

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
POSMAT

Cibely da Silva Martin Sonvesso

**Filmes finos de complexos metálicos: efeito da arquitetura supramolecular
na aplicação de eletrodos modificados como sensores para catecolaminas**

Presidente Prudente - SP

2017

Cibely da Silva Martin Sonvesso

**Filmes finos de complexos metálicos: efeito da arquitetura supramolecular
na aplicação de eletrodos modificados como sensores para catecolaminas**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
(POSMAT), sob orientação do Prof. Dr. Carlos José
Leopoldo Constantino, como requisito para a obtenção
do título de Doutora.

Presidente Prudente - SP

2017

Sonvesso, Cibely da Silva Martin
Filmes finos de complexos metálicos : efeito da
arquitetura supramolecular na aplicação de eletrodos
modificados como sensores para catecolaminas / Cibely
da Silva Martin Sonvesso, 2017
154 f. : il.

Orientador: Carlos José Leopoldo Constantino

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Presidente Prudente, 2017

1. Arquitetura supramolecular. 2. Filmes finos. 3.
Sensores. I. Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências e Tecnologia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE CIBELY DA SILVA MARTIN SONVESSO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 25 dias do mês de agosto do ano de 2017, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro VII da Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP/Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS JOSE LEOPOLDO CONSTANTINO - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. VALDEMIRO PEREIRA DE CARVALHO JUNIOR do(a) Departamento de Química e Bioquímica / UNESP/ Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. HENRIQUE DE SANTANA do(a) Departamento de Química / UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA, Prof. Dr. EMERSON MARCELO GIROTTO do(a) DEPARTAMENTO DE QUÍMICA / Universidade Estadual de Maringá, Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA do(a) Campus Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de CIBELY DA SILVA MARTIN SONVESSO, intitulada **Filmes finos de complexo metálico: Efeito da arquitetura supramolecular na aplicação de eletrodos modificados como sensores para catecolaminas..** Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovada . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. CARLOS JOSE LEOPOLDO CONSTANTINO



Prof. Dr. VALDEMIRO PEREIRA DE CARVALHO JUNIOR



Prof. Dr. HENRIQUE DE SANTANA



Prof. Dr. EMERSON MARCELO GIROTTO



Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA



A banca sugere a modificação do título para "Filmes finos de complexos metálicos: efeito da arquitetura supra-molecular na aplicação de eletrodos modificados como sensores para catecolaminas"

Dedicatória

Primeiramente dedico este trabalho à Deus, por me dar sabedoria para escolher o melhor caminho a cada passo.

Dedico ao meu marido Vagner, por sonhar comigo e me fazer acreditar que para toda luta, há uma vitória.

À minha filha Beatriz por me ensinar a existência do amor incondicional.

À minha mãe Cidinha, minha irmã Cíntya, ao meu padrasto Paulo, pelo apoio e carinho para conseguir trilhar todos caminhos da vida.

Em especial ao meu pai Sidney (in memoniam) que mesmo não estando presente, sempre esteve ao meu lado em pensamento. E por saber que sempre acreditou na minha capacidade.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela força que me foi concedida durante esses anos para a realização deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino** (Casé) pela orientação durante esses quatro anos de doutorado, por ter me proporcionado grandes ensinamentos na área científica, acadêmica e principalmente pessoal. Agradeço aos grandes exemplos que pude observar e aprender nesses anos.

A **Prof^ª. Dr^ª. Priscila Aléssio Constantino** pela parceria, ensinamentos e principalmente amizade compartilhada durante esses anos. O agradecimento vai além das simples palavras que poderia descrever. Os agradecimentos por tudo que me proporcionou, levarei para o resto de minha vida.

Ao **Prof. Dr. Frank Nelson Crespilho** pela coorientação durante esses quatro anos de doutorado, por toda ajuda nas dúvidas e resultados de eletroquímica e também pela parceria.

Ao **Prof. Dr. Christopher Michael Ashton Brett** pela supervisão durante o período de estágio no exterior (Universidade de Coimbra), por me receber em seu grupo de pesquisa, por toda ajuda e ensinamento envolvido durante todo o período do estágio.

Aos meus colegas do Grupo de Pesquisa, **Diego, Gabriela, Gabriele, Gilia, Henry, João, Leonardo, Matheus(INHO), Matheus, Rafael, Sabrina, Wallance e Tibebe**. Em especial ao **Luis e Mateus(ÃO)** e que além dos conhecimentos científicos fizeram parte da minha vida, me proporcionando conselhos pessoais, profissionais e muitos momentos de risadas.

As funcionárias **Juvanir Ruys de Mello** e **Fernanda Spagnoli Delben** pelo carinho, apoio, atenção e paciência que demonstrou em todas as minhas necessidades burocráticas e pessoais.

À funcionária e amiga **Glenda Gonçalves de Souza** pelas medidas de MEV e AFM, e por toda ajuda profissional e pessoal.

Aos meus compadres **Mariana** e **Giovani** por todo apoio e dedicação que tiveram comigo e com minha família em todos os momentos dessa jornada. E as minhas amigas **Denise** e **Débora** por me acompanhar nessa jornada, independente das escolhas e distância.

A todo corpo docente da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente (FCT/UNESP), em especial ao **Departamento de Física** por toda contribuição para o desenvolvimento e progresso do projeto de doutorado.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (POSMAT) e a Seção Técnica de Pós-Graduação pela colaboração e dedicação ao programa.

A **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo** (FAPESP), pelo auxílio financeiro (Processo 2012/ 25140-7) e por acreditar no ganho científico dessa tese de doutorado.

Resumo

Esse trabalho explora a modificação de substratos condutores em aplicações sensoriais a partir da deposição de filmes finos pelas técnicas de Langmuir-Schaefer (LS) e eletropolimerização utilizando dois complexos metálicos (Ni-Salpn e FePc) visando correlacionar propriedades estruturais e eletroquímicas destes filmes. Os filmes de Langmuir de Ni-Salpn apresentaram baixa estabilidade na interface água/ar, o que impossibilitou a deposição destes filmes sobre substratos sólidos via técnica LS. No entanto, foram facilmente depositados por eletrodeposição. Em termos estruturais, o filme de Ni-Salpn apresenta a formação de “colunas moleculares”, sendo as moléculas de Ni-Salpn orientadas preferencialmente com um dos macrociclos do complexo perpendicular ao plano do substrato. Os filmes de FePc foram obtidos por ambas técnicas de deposição (LS e eletrodeposição). Em termos estruturais os filmes de FePc eletrodepositados apresentaram-se mais homogêneos (morfologia superficial), menos rugosos e mais compactos em relação aos filmes LS, estando as moléculas de FePc organizadas preferencialmente *flat-on* em relação a superfície do substrato para ambos os filmes. O maior diferencial entre os filmes LS e eletrodepositados de FePc é o estado de oxidação do centro metálico, sendo de Fe^{II} para o filme LS e Fe^I para o eletrodepositado. As caracterizações eletroquímicas em eletrólito suporte e na presença de dopamina em solução revelaram diferentes efeitos dos filmes de Ni-Salpn e FePc, sendo os filmes de FePc mais estáveis e com potencial para aplicação sensorial. Os filmes de FePc foram avaliados eletroquimicamente em solução de diferentes catecolaminas (L-tirosina, L-Dopa, dopamina, noroepinefrina e epinefrina) e também aplicados como sensor para a detecção de L-Dopa em amostra farmacêutica. De maneira geral, o arranjo supramolecular (que depende do complexo metálico e da técnica de deposição) dos filmes finos influencia diretamente no comportamento eletroquímico em solução padrão de catecolaminas, bem como nas respostas sensoriais.

Abstract

This work reports the modification of conductor substrates in sensorial application from the deposition of thin films of two metallic complexes (Ni-*Salpn* and FePc) using the Langmuir-Schaefer (LS) and electrodeposition techniques, aiming to correlate the structural and electrochemical properties of these films. The Langmuir films of Ni-*Salpn* exhibited low stability on the interface water/air, which made it impossible the deposition of these films on solid substrates using the LS technique. However, were easy deposited by electrodeposition. In structural terms, the Ni-*Salpn* electrodeposited film showed a formation of “molecular columns”, being the Ni-*Salpn* molecules preferentially oriented with one of the complex macrocycles perpendicular to the substrate plane. The FePc films were formed by both deposition techniques (LS and electrodeposition). In structural terms, the FePc electrodeposited films were more homogeneous (surface morphology), less rough and more compact than the LS films. The FePc molecules are preferentially oriented in a flat-on position in relation to the substrate plane to both FePc films. The largest difference between FePc LS and FePc electrodeposited films is the oxidation state of the metal center, being the Fe^{II} to LS films and Fe^I to electrodeposited films. The electrochemical characterizations in supporting electrolyte and in presence of dopamine showed different behavior for Ni-*Salpn* and FePc films. The FePc films were more stable and with great potential to sensorial applications. The FePc films were electrochemically evaluated in catecholamines solutions (L-tyrosine, L-Dopa, dopamine, norepinephrine, and epinephrine) and also applied as a sensor to L-Dopa detection in real samples. In general, the supramolecular arrangement (which depends on metallic complexes and deposition technique) of the thin films have an influence on electrochemical behavior in catecholamines standard solutions as well as in sensorial responses.

Lista de Acrônimos e Siglas

A – área do eletrodo

AFM – microscopia de força atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy*)

Ag/AgCl – Eletrodo de referência “prata/cloreto de prata”

ClO₄⁻ – íon perclorato

CoPc – ftalocianina de cobalto

DA – dopamina

DCM – diclorometano

DRX – difração de raios-X

DTG – termogravimetria derivada (do inglês *Derivative Thermogravimetric*)

EDS – espectroscopia de elétrons dispersos (do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*)

EIS – espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

Ep – epinefrina

EPC – eletrodeposição a potencial constante

EQCM – micro-balança eletroquímica de cristal de quartzo (do inglês *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*)

F – constante de Faraday

FePc – ftalocianina de ferro(II)

FeTsPc – ftalocianina tetrasulfonada de ferro(II)

FTIR – espectroscopia de absorção da região do infravermelho com transformada de Fourier

ITO – eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio

KBr – brometo de potássio

KCl – cloreto de potássio

l – espessura do filme determinado por método eletroquímico

LB – Langmuir-Blodgett

LbL – camada por camada (do inglês *Layer-by-Layer*)

LS – Langmuir-Schaefer

m – número de prótons

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MM – massa molar

MO – microscopia óptica

MPc – complexos metálicos de ftalocianinas

n – número de elétrons no processo redox

NEp – norepinefrina

Ni – níquel

Ni-Salpn – *N,N'*-bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina de níquel(II)

Pc – ftalocianina

PTBA – perclorato de tetrabutylamônio

PVD – evaporação térmica em vácuo (do inglês *Physical Vapor Deposition*)

Q – carga elétrica

Salen – (*N,N'*-etileno-bis(salicilimina))

Salpn – *N,N'*-bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina

TG – análise termogravimétrica

Ty – L-tirosina

L-Dopa – L-3,4-dihidroxi-fenilalanina ou Levodopa

UV-vis – espectrofotometria de absorção na região do ultra-violeta visível

ZnPc – ftalocianina de zinco

ρ – densidade do filme

Lista de Figuras

Figura 1: representação esquemática da estrutura molecular de compostos derivados de base de <i>Schiff</i>	02
Figura 2: representação esquemática da estrutura molecular de compostos derivados de ftalocianinas.....	04
Figura 3: representação esquemática da biossíntese das catecolaminas no organismo. Adaptado de ⁸¹	07
Figura 4: equação geral da síntese do complexo Ni- <i>Salpn</i>	10
Figura 5: etapas da abertura da amostra farmacêutica (PROLOPA [®]) realizadas em 1) temperatura ambiente e em 2) banho de gelo. Após a filtração a vácuo as amostras foram colocadas em balão volumétrico de 100 mL, sendo uma mantida em temperatura ambiente e a outra em banho de gelo (o banho de gelo foi mantido até o final das análises eletroquímicas).....	21
Figura 6: isotermas π -A para o filme de Langmuir do complexo Ni- <i>Salpn</i> formado a 22 °C sobre subfase de água ultrapura.....	23
Figura 7: isotermas π -A obtidas no estudo da formação dos filmes de Langmuir de Ni- <i>Salpn</i> . (A) Efeito do volume espalhado (250, 500 e 700 μ L) com concentração fixa de Ni- <i>Salpn</i> em 0,68 mg mL ⁻¹ . (B) Efeito da concentração da solução de Ni- <i>Salpn</i> (0,353 a 1,0 mmol L ⁻¹) espalhando um volume de 250 μ L. Ambos os estudos foram realizados utilizando água ultrapura na subfase e a 22°C	24
Figura 8: isotermas π -A obtidas no estudo da formação dos filmes de Langmuir de Ni- <i>Salpn</i> . (A) Efeito da presença de sal na subfase (NaCl, Ni(Ac) ₂ e CdCl ₂ a 1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹). (B) Tentativa de coordenação “ <i>in situ</i> ” do ligante <i>Salpn</i> na presença de 1,0 mmol L ⁻¹ de Ni(Ac) ₂	26
Figura 9: voltamogramas cíclicos obtidos para a eletrodeposição dos filmes de Ni- <i>Salpn</i> sobre substrato de ITO aplicando-se um intervalo de potencial entre 0 e 1,4 V vs. Ag/AgCl e 15 ciclos de potencial a 50 mV s ⁻¹ . Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de 1,0 mmol L ⁻¹ de Ni- <i>Salpn</i> em DCM contendo 0,1 mol L ⁻¹ de PTBA como eletrólito suporte.....	27
Figura 10: eletrodeposição dos filmes de Ni- <i>Salpn</i> em substrato de ITO por potencial constante de +1,2 V vs. Ag/AgCl por 300 s. Voltamograma linear obtido em solução de 1,0 mmol L ⁻¹ de Ni- <i>Salpn</i> em DCM contendo 0,1 mol L ⁻¹ de PTBA como eletrólito suporte.....	28
Figura 11: voltamogramas cíclicos para os filmes de Ni- <i>Salpn</i> eletrodepositados por ciclagem de potencial e potencial constante. Medidas realizadas em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ a 25 mV s ⁻¹	29
Figura 12: espectros de absorção no UV-Vis para os filmes de Ni- <i>Salpn</i> obtidos por eletrodeposição em potencial constante de +1,2 V vs. Ag/AgCl por 300, 600 e 900 s. A linha tracejada corresponde ao espectro da solução de Ni- <i>Salpn</i> em DCM. O detalhe apresenta a dependência da absorbância em 377 nm com a variação do tempo de eletrodeposição.....	31
Figura 13: imagens de microscopia óptica dos filmes de Ni- <i>Salpn</i> eletrodepositados a +1,2 V vs. Ag/AgCl por (A) 300, (B) 600 e (C) 900 s. Microscópio óptico acoplado ao	

