoarquiteturas supramoleculares formadas a partir de PAH, metaloftalocianinas e nanopartículas metálicas. A seguir, vislumbram-se algumas propostas para a continuidade e evolução de novos trabalhos:

a) Investigar o efeito do tamanho das nanopartículas de ouro nos filmes LbL PAH-Au/FtTsNi.

b) Explorar nanopartículas de outros metais (ex. Pt, Ru, etc.) imobilizadas na matriz polimérica de PAH em filmes automontados, tendo em vista a obtenção de propriedades específicas.

c) Realizar teste para sensores de gases (NO, CO, etc) utilizando os filmes automontados PAH/FtTsNi e PAH-Au/FtTsNi.

d) Verificar uma possível imobilização enzimática nos filmes LbL com PAH/FtTsNi e PAH-Au/FtTsNi.