espectrômetro micro-Raman. Lente objetiva 50X levando a um aumento total de 500X.....	32
Figura 14: espectros de espalhamento Raman obtidos para a região homogênea e agregados presentes no filme de Ni-Salpn eletrodepositados por 300 s. Espectros do substrato de ITO não recoberto e do complexo Ni-Salpn na forma de pó também são apresentados. Laser de excitação 633 nm	33
Figura 15: (A) comparação dos espectros de espalhamento Raman do filme Ni-Salpn eletrodepositados em relação aos espectros do complexo Ni-Salpn na forma de pó. Intervalo espectral de 1300 a 1700 cm^{-1} . Laser de excitação 633 nm. (B) Representação esquemática da organização molecular dos filmes de Ni-Salpn na forma de “colunas moleculares”.....	34
Figura 16: voltamogramas cíclicos (3º ciclo) obtidos em solução aquosa de KCl 0,1 mol L^{-1} para os filmes Ni-Salpn eletrodepositados a +1,2 V vs. Ag/AgCl por 300, 600 e 900 s. $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$	36
Figura 17: (A) imagens de MEV com 2500X de aumento. (B) Espectros de EDS. Imagem (C) topográfica e em (D) 3D obtidas por AFM. Todas as imagens foram obtidas para o filme de Ni-Salpn/300 s. (E) Imagens de MEV e AFM (topografia e 3D) obtidas para o substrato de ITO não recoberto.....	38
Figura 18: DRX para o filme de Ni-Salpn eletrodepositados por 300 s sobre o substrato de ITO, para o complexo Ni-Salpn PTBA, ambos na forma de pó. O difratograma do substrato de ITO não recoberto é representado pela curva em vermelho.....	39
Figura 19: (A) representação da regra de seleção de superfície para FTIR no modo transmissão e reflexão: campo elétrico paralelo ao plano do substrato no modo transmissão e polarizado preferencialmente perpendicular ao plano do substrato no modo reflexão. (B) Espectros de FTIR no modo transmissão para o complexo de Ni-Salpn disperso em pastilhas de KBr (1:100) e os espectros no modo reflexão para o filme de Ni-Salpn eletrodepositados em espelhos de Au.....	41
Figura 20: representação da possível organização da molécula de Ni-Salpn sobre o substrato.....	42
Figura 21: (A) isotermas π -A obtidas para filmes de Langmuir de FePc a 22 °C utilizando água ultrapura na subfase. (B) Representação das possíveis organizações da molécula de FePc sobre a subfase de água ultrapura.....	43
Figura 22: variação da área molecular média vs. tempo observado durante a etapa de transposição horizontal dos filmes de Langmuir para a superfície do substrato.....	44
Figura 23: voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição do filme de FePc sobre substrato de ITO aplicando-se um intervalo de potencial entre -1,8 V e 1,5 V vs. Ag/AgCl e 30 ciclos de potenciais a 50 mV s^{-1} . Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de 1,0 mmol L^{-1} de FePc em DCM contendo 0,1 mol L^{-1} de PTBA como eletrólito suporte.....	45
Figura 24: eletrodeposição dos filmes de FePc em substrato de ITO por potencial constante de -1,5 V vs. Ag/AgCl por 3600s. Voltamograma linear obtido em solução de 1,0 mmol L^{-1} de FePc em DCM contendo 0,1 mol L^{-1} de PTBA como eletrólito suporte...	47

- Figura 25:** voltamogramas cíclicos para os filmes de FePc eletrodepositados por ciclagem de potencial e potencial constante. Solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ a 25 mV s⁻¹..... 48
- Figura 26:** espectros de absorção no UV-Vis obtidos para filmes de FePc (A) formados com 10, 20 e 30 camadas LS e (B) eletrodepositados a -1,5V vs. Ag/AgCl por 1800, 3600 e 7200 s. Os detalhes representam a variação dos valores de absorbância da banda B com as respectivas condições de formação do filme. Espectro tracejado representa o espectro para a solução de FePc em DCM..... 49
- Figura 27:** imagens de microscopia óptica dos filmes de FePc formados por LS (10, 20 e 30 camadas) e por EPC (-1,5 V a 1800, 3600 e 7200 s). Microscópio óptico acoplado ao espectrômetro micro-Raman. Lente objetiva 50X e aumento total de 500X 51
- Figura 28:** espectros de espalhamento Raman do pó de FePc e dos agregados presentes nos filmes de FePc formados por LS e por EPC. Laser de excitação 633 nm..... 52
- Figura 29:** espectros de espalhamento Raman obtidos das diferentes regiões do filme LS de FePc em relação ao espectro do complexo FePc na forma de pó. Intervalo espectral de 1400 cm⁻¹ a 1600 cm⁻¹. Laser de excitação 633 nm..... 54
- Figura 30:** espectros de espalhamento Raman dos filmes EPC de FePc eletrodepositados a -1,5 V vs. Ag/AgCl por 1800, 3600 e 7200 s. Intervalo espectral de 1400 a 1700 cm⁻¹. Laser de excitação 633 nm..... 55
- Figura 31:** voltamogramas cíclicos obtidos em solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹ para os filmes LS e EPC de FePc. $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ 56
- Figura 32:** imagens de MEV com 2500X de aumento para os filmes de FePc formados por (A) LS contendo 20 camadas e (B) eletrodepositados por 3600 s. (C e D) Espectros de EDS dos respectivos filmes de FePc. (E) Imagem de MEV com 2500 X de aumento para o substrato de ITO não recoberto..... 58
- Figura 33:** imagens topográficas 2D e 3D de AFM para os filmes de FePc obtidos por (A, C) LS com 20 camadas e (B, D) eletrodepositados por 3600 s. (E) Imagem de AFM (topografia e 3D) para o ITO não recoberto..... 59
- Figura 34:** DRX para o filme de FePc formado por 20 camadas LS e por eletrodeposição a 3600 s sobre substrato de ITO, para o complexo FePc e PTBA na forma de pó. O DRX do substrato não recoberto é representado pela curva em vermelho..... 60
- Figura 35:** espectros de FTIR no modo transmissão para o complexo de FePc disperso em pastilhas de KBr (1:100) e filme LS de FePc sobre ZnSe, e no modo reflexão para os filmes LS e EPC em espelhos de Au 62
- Figura 36:** voltamogramas cíclicos (3º ciclo) para os filmes (A) Ni-Salpn/EPC-300 s, (B) FePc/EPC-3600 s e (C) FePc/LS-20 camadas, na ausência e na presença de DA ($7,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em solução. Os voltamogramas cíclicos com linhas tracejadas representa o perfil voltamétrico da DA em solução utilizando eletrodo de ITO não recoberto..... 64
- Figura 37:** representação esquemática da oxidação da dopamina á dopaminocrome. EE = etapa eletroquímica; EQ = etapa química..... 65
- Figura 38:** representação esquemática da possível interação da DA com o centro metálico da FePc e conseqüente oxidação das ligações DA/DA-orto-quinona..... 68
- Figura 39:** representação esquemática da reação de oxidação eletrocatalítica das catecolaminas

na superfície do ITO modificado com filmes de FePc. "R" representa as diferentes cadeias alquílicas que diferenciam as catecolaminas.....	69
Figura 40: espectros de espalhamento Raman obtidos para os filmes de Ni-Salpn antes e após medidas eletroquímicas em solução de DA. Os espectros do complexo de Ni-Salpn e DA, ambos na forma de pó também são apresentados. Laser de excitação 785 nm	70
Figura 41: espectros de espalhamento Raman obtidos para os filmes (A) LS e (B) EPC de FePc antes e após medidas eletroquímicas em solução de DA. Os espectros do complexo de FePc e DA, ambos na forma de pó também são apresentados. Laser de excitação 785 nm.....	71
Figura 42: voltamogramas cíclicos para os filmes de (A) FePc/LS-20 camadas e (B) FePc/EPC-3600 s imersos em $1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ de DA. O voltamograma cíclico dos filmes em eletrólito suporte também é apresentado (linha contínua)	73
Figura 43: representação da reação de oxidação da dopamina através da formação de complexos intermediários com íons de ferro. Figura adaptada de ¹⁵² . "R" representa o grupo (-CH ₂ -NH ₂) da DA	75
Figura 44: voltamogramas cíclicos dos filmes de (A) FePc/LS-20 camadas e (B) FePc/EPC-3600 s em $1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de DA na ausência e presença de fluxo de gás N ₂ . As curvas contínuas representam as medidas realizadas em solução de DA sem qualquer pré-tratamento, enquanto as curvas tracejadas foram obtidas após 20 minutos de fluxo de gás N ₂ em solução e mantido na superfície durante toda a medida. $v = 25$ mV s ⁻¹	76
Figura 45: semi-reação de óxido/redução do grupo catecol. "R" representa as diferentes cadeias alquílicas e outros grupos funcionais que diferenciam as catecolaminas	77
Figura 46: dependência dos valores de (A) potencial de pico anódico (E_{pa}) e (B) corrente de oxidação (I_{pa}) da DA em função do pH.....	78
Figura 47: diagrama de distribuição de espécies de DA obtida de acordo com a constante de equilíbrio em função do pH.....	79
Figura 48: voltamogramas cíclicos para os filmes de (A) FePc/LS-20 camadas e (B) FePc/EPC-3600 s na presença de $1,2 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de DA. Os voltamogramas apresentam os três primeiros ciclos de potenciais aplicados em um intervalo de potencial de -1,0 a +1,0 V vs. Ag/AgCl a 25 mV s ⁻¹	81
Figura 49: voltamogramas cíclicos para os filmes de FePc/LS-20 camadas e FePc/EPC-3600 s na presença de $1,2 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de DA. Os voltamogramas apresentam o terceiro ciclo de potencial aplicado em um intervalo de potencial de -1,0 a +0,7 V vs. Ag/AgCl a 25 mV s ⁻¹	82
Figura 50: voltamogramas de pulso diferencial (varreduras anódicas) dos filmes de FePc/LS-20 camadas e FePc/EPC-3600 s na presença de $1,2 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de DA obtidos aplicando um intervalo de potencial de (A) de -1,0 a +1,0 V e (B) 0 a 0,7 V vs. Ag/AgCl a 10 mV s ⁻¹ e 50 mV de amplitude de pulso.....	83
Figura 51: voltamogramas cíclicos dos filmes finos de FePc/LS-20 camadas imersos em solução a $1,2 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ das respectivas catecolaminas (Ty, L-Dopa, DA, NEp e Ep). $v = 25$ mV s ⁻¹	85
Figura 52: voltamogramas cíclicos dos filmes finos de FePc/EPC-3600 s imersos em	

solução a $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ das respectivas catecolaminas (Ty, L-Dopa, DA, NEp e Ep). $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$	86
Figura 53: mapeamento Sammon realizado para as curvas de voltametria cíclica obtidas no intervalo de potencial de (A) -1,0 a +1,0 V, (B) 0 a +1,0 V e (C) -1,0 a 0 V vs. Ag/AgCl	89
Figura 54: voltamogramas cíclicos dos filmes finos de FePc/LS-20 camadas, imersos em solução a $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ das respectivas misturas de catecolaminas: (A) DA+Ty, (B) DA+L-Dopa, (C) DA+NEp e (D) DA+Ep. $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$	90
Figura 55: voltamogramas cíclicos dos filmes finos de FePc/EPC-3600 s, imersos em solução a $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ das respectivas misturas de catecolaminas: (A) DA+Ty, (B) DA+L-Dopa, (C) DA+NEp e (D) DA+Ep. $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$	91
Figura 56: representação esquemática das estruturas moleculares das catecolaminas: L-tirosina, L-Dopa, dopamina, noroepinefrina e epinefrina. Marcação em azul representa o grupo amino ($-\text{NH}_2$), em verde o grupo catecol (grupo responsável pelo processo redox observado) e em vermelho os demais grupos funcionais ligados à cadeia alquílica..	92
Figura 57: (A) Voltametria cíclica com diferentes velocidades de varreduras realizada para os filmes de FePc/LS-20 camadas em eletrólito suporte após sucessivas ciclagens em solução de dopamina. (B) Variação da corrente de pico em função da velocidade de varredura.....	94
Figura 58: dependência dos valores de corrente de pico em função da concentração de DA. Análises realizadas por voltametria de pulso diferencial em triplicata ($n = 3$).....	95
Figura 59: dependência dos valores de corrente de pico em função da concentração de L-Dopa. Análises realizadas por voltametria de pulso diferencial em triplicata ($n = 3$).....	96
Figura 60: voltamogramas cíclicos para os filmes de (A) FePc/LS-20 camadas e (B) FePc/EPC-3600s na presença de $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ de L-Dopa e Benserazida. (C) representação da estrutura química da L-Dopa e Benserazida, diferenciando os grupos catecol e pirogalol, respectivamente.....	101
Figura 61: Relação da corrente relativa para a detecção de L-Dopa na presença de benserazida (BEN). Corrente Relativa = [corrente anódica L-Dopa+BEN/corrente L-Dopa] x 100).....	102
<hr/>	
Figura A1: espectro de absorção no UV-vis para (A) $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ em solução aquosa (absorção ampliada em 5 x) e para (B) $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do ligante <i>Salpn</i> e (C) $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo <i>Ni-Salpn</i> dissolvidos em DCM. A Figura em detalhe indica os respectivos comprimentos de onda observados para cada espectro de absorção obtido.....	120
Figura A2: espectros de FTIR obtidos para o ligante <i>Salpn</i> e para o complexo <i>Ni-Salpn</i> em um intervalo espectral de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando pó disperso empastilhas de KBr (1:100). Resolução de 4 cm^{-1} e 128 <i>scans</i> . Espectros normalizados.....	121
Figura A3: espectros de espalhamento Raman apresentados para o ligante <i>Salpn</i> e para o complexo <i>Ni-Salpn</i> , ambos na forma de pó, em um intervalo espectral de 500 a 2000 cm^{-1} utilizando linha de excitação de 514, 633, e 785 nm.....	123
Figura A4: curvas de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTG) do (A) ligante <i>Salpn</i> e do (B) complexo <i>Ni-Salpn</i>	125
Figura A5: voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo (GC) modificado com	

os filmes Ni-Salpn em 0,1 KCl mol L ⁻¹ a 25 mV s ⁻¹	127
Figura A6: espectros de impedância eletroquímica (OCP) no plano complexo obtidos para o filme fino Ni-Salpn após sucessivas ciclagens de potencial em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ a 25 mV s ⁻¹ . Linhas contínuas representam as curvas de ajuste. Detalhe: ampliação da região de alta frequência.....	128
Figura A7: representação esquemática dos circuitos equivalentes obtidos para os ajustes aplicados nos espectros de impedância representados na Figura A6. A) Circuito de Randles e B) RCPE paralelos.....	128
Figura A8: espectros de impedância eletroquímica (OCP) no plano complexo obtido para o filme de Ni-Salpn após diferentes tempos de imersão em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹	129
Figura A9: variação dos valores de CPE e R _{ct} em função do tempo de imersão em solução de KCl a 0,1 mol L ⁻¹ . Estudo realizado com o eletrodo de GC modificado com Ni-Salpn.....	130
Figura A10: (A) variação de massa e de frequência durante a ciclagem de potencial em solução aquosa para o eletrodo de disco de Au modificado com filme de Ni-Salpn. (B) Variação de frequência em função do potencial aplicado em cada ciclo de potencial realizado em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹	132

Lista de Tabelas

Tabela 1: valores de potenciais observados nos voltamogramas cíclicos obtidos em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ para os filmes eletrodepositados por ciclagem de potencial e potencial constante.....	30
Tabela 2: atribuições das bandas dos espectros Raman obtidos para o filme de Ni- <i>Salpn</i> eletrodepositados a +1,2V vs. Ag/AgCl em diferentes tempos e do complexo de Ni- <i>Salpn</i> na forma de pó.....	34
Tabela 3: valores de potenciais redox observados nos voltamogramas cíclicos obtidos em solução aquosa para os filmes de Ni- <i>Salpn</i> eletrodepositados em diferentes intervalos de tempo.....	37
Tabela 4: atribuição das bandas observadas nos espectros de espalhamento Raman da FePc na forma de pó e da região homogênea dos filmes de FePc obtidos por LS e EPC.....	53
Tabela 5: valores de potenciais redox nos voltamogramas cíclicos obtidos em solução aquosa para os filmes LS e EPC de FePc.....	57
Tabela 6: organização molecular de filmes finos de FePc obtidos por diferentes técnicas de deposição.....	63
Tabela 7: valores de potenciais referentes aos processos redox da DA em solução utilizando eletrodo de ITO não recoberto e recoberto com filmes finos derivados de Ni- <i>Salpn</i> e FePc.....	66
Tabela 8: valores de pKa das catecolaminas em estudo.....	80
Tabela 9: potencial e corrente de pico anódico observado para a oxidação das catecolaminas utilizando filmes de FePc/LS e FePc/EPC.....	87
Tabela 10: parâmetros analíticos dos filmes de FePc/LS e FePc/EPC para a determinação de DA e L-Dopa.....	96
Tabela 11: parâmetros analíticos de diferentes filmes reportados na literatura para a detecção de DA.....	97
Tabela 12: parâmetros analíticos de diferentes filmes reportados na literatura para a detecção de L-Dopa.....	98
Tabela 13: quantificação de L-Dopa na amostra farmacêutica PROLOPA [®]	99
<hr/>	
Tabela A1: atribuição das principais bandas vibracionais observadas nos espectros de FTIR do ligante <i>Salpn</i> e do complexo Ni- <i>Salpn</i> ^{112,179,180,184}	122
Tabela A2: atribuição das principais bandas vibracionais observadas nos espectros de espalhamento Raman do ligante <i>Salpn</i> e do complexo Ni- <i>Salpn</i> ^{112,179}	124

Apresentação da Tese

Esta tese de doutorado apresenta os resultados obtidos no período de março de 2013 a agosto de 2017. O trabalho foi realizado em sua maioria nos laboratórios do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNESP, campus de Presidente Prudente, sob orientação do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino e coorientação do Prof. Dr. Frank Nelson Crespilho, com financiamento da FAPESP. Um estágio de doutorado sanduíche também financiado pela FAPESP, com um ano de duração, foi desenvolvido no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Portugal, sob orientação do Prof. Dr. Christopher Michael Ashton Brett. A tese apresenta o estudo da formação de filmes finos de Ni-*Salpn* e FePc por LS e eletrodeposição e a avaliação do efeito da arquitetura supramolecular na determinação eletroquímica de compostos do grupo catecolaminas em solução.

O Capítulo I apresenta uma breve introdução sobre filmes sólidos, da aplicação dos complexos derivados de base de *Schiff* (Ni-*Salpn*) e ftalocianinas (FePc). A biossíntese, funcionalidade e detecção das principais catecolaminas também foram reportadas brevemente no Capítulo I. O Capítulo II relata em detalhes os materiais e métodos. O Capítulo III aborda os resultados e discussões originados dos estudos com o complexo Ni-*Salpn* a partir das técnicas de Langmuir, UV-vis, Raman, voltametria cíclica, AFM, MEV, DRX e FTIR. O Capítulo IV traz os resultados e discussões provenientes dos estudos realizados com o complexo FePc a partir das mesmas técnicas descritas no Capítulo III. Os resultados da avaliação eletroquímica qualitativa na presença de dopamina foram abordados no Capítulo V para o filme de Ni-*Salpn* e FePc.

O Capítulo VI aborda as principais influências experimentais tais como: concentração do analito, oxigênio eletroativo e efeito do pH, como também o efeito da janela de potencial na aplicação dos filmes de FePc como sensor para catecolaminas, utilizando dopamina como

padrão. O comportamento eletroquímico dos filmes de FePc na presença das demais catecolaminas, tais como L-tirosina, L-Dopa, norepinefrina e epinefrina foram aprofundados e descritos no Capítulo VII. O Capítulo VIII aborda os resultados finais da aplicação sensorial, através da obtenção de curvas analíticas com solução padrão e análises em amostra farmacêuticas. As conclusões foram descritas no Capítulo IX. A síntese e caracterização do complexo de Ni-*Salpn*, e o estudo da estabilidade eletroquímica dos filmes de Ni-*Salpn* em solução aquosa estão descritos nos Anexos I e II, respectivamente.

Além disso, os resultados obtidos foram publicados na forma de artigo, os quais seguem listados abaixo:

- **Cibely S. Martin**, Carla Gouveia-Caridade, Frank N. Crespilho, Carlos J.L. Constantino, Christopher M.A. Brett. Nickel-N,N'-*bis*(salicylidene)-1,3-propanediamine (Ni-*Salpn*) film-modified electrodes. Influence of electrodeposition conditions and of electrode material on electrochemical behaviour in aqueous solution. *Electrochimica Acta*, p. 80-91, **2015**.
- **Cibely S. Martin**, Carla Gouveia-Caridade, Frank N. Crespilho, Carlos J.L. Constantino, Christopher M.A. Brett. Iron Phthalocyanine Electrodeposited Films: Characterization and Influence on Dopamine Oxidation. *Journal of Physical Chemistry. C*, v. 120, p. 15698-15706, **2016**.
- **Cibely S. Martin**, Priscila Aléssio, Frank N. Crespilho, Carlos J.L. Constantino. Supramolecular Arrangement of Iron Phthalocyanine in Langmuir-Schaefer and Electrodeposited Thin Films. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology (Print)*, **2017**.

Sumário

<i>Capítulo I - Introdução e Objetivos</i>	01
1.1 Filmes Finos de Complexos Metálicos: Base de <i>Schiff</i> e Ftalocianinas	01
1.1.1 Base de <i>Schiff</i>	02
1.1.2 Ftalocianinas	03
1.2 Características Químicas dos Metais Níquel e Ferro	05
1.3 Catecolaminas	06
1.4 Objetivo Geral	08
 <i>Capítulo II -Materiais e Métodos</i>	 10
2.1 Síntese do Complexo <i>N,N'</i> -bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina de Níquel (II)	10
2.2 Obtenção de Filmes de Langmuir-Schaefer (LS)	10
2.3 Obtenção dos Filmes por Eletrodeposição	12
2.3.1 Pré-tratamento do substrato	12
2.3.2 Parâmetros de formação dos filmes eletrodepositados	12
2.4 Caracterização Eletroquímica	13
2.5 Caracterização Estrutural e Morfológica	14
2.5.1 Absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis).....	14
2.5.2 Espalhamento micro-Raman	15
2.5.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	15
2.5.4 Cristalinidade	16
2.5.5 Caracterização morfológica por AFM e MEV	16
2.6 Avaliação Qualitativa na Presença em Dopamina em Solução	17
2.7 Parâmetros Experimentais que Influenciam na Resposta Eletroquímica dos Filmes de FePc na Presença de Dopamina	17
2.8 Avaliação Eletroquímica dos Filmes de FePc na Presença de Catecolaminas..	18
2.9 Avaliação Sensorial para Determinação de Dopamina e L-Dopa.....	19
2.10 Análise em Amostra Farmacêutica	19
2.11 Projção Multidimensional	22
 <i>Capítulo III - Filmes de Ni-Salpn</i>	 23
3.1 Obtenção e Caracterização dos Filmes de Ni-Salpn	23
3.1.1 Filmes de Langmuir: isoterma π -A	23
3.1.2 Filmes eletrodepositados	26
3.2 Otimização e Caracterização dos Filmes Eletrodepositados por Potencial Constante (EPC).....	30
3.2.1 Monitoramento do crescimento dos filmes	31
3.2.2 Caracterização por micro-Raman	32
3.2.3 Comportamento eletroquímico em solução aquosa	35
3.3 Caracterização Morfológica	37
3.4 Cristalinidade	38
3.5 Organização Molecular	40
 <i>Capítulo IV - Filmes de FePc</i>	 43
4.1 Obtenção dos Filmes de FePc	43
4.1.1 Filmes de Langmuir-Schaefer (LS)	43
4.1.2 Filmes eletrodepositados	44
4.2 Otimização e Caracterização dos Filmes LS e EPC	48

4.2.1 Monitoramento do crescimento	48
4.2.2 Caracterização por espalhamento Raman	51
4.2.3 Comportamento eletroquímico dos filmes em solução aquosa.....	55
4.3 Caracterização Morfológica	58
4.4 Cristalinidade	60
4.5 Organização Molecular	61
<i>Capítulo V - Caracterização Eletroquímica dos Filmes Finos em Dopamina</i>	64
5.1 Caracterização Eletroquímica Qualitativa	64
5.2 Caracterização via micro-Raman pós Análises Eletroquímicas em Dopamina	70
<i>Capítulo VI - Parâmetros Experimentais que Influenciam nas Medidas Eletroquímicas dos Filmes de FePc na Presença de Dopamina</i>	73
6.1 Efeito da Concentração do Analito (Dopamina)	73
6.2 Efeito do Oxigênio Eletroativo	74
6.3 Efeito do pH	77
6.4 Influência do Intervalo de Potencial Aplicado	80
<i>Capítulo VII - Avaliação Eletroquímica dos Filmes de FePc na Presença de Catecolaminas</i>	84
7.1 Comportamento Eletroquímico em “Solução Separada”	84
7.2 Comportamento Eletroquímico em “Solução Misturada”	89
7.3 Comparação da Interação Filme/Catecolaminas	91
<i>Capítulo VIII - Avaliação Sensorial para Determinação de Dopamina e L-Dopa</i>	95
8.1 Curvas de Calibração	95
8.2 Reprodutibilidade, Repetibilidade e Estabilidade	98
8.3 Aplicação em Amostra Farmacêutica	99
<i>Capítulo IX - Conclusão</i>	94
<i>REFERÊNCIAS</i>	108
<i>Anexo I - Caracterização do Complexo Ni-Salpn</i>	120
<i>Anexo II - Estabilidade Eletroquímica do Filme Ni-Salpn em Solução Aquosa</i>	126

Capítulo I - Introdução e Objetivos

1.1 Filmes Finos de Complexos Metálicos: Bases de *Schiff* e Ftalocianinas

Diferentes materiais no estado sólido, tais como metais, compostos híbridos orgânico-inorgânico, polímeros e alguns materiais biológicos, podem realizar interações moleculares que permitem a formação de películas mononucleares com a superfície do substrato e/ou polimoleculares entre as camadas formadas, as quais são denominadas de filmes sólidos. Os filmes sólidos podem ser classificados em relação a sua espessura, sendo denominados filmes espessos quando apresentam espessuras superiores a 1,0 μm e filmes finos para espessuras entre 1,0 μm e 100 nm¹. Nos últimos anos a denominação de filmes ultra-finos também tem sido utilizada para filmes com espessuras inferiores a 100 nm¹.

A tecnologia de materiais tem atraído muito interesse para o processamento de materiais sólidos para a obtenção de filmes finos, os quais podem ser aplicados no desenvolvimento de células solares², dispositivos ópticos³⁻⁴, transdutores⁴, sensores⁵ e biossensores⁶. Dentre os materiais sólidos existentes, os derivados de compostos orgânicos têm atraído grande interesse devido a grande variedade de grupos funcionais, alternância na configuração eletrônica, estabilidade química e térmica desses compostos. Além dessas características, a possibilidade da inserção de metais de transição na estrutura orgânica, os chamados complexos metálicos, podem proporcionar diferentes propriedades físicas e químicas ao composto, tanto em sua forma de complexo, como também quando estruturado na forma de filmes sobre diferentes substratos. Na literatura existe uma gama de complexos metálicos utilizados para a formação de filmes finos, dentre estes se destacam os complexos metálicos derivados dos ligantes de porfirinas⁷⁻⁹, ftalocianinas^{7, 10-12} e derivados de base de *Schiff*¹³⁻¹⁵.

1.1.1 Base de Schiff

As bases de *Schiff* ou azometinas são uma classe de composto orgânico muito versátil e que possui uma variedade de substituintes. Esses compostos recebem esse nome em homenagem a Hugo Schiff, que em 1864, através de reações entre anilina e derivados de aldeídos, descobriu a formação da ligação do tipo imina ($C=N$)¹⁶⁻¹⁸. Hoje se sabe que as sínteses mais comuns das bases de *Schiff* envolvem a adição nucleofílica de aminas em aldeídos ou cetonas sobre condições de refluxo.

As bases de *Schiff* (Figura 1) podem ser representadas por $RR'C=NR''$, sendo R grupos aromáticos (arilo), R' átomo de hidrogênio ou grupos alquil e R'' grupos alquil ou aromáticos. Além disso, pontes do tipo *N,N'* podem ser formadas entre duas ou mais ligações iminas, aumentando ainda mais a variedade de compostos de base de *Schiff*. Comumente, os compostos de *Schiff* são classificados como ligantes do tipo NO, N_2O_2 (centro de coordenação), em que os átomos de oxigênio podem ser substituídos por átomos de enxofre ou nitrogênio.

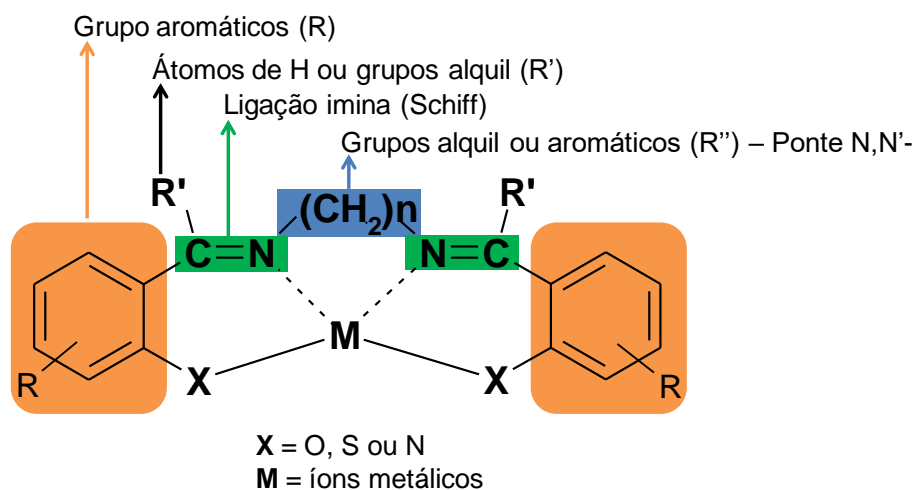


Figura 1: representação esquemática da estrutura molecular de compostos derivados de base de *Schiff*.

No centro de coordenação, íons metálicos podem ser inseridos, formando diferentes tipos de complexos metálicos. Entre os íons metálicos mais utilizados estão os metais de

transição, tais como: Ag(II), Co(II), Cu(II), Gd(II), Hg(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)¹⁹⁻²¹. Os complexos metálicos do tipo *Schiff* se destacam, em geral, pela simplificada rota sintética, estabilidade diante da presença de oxigênio, elétrons π conjugados, maleabilidade estérica²²⁻²³, como também importantes propriedades biológicas, o que favorece a aplicação em reações catalíticas biomiméticas²⁴⁻²⁶. Assim, os complexos metal-*Schiff* têm sido utilizados como catalisadores e como modificadores de substratos sólidos na forma de filmes finos para diferentes aplicações^{13, 27-29}.

Entre os diferentes complexos de *Schiff*, os complexos metálicos contendo o ligante *N,N'*-bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina (*Salpn*) têm sido foco no desenvolvimento de novos materiais devido sua aplicação em diferentes áreas³⁰⁻³¹. Kurtaran e *et al.*³² descrevem a eficiente atividade biológica de complexos metálicos derivados do ligante *Salpn* como agente antimicrobial. O ligante *Salpn* também pode ser utilizado como agente complexante em titulações potenciométricas e de complexação, como descrito por Kormah e Kiliç³³. No entanto, a utilização do ligante *Salpn* para formação de filmes finos sobre substratos condutores tem sido pouco explorada³⁴. Dessa forma, os complexos metal-*Salpn* apresentam propriedades promissoras e de grande interesse para o estudo e caracterização da formação de filmes finos de metal-*Salpn* sobre diferentes substratos condutores, para posterior aplicação como sensor eletroquímico de amostras de importância clínica e/ou farmacêutica.

1.1.2 Ftalocianinas

A fórmula química da ftalocianina foi determinada por Linstead *et al.*³⁵ em 1934, porém existem relatos que descrevem que a descoberta das ftalocianinas ocorreu em 1907 por Braun e Tchemiac³⁶. As moléculas de ftalocianina são constituídas por quatro unidades isoindol ligadas umas às outras por átomos de nitrogênio, formando um macrocíclico de fórmula molecular geral $C_{32}H_{16}N_8$, como ilustrado na Figura 2. Diferentes grupos

substituintes tais como sulfonatos, alquil, aril, entre outros ³⁷⁻⁴⁰, podem ser adicionados aos anéis aromáticos do grupo isoindol, aumentando a variedade e aplicabilidade das moléculas de ftalocianinas. Além disso, íons metálicos podem ser inseridos ao centro de coordenação, formando os complexos metálicos de ftalocianinas (MPc). Entre os íons metálicos mais utilizados, se destacam os metais de transição, tais como: Fe(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(II)/Ru(III), Co(II), Rh(II), Mn(III), Cr(II) ⁴¹⁻⁴².

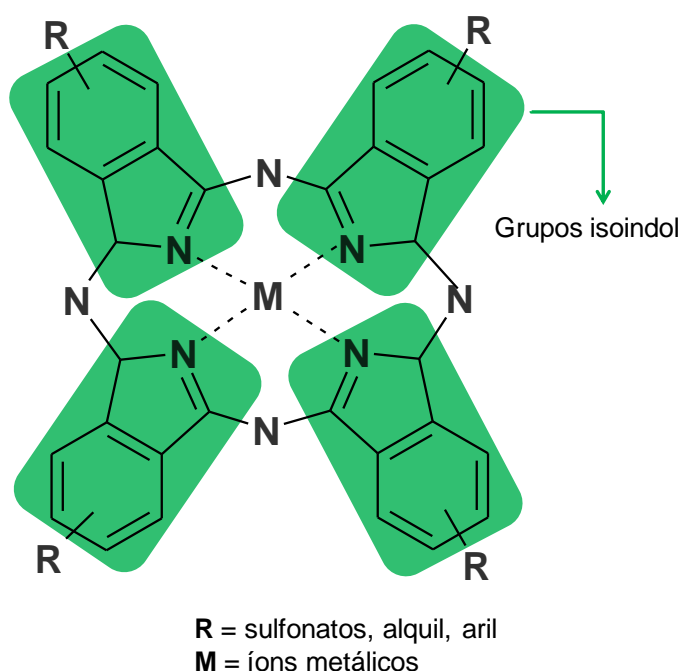


Figura 2: representação esquemática da estrutura molecular de compostos derivados de ftalocianinas.

Os complexos metálicos de ftalocianinas se destacam, em geral, pela alta estabilidade térmica e química, pela estrutura eletrônica conjugada (18 elétrons π), eletroatividade, fotocondutividade, eletrocromismo ⁴³⁻⁴⁶, o que garante a essa classe de complexos metálicos diferentes aplicações na forma de filmes finos ^{43, 47-49}. Dentre as propriedades que as diferentes MPc apresentam, as ftalocianinas de ferro(II) (FePc) se destacam devido à alta atividade catalítica para a redução de oxigênio em meio aquoso ⁵⁰⁻⁵¹. Essa atividade catalítica ocorre através da transferência de carga do centro metálico para o orbital π^* das moléculas de

O₂, levando a um enfraquecimento da ligação O–O¹. Além disso, a possibilidade de interação entre o centro metálico de ferro e moléculas que contenham átomos de nitrogênio, em particular grupos –NH₂ ou –NH₃⁺, também têm sido alvo de estudo nos últimos anos⁵²⁻⁵⁶. Essas interações permitem não somente a formação de filmes estáveis, mas também aumentam a estabilidade e a seletividade de eletrodos modificados para aplicação de sensores para moléculas que contenham grupos –NH₂⁵⁶.

A deposição de filmes de FePc sobre diferentes substratos sólidos tem sido desenvolvida utilizando as técnicas de Langmuir-Blodgett (LB), *Layer-by-Layer* (LbL) e evaporados (PVD)^{47, 56-57}. No entanto, pouco relato tem sido encontrado sobre filmes eletrodepositados e LS, o que aumenta o interesse para o estudo e caracterização da formação de filmes de FePc por outras técnicas de deposição, e posterior aplicação como sensor, em especial para analitos com grupos –NH₂.

1.2 Características Químicas dos Metais Níquel e Ferro

Níquel é um metal de transição com número atômico 28 ([Ar] 3d⁸ 4s²), cuja forma iônica bivalente é a mais estável (3d⁸). A configuração d⁸ é ideal para a formação de complexo quadrado planar de spin baixo com forte campo ligante e complexo tetraédrico de spin alto (coordenação com quatro ligantes). Entre esses complexos existe um importante balanço eletrônico e estérico, sendo em geral verdes na forma tetraédrica e marron na forma de quadrado planar. Em solução há um equilíbrio entre as formas geométricas citadas⁵⁸. O metal Ni(II) pode formar complexos bipiramidal trigonal, piramidal quadrada (ambas de coordenação com cinco ligantes) e octaédricos (coordenação com seis ligantes), porém depende da força do ligante envolvido⁵⁸. Estudos do comportamento eletroquímico de complexos derivados de níquel demonstram a possibilidade de estabilização de Ni(III) e Ni(I)

¹ Segundo a Teoria do Orbital Molecular (TOM) o O₂ possui orbitais π* vazios de baixa energia que são capazes

em solução a partir de complexos contendo Ni(II)⁵⁹. Essa propriedade é uma das principais vantagens para a utilização de complexos de Ni(II) para aplicação em catálises⁶⁰ e eletrocatálises⁶¹.

Ferro é um metal de transição com número atômico 26 ($[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$), cujas formas iônicas mais comuns são a bivalente (Fe(II) – d^6) e trivalente (Fe(III) – d^5). O Fe(III) é fracamente estável podendo ser facilmente reduzida a Fe(II). A configuração d^5 com spin alto do Fe(III) apresenta uma transição d-d proibida por spin, formando complexos octaédricos, que em geral não apresentam coloração na região do espectro visível, enquanto que, a maioria dos complexos de Fe(II) – d^6 apresenta spin alto⁵⁸. Complexos e sais derivados de Fe(II) são amplamente aplicados em estudos eletroquímicos devido ao comportamento altamente reversível do par redox Fe(II)/Fe(III)⁶². No entanto, alguns estudos também demonstram a possibilidade de formação eletroquímica de complexos de Fe(I), porém são altamente dependentes dos solventes e grau de coordenação envolvido⁶³.

1.3 Catecolaminas

A determinação de catecolaminas por diferentes métodos analíticos tem sido foco de intensivas pesquisas devido sua importância em funções biológicas e por apresentar grande significância clínica⁶⁴⁻⁶⁶. Uma mudança nos níveis de catecolaminas no organismo pode ser decorrente do estresse, doenças cardíacas e psiquiátricas⁶⁷⁻⁶⁹. No sistema metabólico, as catecolaminas são derivadas do aminoácido L-tirosina, o qual por reações enzimáticas formam sequentemente L-3,4-dihidroxifenilalanina (L-Dopa), dopamina, noroepinefrina e epinefrina, como representado na Figura 3. Dentre as catecolaminas citadas, a dopamina é um dos mais importantes neurotransmissores, pois atua nos sistemas nervoso central, renal, cardiovascular e hormonal⁷⁰⁻⁷³. No sistema nervoso central a dopamina é encontrada nas

glândulas basais², sendo que concentrações menores que 10 nmol L^{-1} podem ser indícios da doença de Parkinson e superiores a 10 nmol L^{-1} indícios de esquizofrenia^{70, 74-75}. Em geral, pacientes portadores dessas doenças são tratados com medicamentos contendo L-Dopa, e/ou o inibidor da *dopa descarboxilase*⁷⁶. Assim, a capacidade de controlar fisiologicamente a alteração da concentração de L-Dopa e dopamina pode beneficiar na avaliação da eficácia terapêutica em relação à doença de Parkinson⁷⁷, uma vez que as catecolaminas podem ser determinadas a partir do plasma, tecidos cerebrais e da urina⁷⁸⁻⁸⁰.

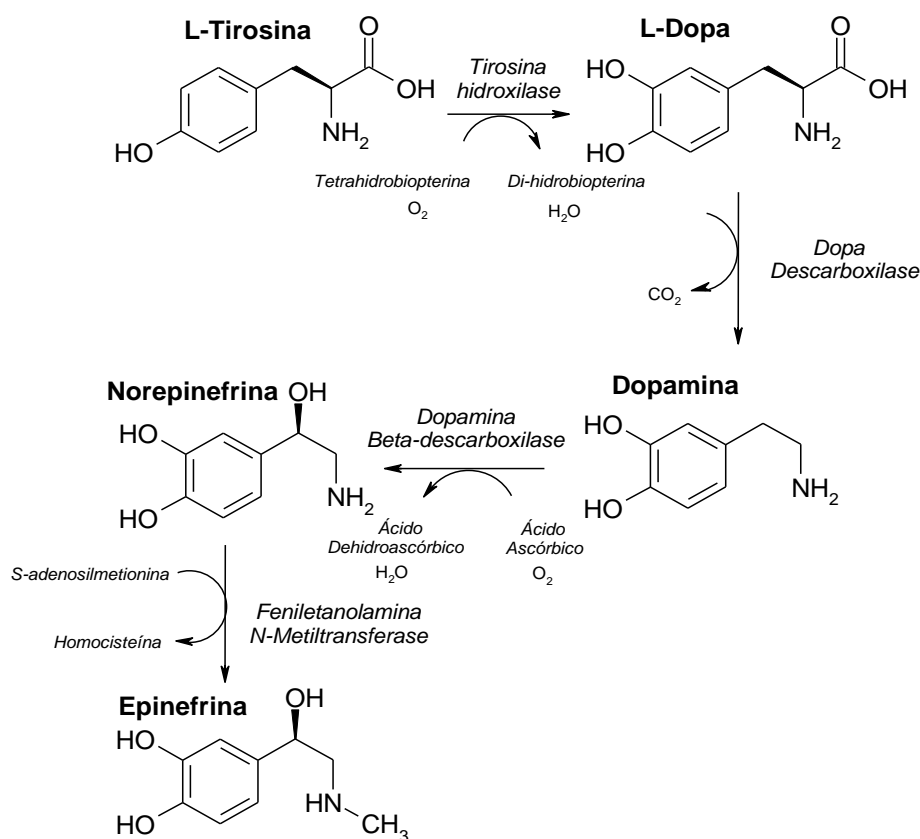


Figura 3: representação esquemática da biossíntese das catecolaminas no organismo. Adaptado de⁸¹.

As técnicas radioenzimáticas⁸²⁻⁸³, de cromatografia⁸⁴⁻⁸⁵, eletroforese capilar⁸⁶⁻⁸⁷ e voltamétricas^{11, 88} são as mais comuns para a determinação dessa classe de

² Glândulas de base, constituídas por um conjunto de núcleos no cérebro com diferentes estruturas e atividades que atuam como uma unidade funcional. Os principais constituintes dessas glândulas de base são: corpo estriado, globo pálido, núcleo subtalâmico e substância negra. Dentre essas, a substância negra é uma região do mesocefálico constituída principalmente por neurônios dopaminérgicos (receptores da dopamina).

neurotransmissores. No entanto, uma abordagem eletroquímica apresenta vantagens sobre os outros métodos de análise, entre essas podemos citar o desenvolvimento de sensores de tamanhos reduzidos, que podem ser diretamente utilizados em organismos vivos, e por causa de sua rápida resposta, os neurotransmissores podem ser monitorados em tempo real ⁸⁹. Além disso, os eletrodos modificados podem apresentar vantagens na determinação das catecolaminas: maior sensibilidade, melhor seletividade, aquisição de respostas mais rápidas, análise simultânea de duas ou mais catecolaminas e determinação em amostras clínicas e farmacêuticas sem a necessidade de pré-tratamentos.

1.4 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho se baseia na deposição de filmes finos de complexos metálicos sobre substratos condutores (eletrodos modificados) utilizando as técnicas de Langmuir-Schaefer (LS) e eletrodeposição na análise do efeito da arquitetura supramolecular destes filmes para aplicação dos eletrodos modificados como sensores para catecolaminas. A arquitetura molecular se baseia no estudo geral das características dos filmes, tais como: propriedades ópticas, morfologia, organização molecular e cristalinidade.

O estudo do efeito da arquitetura supramolecular na aplicação sensorial para a determinação de catecolaminas se fundamenta em duas possíveis comparações: i) filmes finos de diferentes complexos metálicos (FePc e Ni-Salpn) obtidos pela mesma técnica de deposição (eletrodeposição); ii) filmes finos de um mesmo complexo metálico (FePc) obtidos variando-se a técnica de deposição (Langmuir-Schaefer e eletrodeposição).

Assim, os objetivos específicos são:

- 1) Obtenção de filmes finos em superfícies condutoras através das técnicas de LS e eletrodeposição.
- 2) Otimizar as condições de formação dos filmes finos, controlando a cinética de crescimento através da espectroscopia de absorção no UV-Vis e de estudos eletroquímicos em solução aquosa.
- 3) Determinação da arquitetura molecular dos filmes finos de complexos metálicos através das técnicas microscópicas MEV e AFM (morfologia em escala nanométrica), espalhamento micro-Raman (morfologia e imagem química em escala micrométrica), FTIR (organização molecular) e DRX (cristalinidade).
- 4) Avaliação eletroquímica dos eletrodos modificados em solução aquosa: investigação do efeito da concentração do analito, oxigênio eletroativo, pH e janela de potencial.
- 5) Determinar as interações nos filmes finos com os analitos (da classe das catecolaminas) por voltametria cíclica e micro-Raman.
- 6) Verificar o desempenho dos eletrodos modificados como sensores para substâncias farmacêuticas da classe das catecolaminas como L-dopa e dopamina.

Capítulo II - Materiais e Métodos

2.1 Síntese do Complexo *N,N'*-bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina de Níquel (II)

O complexo *N,N'*-bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina de níquel(II) (Ni-*Salpn*) foi sintetizado de acordo com procedimentos adaptados da literatura^{31, 90}. A síntese do complexo Ni-*Salpn* foi realizada a partir da solubilização de 1,0 mol do ligante *N,N'*-bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina (*Salpn*, Sigma-Aldrich, MM = 282,337 g mol⁻¹) e 1,0 mol de acetato de níquel (II) tetrahidratado (Ni(Ac)₂.4H₂O, Sigma-Aldrich, MM = 248,86 g mol⁻¹) em 50 mL de etanol. A solução foi mantida em refluxo por 8 horas sob agitação magnética constante e aquecimento a 40 °C^{31, 90}. O complexo Ni-*Salpn* de coloração verde foi filtrado, lavado com etanol, recristalizado em metanol e seco em temperatura ambiente. A Figura 4 ilustra a equação geral da síntese do complexo Ni-*Salpn*.

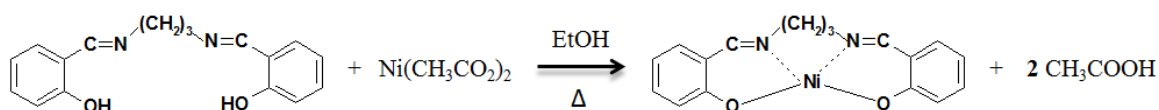


Figura 4: equação geral da síntese do complexo Ni-*Salpn*.

Após a síntese, o complexo Ni-*Salpn* foi caracterizado por UV-Vis, FTIR, Raman e análise térmica para a confirmação da complexação do metal ao centro de coordenação N₂O₂ do ligante *Salpn*. Os resultados e discussão referentes à caracterização do complexo Ni-*Salpn* são descritos no Anexo I. Difração de raios-X (DRX) também foi realizada para posterior comparação com os filmes de Ni-*Salpn*, sendo indexada ao pó a ficha cristalográfica PDF: 41-1758.

2.2 Obtenção de Filmes de Langmuir-Schaefer (LS)

Os experimentos relacionados com a formação de filmes de Langmuir e de LS foram realizados em uma Cuba de Langmuir KSV 2000 equipada com placa de Wilhelmy. Os filmes de Langmuir foram formados sobre subfase de água ultrapura (18,2 MΩ cm), através da

compressão simétrica das barreiras com velocidade de 10 mm min^{-1} . O volume e a concentração da solução espalhada sobre a interface ar/água variaram de acordo com o complexo metálico. A formação dos filmes de Langmuir foi acompanhada pelas curvas de isotermas de pressão de superfície por área molecular média (isotermas π -A) com temperatura controlada de 22 °C.

Os estudos da formação dos filmes de Langmuir de Ni-*Salpn* foram realizados variando-se o volume e a concentração da solução de Ni-*Salpn* espalhada na interface ar/água, como segue: i) com concentração fixa em 0,34 mg mL^{-1} de Ni-*Salpn* dissolvidos em diclorometano (DCM) foram espalhados 250, 500 e 750 μL ; ii) com volume fixo em 250 μL variou-se a concentração da solução em 0,34, 0,68 e 1,00 mg mL^{-1} . Na tentativa de formação de filmes de Langmuir mais estáveis. O estudo da inserção de sais na subfase também foi realizado. Nesse estudo foram utilizadas soluções a 0,1 mmol L^{-1} de cloreto de sódio (NaCl), acetato de níquel (II) ($\text{Ni}(\text{Ac})_2$) e cloreto de cádmio (CdCl_2). Além disso, também foi realizado o estudo de coordenação *in situ*, utilizando solução de 0,46 mg mL^{-1} do ligante *Salpn* em DCM espalhados na interface ar/água contendo 1,0 mmol L^{-1} de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ na subfase. No entanto, nenhum desses estudos realizados proporcionou a formação de filmes de Langmuir estáveis.

A formação do filme de Langmuir de FePc foi realizada pelo espalhamento 350 μL da solução de 0,50 mg mL^{-1} de FePc (Kodak, $\text{MM} = 568,38 \text{ g mol}^{-1}$) dissolvidos em DCM sobre a subfase de água ultrapura. Após 20 minutos em repouso (evaporação do solvente), o filme de Langmuir foi formado pela compressão simétrica das barreiras. Os filmes LS de FePc foram produzidos pela transferência dos filmes de Langmuir da interface ar/água para a superfície de ITO (na posição horizontal) mantendo a pressão de superfície constante em 24 mN m^{-1} . Assim, filmes de LS de FePc foram obtidos com a transferência de 10, 20 e 30 camadas LS (transferência manual).

2.3 Obtenção dos Filmes por Eletrodeposição

As análises eletroquímicas de formação e caracterização dos filmes foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, contendo o eletrodo de Ag/AgCl (Sat. KCl 3 mol L⁻¹) como eletrodo de referência, fio de platina como eletrodo auxiliar e eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO) como eletrodo de trabalho, conectados a um potenciostato/galvanostato μ -autolab tipo III (Metrohm/Pensalab) controlado pelo programa GPES 4.9 ou NOVA. Os substratos de ITO foram adquiridos da Sigma-Aldrich com resistividade de superfície de 8-12 Ω /sq.

2.3.1 Pré-tratamento do substrato

Antes da formação dos filmes finos sobre a superfície de ITO, foram realizadas etapas de limpeza e pré-tratamento dos substratos. Os substratos de ITO foram previamente limpos com álcool isopropílico e deixados em banho de ultrassom por aproximadamente 10 minutos. Em seguida foram tratados em solução básica contendo a proporção em volume de: 6H₂O:1H₂O₂(30%):1NH₄OH. Os eletrodos de ITO foram totalmente submersos na solução, colocados em aquecimento a 70°C por 10 minutos e deixados resfriar em temperatura ambiente. Após o tratamento básico, os eletrodos de ITO foram lavados com água ultrapura e álcool isopropílico para auxílio na secagem. As áreas dos eletrodos de ITO foram delimitadas com fita “parafilm” com área geométrica de aproximadamente 1,0 cm².

2.3.2 Parâmetros de formação dos filmes eletrodepositados

Os filmes finos de Ni-Salpn e FePc foram obtidos pelas técnicas de eletrodeposição potenciodinâmica (ciclagem de potencial) e potenciostática (potencial constante). A formação dos filmes por ciclagem de potencial foi realizada para compreender o mecanismo, características eletroquímicas de formação e crescimento sobre o substrato condutor. De forma complementar, filmes finos também foram obtidos por aplicação de potencial

constante com o intuito de avaliar o efeito dos parâmetros de eletrodeposição, tais como potencial e tempo de eletrodeposição, sobre as características estruturais e eletroquímicas dos filmes em solução aquosa.

A formação dos filmes finos eletrodepositados de Ni-*Salpn* foi realizada em solução de 1,0 mmol L⁻¹ do complexo Ni-*Salpn* dissolvidos em DCM contendo 0,1 mol L⁻¹ de perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) como eletrólito suporte. A obtenção dos filmes por ciclagem de potenciais, foram realizados aplicando 15 ciclos de potenciais a 50 mV s⁻¹ em um intervalo de potencial de 0 a 1,4 V vs. Ag/AgCl em temperatura ambiente (sala climatizada em aproximadamente 23 °C). O efeito do número de ciclos aplicados para a formação do filme de Ni-*Salpn* também foi realizado variando de 3 a 30 ciclos de potenciais. Através do modo potenciostático foi aplicado um potencial constante de +1,2 V vs. Ag/AgCl em diferentes intervalos de tempo (300, 600 e 900 segundos).

De modo semelhante à formação dos filmes de Ni-*Salpn*, os filmes finos de FePc foram inicialmente obtidos aplicando 30 ciclos de potenciais a 50 mV s⁻¹, em um intervalo de potencial de -1,8 a +1,5 V vs. Ag/AgCl, utilizando solução de 1,0 mmol L⁻¹ do complexo FePc dissolvido em DCM contendo 0,1 mol L⁻¹ de PTBA como eletrólito suporte. O estudo do efeito do número de ciclos de potenciais aplicados para a formação do filme de FePc também foi realizado, variando de 30 a 100 ciclos de potenciais. Utilizando o modo potenciostático foi avaliada a eletrodeposição a -1,5 V vs. Ag/AgCl em diferentes intervalos de tempo (1800, 3600 e 7200 segundos).

2.4 Caracterização Eletroquímica

O comportamento eletroquímico dos filmes finos foi avaliado por voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos através de varreduras cíclicas de potenciais a 25 mV s⁻¹ em solução de KCl a 0,1 mol L⁻¹ (eletrólito suporte). A partir dos voltamogramas

cíclicos obtidos, outros parâmetros eletroquímicos foram obtidos tais como potencial de meia-onda ($E_{m/2} = E_{pa} + E_{pc}/2$), variação de potencial (ΔE), estabilidade e espessura.

A espessura estimada (l) dos filmes foi obtida utilizando a equação derivada da equação de Faraday:

$$l = \frac{MMQ}{nFA\rho}$$

onde, MM é a massa molar do monômero (339,02 g mol⁻¹ para Ni-*Salpn* e 568,38 g mol⁻¹ para FePc), Q é a carga calculada pela integração do pico anódico do voltamograma cíclico obtido em KCl ($v = 25$ mV s⁻¹), n número de elétrons no processo redox (considerado 1 para Ni-*Salpn* e 2 para FePc), F constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), A a área do eletrodo em (1 cm²) e ρ a densidade do filme (normalizado como 1,0 g cm⁻³)⁹¹⁻⁹².

É importante ressaltar que esse método propõe uma espessura aproximada, sendo menos sensíveis do que medidas físicas, principalmente devido a normalização da densidade do filme (ρ). No entanto, para o estudo de comparação (como reportando nesse trabalho) esse método apresenta satisfatória aplicabilidade. Medidas de espessura também foram realizadas utilizando a técnica de AFM. No entanto, devido ao número e tamanho de agregados presentes na superfície dos filmes finos, a medida passa a ser dependente da região analisada, obtendo uma discrepância grande em regiões próximas para uma mesma superfície.

2.5 Caracterização Estrutural e Morfológica

2.5.1 Absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis)

O crescimento dos filmes finos dos complexos metálicos Ni-*Salpn* e FePc sobre substrato de ITO via LS e eletrodeposição foi monitorado através da técnica de absorção no UV-vis. As medidas de UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Varian (modelo Cary 50) entre 300 e 1100 nm. Além disso, a técnica de absorção no UV-Vis também foi

utilizada para comprovação da obtenção do complexo de Ni-*Salpn*. Os espectros de absorção foram obtidos para uma solução de 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do complexo Ni-*Salpn* e 0,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ do ligante *Salpn* em DCM. O espectro do precursor acetato de níquel em água ultrapura (0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$) também foi obtido para comparação. As medidas em solução foram realizadas utilizando cubetas de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico. Os espectros de absorção obtidos para o complexo de Ni-*Salpn* e FePc em solução também foram utilizados para posterior comparação com os espectros obtidos para os filmes sobre substrato de ITO.

2.5.2 Espalhamento micro-Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas em um espectrógrafo micro-Raman Renishaw (modelo in-Via) acoplado a um microscópio óptico Leica com lente objetiva de 50X. Linhas de excitação em 514,5, 633 e 785 nm foram usadas com rede de difração de 1800 linhas mm^{-1} e resolução espectral de cerca de 4 cm^{-1} . Os espectros de espalhamento micro-Raman foram obtidos para os complexos metálicos na forma de pó, como também para os filmes finos formados sobre o substrato de ITO. Espectros Raman também foram obtidos para os filmes finos após as análises eletroquímicas na ausência e na presença de dopamina (DA) com o intuito de avaliar possíveis interações a partir da adsorção de moléculas de DA sobre os filmes de Ni-*Salpn* e FePc.

2.5.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As medidas de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Bruker (modelo Tensor 27), com detector DTGS, utilizando um intervalo espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 128 *scans*. Espectros na região do infravermelho foram obtidos para confirmação da obtenção do complexo Ni-*Salpn*, como também para a caracterização e determinação da organização molecular dos filmes de Ni-*Salpn* e FePc. Os espectros de FTIR para os complexos na forma de pó foram obtidos no modo transmissão para os complexos dispersos

em pastilhas de KBr na proporção em massa de 1:100 (Amostra:KBr). Os filmes eletrodepositados de Ni-Salpn e FePc foram formados apenas sobre espelhos de Au, o que permitiu análise somente pelo modo de reflexão. Os filmes de FePc com 20 camadas LS foram depositados sobre seleneto de zinco (ZnSe) e espelhos de Au para a obtenção de espectros de FTIR nos modos transmissão e reflexão, respectivamente. Os espectros de FTIR em associação com as regras de seleção para o FTIR foram utilizados para a determinação da organização molecular dos filmes finos.

2.5.4 Cristalinidade

A cristalinidade dos filmes sobre ITO foi investigada por difração de raios-X (DRX). Os difratogramas foram obtidos a partir de um difratômetro da marca Shimadzu (modelo XRD-6000) utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 A e intervalo de varredura 2θ de 5° a 80° . As fases de cada composto foram indexadas usando as fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*) disponíveis no programa Crystallographica Search Macth versão 2.1, ou através de comparações com a literatura. Os difratogramas foram obtidos em colaboração com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Silvio Rainha Teixeira e Prof. Dr. Agda Eunice de Souza Albas do Departamento de Física (DF) da FCT/UNESP de Presidente Prudente-SP.

2.5.5 Caracterização morfológica por MO, AFM e MEV

A morfologia dos filmes foi estudada em escala micrométrica através de microscopia óptica (MO) utilizando um microscópio óptico (marca Leica) acoplado com espectrógrafo micro-Raman Renishaw. O estudo morfológico em escala reduzida foi realizado por absorção de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de AFM foram obtidas utilizando um microscópio de força atômica *nanosurf* (modelo easyScan 2) no

modo contato com resolução de 512 pontos/linhas e analisados pelo programa Gwiddeon. As imagens de MEV foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Carls Zeiss (modelo EVO LS15) em sistema a vácuo e com metalização da superfície.

2.6 Avaliação Qualitativa na Presença em Dopamina em Solução

Através das caracterizações espectroscópicas e eletroquímicas discutidas do Capítulo I ao V foram escolhidos três filmes para avaliação sensorial:

- i) filmes de Ni-Salpn eletrodepositados a +1,2V vs. Ag/AgCl por 300 segundos;
- ii) filmes de FePc eletrodepositados a -1,5 V vs. Ag/AgCl por 3600 segundos;
- iii) filmes de LS de FePc com 20 camadas.

O comportamento voltamétrico dos filmes finos foi inicialmente avaliado na presença de dopamina (DA) em solução por voltametria cíclica. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas aplicando um intervalo de potencial de -1,0 a +1,0 V vs. Ag/AgCl a 25 mV s⁻¹ em solução de DA (0,1 mmol L⁻¹), contendo KCl (0,1 mol L⁻¹) como eletrólito suporte. Após as medidas eletroquímicas, espectros Raman dos filmes foram obtidos para avaliar possíveis interações entre DA e os filmes de complexos metálicos.

2.7 Parâmetros Experimentais que Influenciam na Resposta Eletroquímica dos Filmes de FePc na Presença de Dopamina

Os filmes de FePc foram escolhidos para avaliação eletroquímica e aplicação sensorial devido suas características espectroscópicas e eletroquímicas em dopamina (resultados descritos no Capítulo V). No entanto, parâmetros experimentais, tais como concentração do analito, presença do oxigênio molecular eletroativo em solução, pH e intervalo de potencial aplicado, podem interferir diretamente no comportamento eletroquímico dos filmes de FePc (LS e EPC). Assim, estes parâmetros foram investigados utilizando a técnica de voltametria

cíclica a 25 mV s^{-1} contendo KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. As demais condições experimentais para cada etapa de estudo seguem enumeradas:

1. *Concentração do analito (dopamina):* voltamogramas cíclicos foram obtidos para os filmes finos imersos em soluções de dopamina com concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
2. *Efeito do oxigênio eletroativo:* voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de dopamina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença e na ausência de O_2 em solução. A remoção do O_2 da solução aquosa foi realizada utilizando fluxo de gás nitrogênio (N_2). Antes da medida o gás N_2 foi borbulhado em solução por 20 minutos e mantido o fluxo na superfície da célula eletroquímica durante toda a medida.
3. *Efeito do pH:* voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de KCl não tamponada com diferentes valores de pH. Os valores de pH da solução de KCl (3,0 a 8,5) foram ajustados com HCl (pH ácido) e NaOH (pH básico) concentrados. As soluções foram preparadas com o auxílio de um pHmetro da marca HANNA e utilizadas nas medidas eletroquímicas logo após o preparo. O efeito do pH foi avaliado para ambos os filmes de FePc na presença de dopamina ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).
4. *Intervalo de potencial aplicado:* voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial foram obtidos em dois intervalos de potencial: $-1,0$ a $+1,0 \text{ V}$ e $-0,1$ a $+0,7 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl na presença de dopamina ($1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

2.8 Avaliação Eletroquímica dos Filmes de FePc na Presença de Catecolaminas

A avaliação eletroquímica dos filmes de FePc na presença de catecolaminas foi realizada por voltametria cíclica, contendo as seguintes analitos (catecolaminas): L-tirosina

(Ty), L-Dopa, dopamina (DA), norepinefrina (NEp) e epinefrina (Ep). Os estudos foram realizados em soluções separadas e solução misturada, como detalhado abaixo:

1. *Solução separada*: para cada filme de FePc foram obtidos voltamogramas cíclicos em uma solução contendo $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ da respectiva catecolamina, ou seja, voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução contendo somente um analito em específico.
2. *Solução misturada*: para cada filme de FePc foram obtidos voltamogramas cíclicos em uma solução de dopamina ($1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) contendo outra catecolamina na mesma concentração ($1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), ou seja, voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução contendo: DA+Ty, DA+L-Dopa, DA+NEp ou DA+Ep.

2.9 Avaliação Sensorial para Determinação de Dopamina e L-Dopa

Os filmes finos de FePc foram avaliados como sensores para a determinação de DA e L-Dopa em solução. Esses estudos foram realizados por pulso diferencial em um intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. As medidas de pulso diferencial foram realizadas aplicando um intervalo de potencial de -1,0 a +1,0 V vs. Ag/AgCl a 25 mV s^{-1} e amplitude de pulso de 50 mV. Através das respectivas curvas de pulso diferencial com sucessivas adições dos analitos foram obtidas curvas de calibração. Os valores de limite de detecção, sensibilidade, intervalo linear de resposta também foram obtidos. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas.

2.10 Análise em Amostra Farmacêutica

Abertura da amostra

A aplicação em dos filmes finos de FePc como sensor foi realizada utilizando uma amostra farmacêutica comercial (PROLOPA[®]) administrada no tratamento da doença “Mal de

Parkinson”. A amostra/comprimido de PROLOPA[®] é composta por 200 mg de L-Dopa e 50 mg de cloridrato de benserazida e outros excipientes cuja concentração não foi especificada pelo fabricante. Dessa forma, com o intuito de minimizar a interferência dos excipientes, a amostra passou por um pré-tratamento (abertura da amostra) em temperatura ambiente (*abertura em T ambiente*) e em banho de gelo (*abertura em gelo*). Inicialmente o comprimido foi triturado com o auxílio de um cadinho e pistilo, transferido para um erlenmeyer e adicionado aproximadamente 50 mL de água ultrapura (ou água ultrapura gelada). A solução de coloração avermelhada (turva) foi mantida sobre agitação constante por 10 minutos, em temperatura ambiente ou em banho de gelo. Em seguida, a solução foi filtrada e colocada em um balão volumétrico e o volume ajustado para 100 mL. É importante ressaltar que após a filtração a solução apresenta-se incolor em ambas as aberturas (*T ambiente* e em *banho de gelo*). Porém, a solução mantida em temperatura ambiente após alguns minutos apresenta uma coloração amarelada, a qual é aparentemente estabilizada após uma hora. A solução mantida em banho de gelo apresenta visualmente uma maior estabilidade, mantendo a coloração inicial da abertura mesmo após uma hora. Dessa forma, as medidas eletroquímicas foram realizadas sempre após uma hora do preparo da amostra farmacêutica. A Figura 5 apresenta as etapas da abertura da amostra. Esse procedimento foi realizado para três comprimidos distintos de um mesmo lote do PROLOPA[®], e as análises eletroquímicas foram realizadas em triplicatas para cada amostra farmacêutica (total de nove medidas para cada tipo de abertura da amostra).

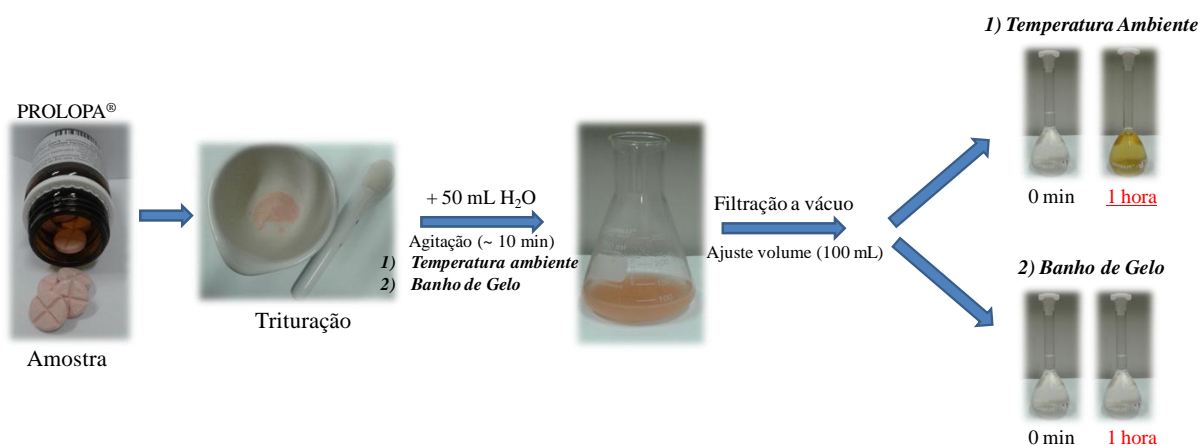


Figura 5: etapas da abertura da amostra farmacêutica (PROLOPA®) realizadas em 1) temperatura ambiente e em 2) banho de gelo. Após a filtração a vácuo as amostras foram colocadas em balão volumétrico de 100 mL, sendo uma mantida em temperatura ambiente e a outra em banho de gelo (o banho de gelo foi mantido até o final das análises eletroquímicas).

Medidas eletroquímicas por adição de padrão

As análises eletroquímicas foram realizadas utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial com adição de padrão (L-Dopa). As medidas foram realizadas aplicando um intervalo linear de potencial de -1,0 a +1,0 V vs. Ag/AgCl com amplitude de pulso de 50 mV a 10 mV s⁻¹ em uma célula eletroquímica de 25 mL contendo KCl a 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte e 0,04% em volume da amostra farmacêutica. As adições padrões foram realizadas a partir de uma solução estoque padrão de L-Dopa (1,0 x 10⁻² mol L⁻¹), sendo as concentrações adicionadas: 4,0 x 10⁻⁶, 1,2 x 10⁻⁵, 2,0 x 10⁻⁵, 4,0 x 10⁻⁵ e 6,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹.

Quantificação pelo Método Folin-Ciocalteu por adição de padrão

O método do Folin-Ciocalteu é um método colorimétrico amplamente aplicado para a determinação/quantificação de polifenóis totais⁹³. Esse método consiste basicamente na reação do “reagente de Folin-Ciocalteu” com compostos fenólicos originando uma solução de coloração azul com absorvância máxima em aproximadamente 750 nm. O procedimento para a quantificação de L-Dopa na amostra PROLOPA® foi realizado de acordo com o reportado na literatura⁹⁴ com algumas adaptações como segue: 50 µL da amostra farmacêutica

PROLOPA[®] foi adicionado em 500 μL do reagente de Folin-Ciocalteu (Sigma Aldrich) diluído em 2 mL de água ultrapura e mantido em temperatura ambiente por 3 min, obtendo-se uma solução de coloração verde. Em seguida, foi adicionado 2 mL da solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) a 20%, obtendo-se uma solução final de coloração azul. O volume da solução final foi ajustado para 10 mL com adição de água ultrapura. A leitura de absorbância foi realizada no comprimento de onda de 750 nm. O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção das soluções contendo as adições padrão de L-Dopa (0,01 a 0,05 mg/mL).

2.11 Projeção Multidimensional

Análises por projeção multidimensional foram realizadas para os estudos do comportamento eletroquímico dos filmes de FePc em catecolaminas. As projeções foram realizadas através do mapeamento Sammon, uma ferramenta computacional utilizada para reconhecimento de padrões. O mapeamento é um algoritmo utilizado para a relação de um conjunto de dados de dimensionalidade d em um subespaço não-linear de dimensão m ($m < d$), preservando as distâncias interpadrão⁹⁵. Assim, as distâncias entre os pontos indicam quão semelhantes (quando próximos) ou quão diferentes (quando mais distantes) são um conjunto de resultados. As projeções foram realizadas utilizando o programa “Projection Explorer 1.6.3”, sendo a planilha utilizada no programa composta pelos valores de corrente das medidas de voltametria realizadas em função do potencial aplicado. Assim, cada ponto gerado na projeção equivale a um voltamograma cíclico completo.

Capítulo III - Filmes de Ni-Salpn

3.1 Obtenção e Caracterização dos Filmes de Ni-Salpn

3.1.1 Filmes de Langmuir: isotermas π -A

Antes da formação dos filmes de LS é importante realizar estudos da formação e comportamento dos filmes de Langmuir através das isotermas de pressão de superfície em função da área molecular média (isotermas π -A). A Figura 6 apresenta a isoterma π -A obtida para o espalhamento de 250 μ L da solução de Ni-Salpn ($0,6 \text{ mg mL}^{-1}$) sobre água ultrapura na subfase. No entanto, nessas condições experimentais não foi possível obter filmes de Langmuir estáveis.

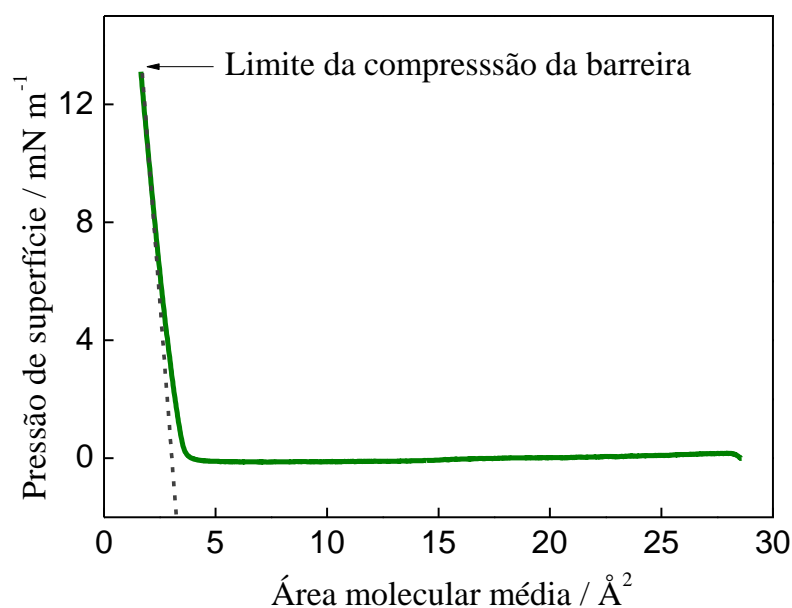


Figura 6: isotermas π -A para o filme de Langmuir do complexo Ni-Salpn formado a 22 °C sobre subfase de água ultrapura.

A tentativa de formação de filmes de Langmuir estáveis de Ni-Salpn também foi realizada variando-se o volume e a concentração da solução espalhada, com o intuito de aumentar os valores de pressão de superfície e área molecular média, antes de atingir o limite de compressão das barreiras. O aumento do volume espalhado (Figura 7A) provocou uma diminuição dos valores de área molecular média. Esse deslocamento pode ser atribuído a uma

maior agregação das moléculas e subsequente diminuição da área molecular ocupada na interface ar/água. O mesmo comportamento foi observado mantendo-se o volume espalhado na interface, porém aumentando a concentração da solução de Ni-Salpn (Figura 7B).

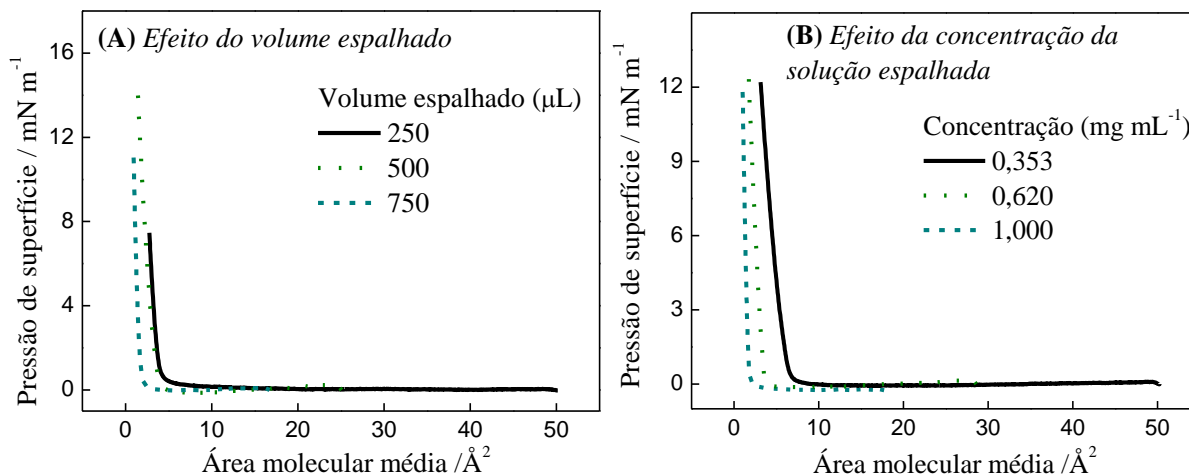


Figura 7: isothermas π -A obtidas no estudo da formação dos filmes de Langmuir de Ni-Salpn. (A) Efeito do volume espalhado (250, 500 e 700 μL) com concentração fixa de Ni-Salpn em 0,68 mg mL^{-1} . (B) Efeito da concentração da solução de Ni-Salpn (0,353 a 1,0 mmol L^{-1}) espalhando um volume de 250 μL . Ambos os estudos foram realizados utilizando água ultrapura na subfase e a 22°C.

Na literatura, em geral, a formação de filmes de Langmuir de diferentes bases de *Schiff* ocorre através da formação de monocamadas “não verdadeiras”⁹⁶, pois uma sobreposição de moléculas pode ser gerada (agregação). Jiao e colaboradores⁹⁶⁻⁹⁷ estudaram o comportamento da isoterma π -A de moléculas a base de *Schiff* anfífilicas, compostas por anéis aromáticos e diferentes tamanhos de cadeias alquílicas. Para as moléculas de *Schiff* na ausência de cadeias alquílicas (semelhante ao complexo Ni-Salpn aqui estudado), os grupos fenólicos (região hidrofílica) tendem a se alinhar perpendicularmente com a superfície da água, mantendo a conformação estrutural inicial. Assim, devido à baixa barreira espacial entre as moléculas vizinhas, as moléculas adjacentes podem deslizar facilmente uma sobre as outras, ocorrendo à sobreposição das moléculas, formando múltiplas camadas ou agregados que podem ser classificados como estruturas 3D⁹⁷. Vale salientar que esse comportamento foi observado para a molécula de *Schiff* na ausência de cátions metálicos em sua estrutura, cujos grupos

fenólicos estão disponíveis para interagir com a interface ar/água. A coordenação do metal níquel ao centro de coordenação N_2O_2 do ligante *Salpn* proporciona uma alteração no arranjo espacial do complexo de planar para não-planar, o que diminui a possibilidade de orientação na interface ar/água para formação de filmes de Langmuir. Assim, possivelmente agregados são gerados através da sobreposição das moléculas, formando uma estrutura que não favorece a deposição de filmes por LB e/ou LS. Outro fator, que desfavorece a formação dos filmes de Langmuir estáveis na interface ar/água é a ausência de cadeias hidrofóbicas longas, que auxiliariam na orientação e formação da fase condensada ⁹⁸.

Diferentes moléculas de *Schiff* anfifílicas apresentam estruturas moleculares mais favoráveis à formação dos filmes de Langmuir na interface ar/água, como descrito na literatura ⁹⁹⁻¹⁰¹. No entanto, para moléculas de *Schiff* pouco anfifílicas, a utilização de sais na subfase aquosa pode auxiliar na orientação molecular sobre a interface ⁹⁶⁻⁹⁷. Dessa forma, isotermas π -A para o complexo Ni-*Salpn* foram obtidas espalhando 250 μ L a 0,68 mg mL⁻¹ na interface ar/água contendo $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de NaCl, Ni(Ac)₂ ou CdCl₂ na subfase. A Figura 8A apresenta as isotermas π -A para as respectivas subfases utilizadas. No entanto, nenhuma variação da área molecular média foi observada, demonstrando que o complexo Ni-*Salpn*, mesmo na presença de sais, não apresenta orientação favorável para formação de filmes de Langmuir.

A formação do filme de Langmuir do ligante *Salpn* sobre a interface ar/água contendo íons de níquel na subfase foi outra tentativa realizada. Tal procedimento é descrito na literatura como “coordenação *in situ*”, e relatado como eficiente para diferentes moléculas a base de *Schiff* ¹⁰²⁻¹⁰³. Em geral, através da compressão das barreiras, os ligantes do tipo *Schiff* são orientados de forma favorável a coordenação com o metal presente na subfase. No entanto, nessas condições não ocorreu a coordenação *in situ*, e nem a formação de filme de Langmuir estável (Figura 8B).

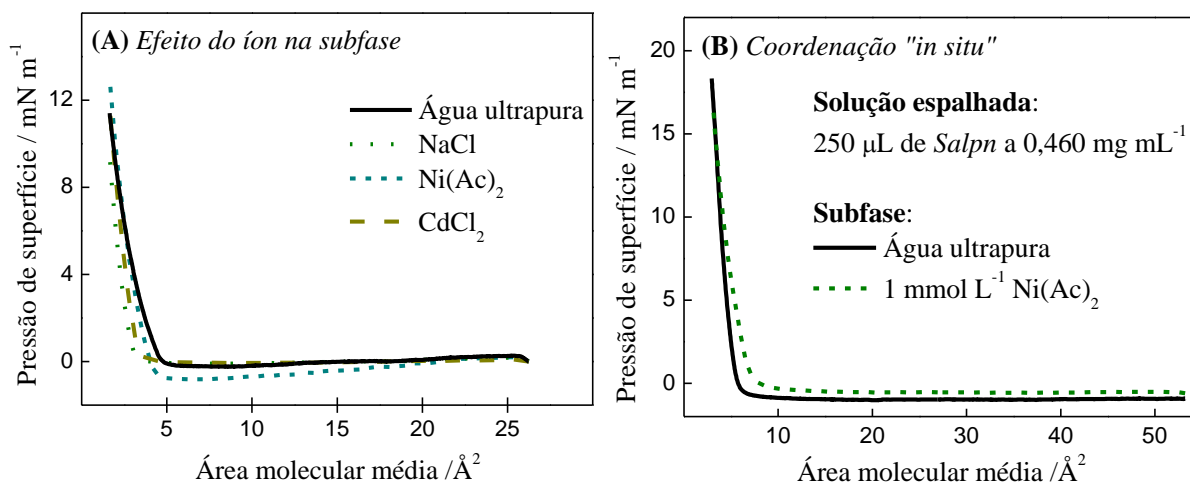


Figura 8: isotermas π -A obtidas no estudo da formação dos filmes de Langmuir de Ni-Salpn. (A) Efeito da presença de sal na subfase (NaCl, Ni(Ac)₂ e CdCl₂ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹). (B) Tentativa de coordenação "in situ" do ligante Salpn na presença de $1,0$ mmol L⁻¹ de Ni(Ac)₂.

A molécula de Ni-Salpn apresentou formação de filmes de Langmuir pouco estáveis com baixa área molecular média, o que pode ser atribuído à formação de agregados durante a compressão das barreiras e/ou perda de material para a subfase. Esses fatores não favorecem a formação de filmes de Ni-Salpn por técnicas de deposição de filmes de Langmuir.

3.1.2 Filmes eletrodepositados

Eletrodeposição por ciclagem de potencial

A formação do filme de Ni-Salpn por ciclagem de potenciais foi realizada em um intervalo de potencial de 0 a 1,4 V vs. Ag/AgCl aplicando 15 ciclos de potenciais a 50 mV s⁻¹. A Figura 9 apresenta os voltamogramas cíclicos para a formação do filme Ni-Salpn sobre a superfície de ITO.

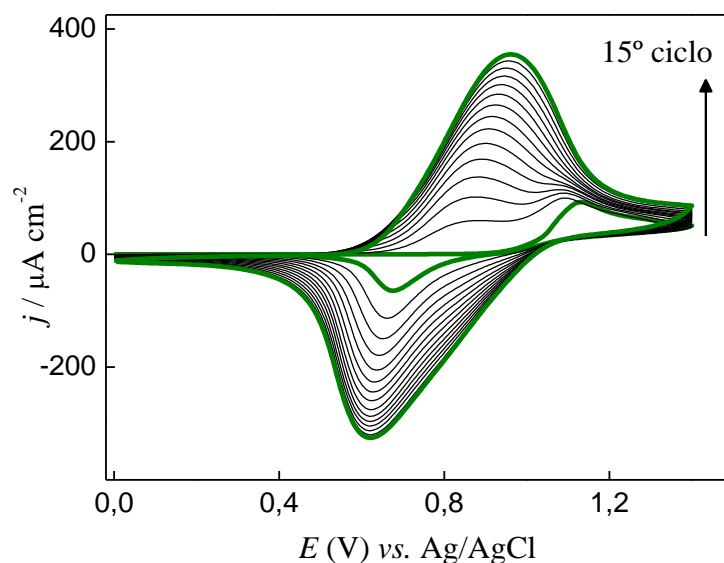


Figura 9: voltamogramas cíclicos obtidos para a eletrodeposição dos filmes de Ni-*Salpn* sobre substrato de ITO aplicando-se um intervalo de potencial entre 0 e 1,4 V vs. Ag/AgCl e 15 ciclos de potencial a 50 mV s^{-1} . Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de Ni-*Salpn* em DCM contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA como eletrólito suporte.

O perfil observado para a formação do filme Ni-*Salpn*, é semelhante aos perfis observados para outros complexos de Ni-*Schiff*, em especial aos derivados do ligante do tipo *Salen* (*N,N'*-etileno-bis(salicilimina))^{92, 104-106}. O primeiro ciclo de potencial apresenta um pico anódico em $1,13 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, atribuído a formação de cátions radicais, e um pico catódico em $0,68 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, atribuído a redução do metal Ni^{III} para Ni^{II} presente no filme inicialmente formado na superfície do eletrodo^{13, 104, 106}. O segundo ciclo de potencial apresenta um par redox quase reversível em $E_{\text{pa}} = 0,87 \text{ V}$ e $E_{\text{pc}} = 0,66 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ atribuído ao par redox $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Salpn}/\text{Ni}^{\text{III}}\text{-Salpn}$ presente no filme formado na superfície condutora.

Nos demais ciclos de potencial, a magnitude de corrente do par redox $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Salpn}/\text{Ni}^{\text{III}}\text{-Salpn}$ aumenta com o número de ciclos de potenciais aplicados, indicando a formação de um material condutor na superfície do eletrodo, sendo a quantidade de material eletroativo eletrodepositado proporcional à magnitude de corrente¹⁰⁷. Simultaneamente, devido ao consumo dos radicais para a formação do filme condutor, uma diminuição da magnitude de corrente no pico em $1,13 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ foi observada. Assim, pode se concluir

que o primeiro ciclo de potencial é o responsável pela eletrogeração das espécies radicais ativas para o início da formação do filme, enquanto os demais ciclos são responsáveis pela propagação da reação e conseqüente consumo dos cátions radicais eletrogerados. O complexo Ni-Salpn pode ser facilmente formado na superfície do eletrodo de ITO por ciclagem de potencial, sendo observada uma saturação no crescimento do filme a partir do 28º ciclo de potencial aplicado.

Eletrodeposição por potencial constante (EPC)

A formação do filme Ni-Salpn ocorre através da interação dos cátions radicais eletrogerados em potenciais de oxidação acima de 1,0 V, como observado nos voltamogramas cíclicos obtidos na etapa de eletrodeposição (Figura 9). Dessa forma, a formação de filmes finos através da aplicação de um potencial constante foi realizada aplicando-se um potencial de +1,2 V vs. Ag/AgCl por 300 segundos, como apresentado na Figura 10.

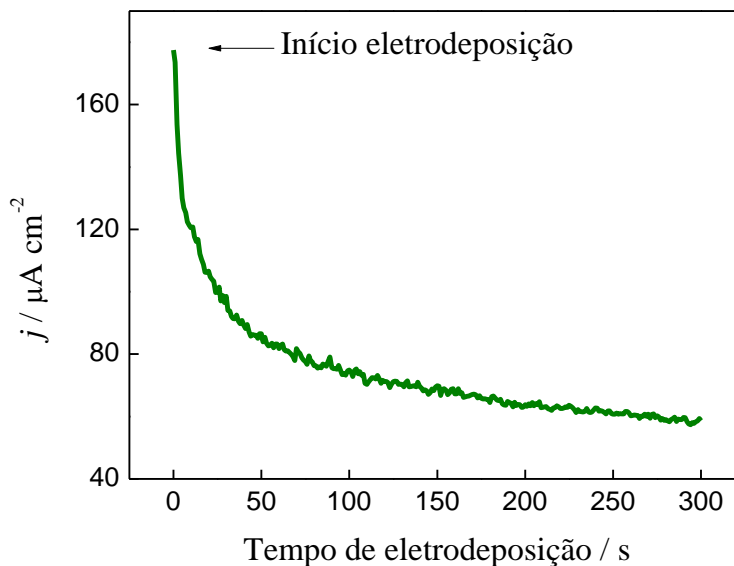


Figura 10: eletrodeposição dos filmes de Ni-Salpn em substrato de ITO por potencial constante de +1,2 V vs. Ag/AgCl por 300 s. Voltamograma linear obtido em solução de 1,0 mmol L⁻¹ de Ni-Salpn em DCM contendo 0,1 mol L⁻¹ de PTBA como eletrólito suporte.

O decréscimo dos valores de corrente com o tempo de eletrodeposição pode ser atribuído à diminuição da espécie que está sendo oxidada ao potencial aplicado, ou seja, com

o aumento do tempo de eletrodeposição, maior é a quantidade de filme formado e consequentemente menor é a quantidade de radicais livres do meio. A não estabilização dos valores de corrente indica que a saturação do crescimento do filme ocorre acima dos 300 segundos de eletrodeposição. Dessa forma, um estudo sobre o tempo de eletrodeposição foi realizado para a determinação das melhores condições para a formação dos filmes de Ni-Salpn por potencial constante (resultados discutidos no tópico 3.2). A eletrodeposição de potencial constante aplicando os potenciais de 1,0 e 1,1 V vs. Ag/AgCl também foi realizada, obtendo resultados semelhantes aos eletrodepositados em 1,2 V vs. Ag/AgCl.

Comparação do comportamento eletroquímico dos filmes eletrodepositados

Os filmes de Ni-Salpn eletrodepositados sobre substrato de ITO foram submetidos a varreduras cíclicas em solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹ a 25 mV s⁻¹. Ambos os voltamogramas cíclicos obtidos (Figura 11) apresentaram um pico anódico e um catódico atribuídos ao par redox Ni^{II}-Salpn/Ni^{III}-Salpn, cujos valores de potenciais foram listados na Tabela 1.

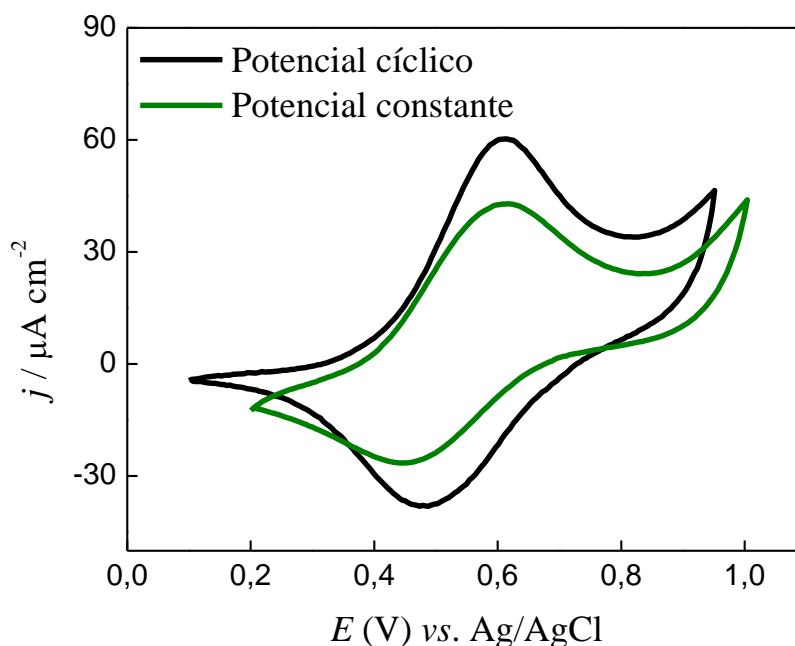


Figura 11: voltamogramas cíclicos para os filmes de Ni-Salpn eletrodepositados por ciclagem de potencial e potencial constante. Medidas realizadas em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ a 25 mV s⁻¹.

Tabela 1: valores de potenciais observados nos voltamogramas cíclicos obtidos em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ para os filmes eletrodepositados por ciclagem de potencial e potencial constante.

Eletr deposição	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (V)	$E_{m/2}$ (V)
Ciclagem de potencial	0,614	0,484	0,130	0,549
Potencial constante	0,612	0,460	0,152	0,536

$$E_{m/2} = E_{pa} + E_{pc}/2, E \text{ (V) vs. Ag/AgCl}$$

Os valores de potenciais redox foram semelhantes em todos os filmes obtidos, obtendo apenas uma variação nos valores da magnitude de corrente, que pode estar relacionado com a quantidade de filme depositado. Uma estimativa da espessura (l) do filme de Ni-Salpn foi obtida utilizando a equação derivada da equação de Faraday³. Os valores de espessura calculados foram: 2,64 nm para o filme formado por ciclagem de potencial e de 10,01 nm para o formado a potencial constante. Os resultados indicam que a técnica de eletr deposição por potencial constante proporciona uma maior formação e consumo de cátions radicais e, conseqüentemente, uma maior quantidade de filme formada. Esse comportamento pode ser atribuído às características de eletr deposição anódica dessa classe de complexos. Assim, o processo de redução nas ciclagens de potenciais não contribui para a formação do filme de Ni-Salpn, o que pode ter influenciado quantidade de filme eletrodepositado. A eletr deposição por potencial constante foi escolhida para o estudo da otimização do processo de formação e realização das demais caracterizações.

3.2 Otimização e Caracterização dos Filmes Eletrodepositados por Potencial Constante

Os demais estudos de caracterização estrutural e eletroquímica foram realizados somente para os filmes de Ni-Salpn eletrodepositados em potencial constante sobre substrato de ITO. Filmes eletrodepositados a +1,2 V vs. Ag/AgCl foram formados sobre substrato de

³ $l = \frac{MMQ}{nFA\rho}$ (descrição da equação na página 14).

ITO aplicando intervalos de tempo de 300, 600 e 900 s. A escolha do filme com as melhores propriedades para aplicação sensorial foi realizada por espectroscopia de absorção no UV-Vis (monitoramento do crescimento), espalhamento Raman e voltametria cíclica.

3.2.1 Monitoramento do crescimento dos filmes

O crescimento do filme é uma das primeiras caracterizações realizadas para avaliar a obtenção de filmes com reprodutibilidade e organização molecular definida. Espectros de absorção no UV-Vis (Figura 12) apresentaram dependência linear dos valores de absorbância em 377 nm em função do tempo de formação do filme de Ni-Salpn. Esse comportamento indica que uma mesma quantidade de material pode ser depositada quando submetido a um mesmo intervalo de tempo de eletrodeposição.

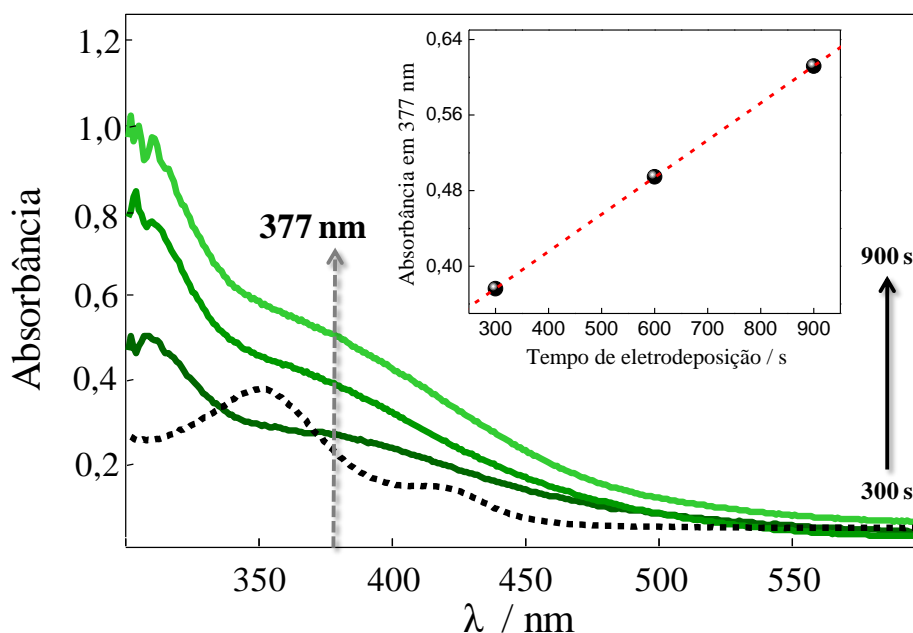


Figura 12: espectros de absorção no UV-Vis para os filmes de Ni-Salpn obtidos por eletrodeposição em potencial constante de +1,2 V vs. Ag/AgCl por 300, 600 e 900 s. A linha tracejada corresponde ao espectro da solução de Ni-Salpn em DCM. O detalhe apresenta a dependência da absorbância em 377 nm com a variação do tempo de eletrodeposição.

O espectro do filme de Ni-Salpn apresentou significativa alteração quando comparado com o espectro do complexo Ni-Salpn em solução de DCM. Essa mudança pode ser atribuída aos processos de acoplamento gerado pela agregação dos monômeros e particular formação do filme condutor, prevalecendo a sobreposição das transições dos orbitais $d\pi-\pi^*$ (ML) e d-d, sendo observada em 377 nm¹⁰⁸.

3.2.2 Caracterização por micro-Raman

A Figura 13 apresenta as imagens ópticas dos filmes de Ni-Salpn eletrodepositados em diferentes tempos. Através das imagens foi possível observar a formação de pequenos agregados distribuídos ao longo do filme que recobre a superfície de ITO. Assim, espectros Raman foram obtidos para a região homogênea e sobre os agregados (Figura 14).



Figura 13: imagens de microscopia óptica dos filmes de Ni-Salpn eletrodepositados a +1,2 V vs. Ag/AgCl por (A) 300, (B) 600 e (C) 900 s. Microscópio óptico acoplado ao espectrômetro micro-Raman. Lente objetiva 50X levando a um aumento total de 500X.

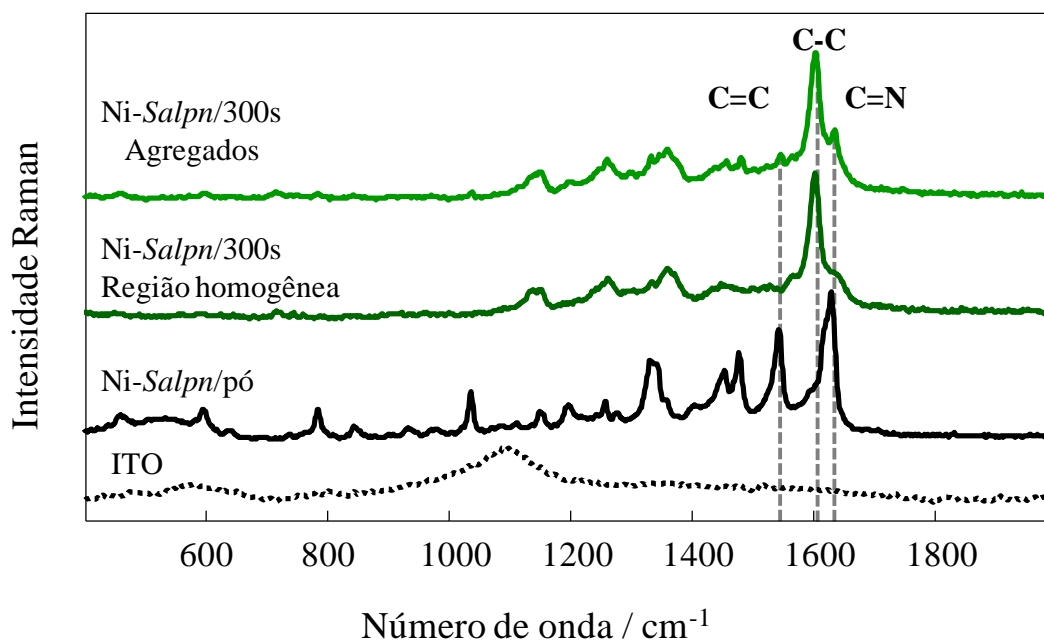


Figura 14: espectros de espalhamento Raman obtidos para a região homogênea e agregados presentes no filme de Ni-Salpn eletrodepositados por 300 s. Espectros do substrato de ITO não recoberto e do complexo Ni-Salpn na forma de pó também são apresentados. Laser de excitação 633 nm.

Nenhuma alteração significativa foi observada para os espectros obtidos para a região homogênea e agregados presentes no filme, indicando que ambas as regiões são compostas pelo filme de Ni-Salpn. No entanto, quando comparado os espectros dos filmes Ni-Salpn em relação ao espectro do complexo Ni-Salpn em sua forma de pó, foram observados deslocamentos e inversão das intensidades relativas das principais bandas de vibração, tais como o estiramento C=C, C-C, C=N e C-O_{fenol}. Tais bandas foram destacadas na Figura 15 e as respectivas atribuições listadas na Tabela 2. As alterações espectrais podem estar relacionadas com a organização molecular dos filmes de Ni-Salpn na forma de chamadas “colunas moleculares” ou “pilhas moleculares”, que ocorrem através das interações acceptor/doador (Figura 15B) ¹⁰⁹⁻¹¹¹. As interações ocorrem pela sobreposição dos orbitais dos centros metálicos com os orbitais moleculares dos anéis aromáticos de moléculas adjacentes, o que proporciona vibrações menos localizadas ao filme em relação ao complexo na sua forma de pó (monômero).

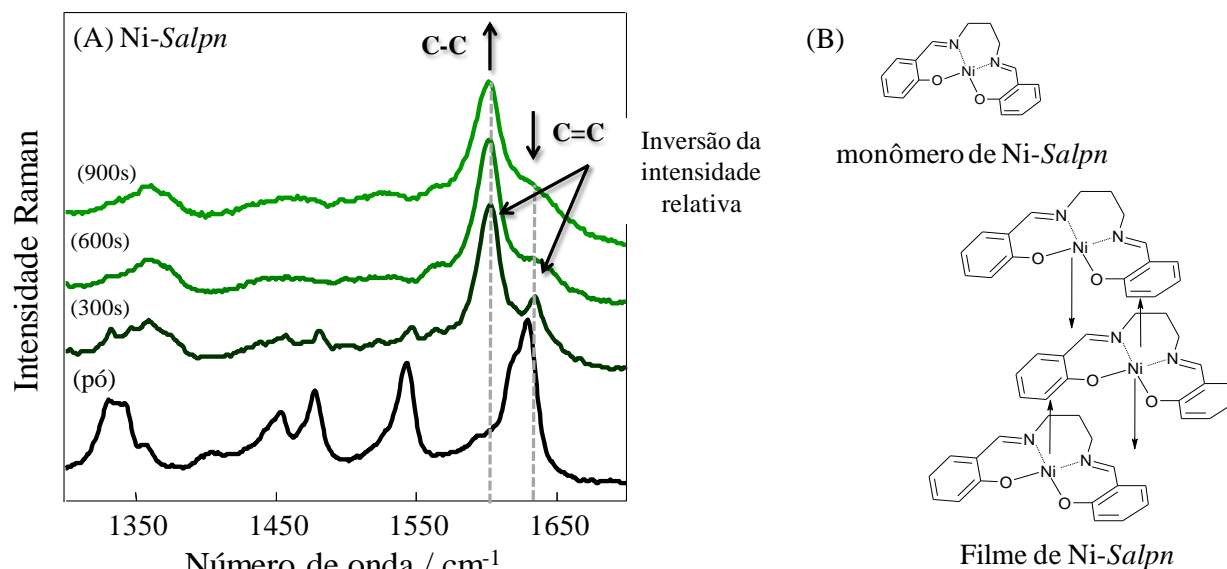


Figura 15: (A) comparação dos espectros de espalhamento Raman do filme Ni-Salpn eletrodepositados em relação aos espectros do complexo Ni-Salpn na forma de pó. Intervalo espectral de 1300 a 1700 cm^{-1} . Laser de excitação 633 nm. (B) Representação esquemática da organização molecular dos filmes de Ni-Salpn na forma de “colunas moleculares”.

O aumento do tempo de eletrodeposição proporcionou um aumento da intensidade relativa da banda atribuída ao estiramento C–C em relação à banda do estiramento C=C e C=N (Figura 15). Essa inversão pode ser atribuída à diminuição da deslocalização dos elétrons π dos anéis aromáticos devido a sobreposições dos orbitais para a formação do filme, conseqüentemente, favorecendo a vibração da ligação C–C presente na ponte propano ($-(\text{CH}_2)_3-$) existente entre os grupos imina ⁸⁵.

Tabela 2: atribuições das bandas dos espectros Raman obtidos para o filme de Ni-Salpn eletrodepositados a +1,2V vs. Ag/AgCl em diferentes tempos e do complexo de Ni-Salpn na forma de pó.

Filme de Ni-Salpn eletrodepositados			Ni-Salpn/Pó	Atribuição
300s	600s	900s		
1635	1633	1630	1629	Estiramento C=N
1603	1602,	1602	1600	Estiramento C–C
1547	1547	1565	1543	Estiramento C=C
1481	1442	1497	1478	Deformação C–H fora do plano
1457		1465	1454	
1360,1347,1333	1361	1360	1343,1331	Estiramento C–O _{fenol}

As atribuições referentes aos estiramentos C=C e C=N em compostos do tipo bases de Schiff apresentam divergências na literatura em relação à posição nos espectros de FTIR e Raman ¹¹². Em geral, essas divergências são decorrentes da proximidade do número de ondas dessas ligações. Em complexos de Schiff aromáticos substituídos (orto, meta e/ou para substituídos) a banda C=C apresenta deslocamento para menores comprimentos de onda ¹¹³. Isso ocorre devido à deslocalização dos elétrons e a modificações dos modos vibracionais em torno da ligação C=C. Os autores de “*The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*” ¹¹² sugerem que essas bandas possam ser atribuídas ao conjunto das ligações do tipo C=C–C=N ou C=C–N=C. Além disso, os autores também reportam que para os espectros Raman a banda C=N apresentará intensidade maior que a banda C=C ¹¹². Dessa forma, em nosso estudo definimos que as bandas C=C apresentam comprimentos de onda menores que as C=N.

3.2.3 Comportamento eletroquímico em solução aquosa

Os filmes formados por eletrodeposição aplicando um potencial fixo em +1,2 V vs. Ag/AgCl em diferentes intervalos de tempo foram submetidos à varreduras cíclicas de potenciais em solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹. A Figura 16 apresenta os voltamogramas cíclicos dos filmes obtidos a 300, 600 e 900 s. Todos os filmes apresentaram um único processo redox, o qual foi atribuído ao par redox Ni^{II}-*Salpn*/ Ni^{III}-*Salpn*. Um deslocamento de potencial anódico de 59 mV e catódico de 55 mV podem ser observados com o aumento da quantidade de material depositada, cujos valores foram listados na Tabela 3. A maior reversibilidade do sistema (152 mV) foi observada para o filme eletrodepositado com 300 s, o que pode ser atribuído a maior estabilidade e interação com a superfície condutora. As sucessivas ciclagens em solução aquosa diminuem a atividade eletroquímica dos filmes de Ni-*Salpn*. Assim, a estabilidade do filme em solução aquosa foi investigada por voltametria

cíclica acoplada com micro-balança eletroquímica de cristal de quartzo (EQCM) e por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), cujos resultados estão descritos em detalhes no Anexo II e publicados em ⁹¹. Resumidamente, concluímos que filmes espessos de Ni-Salpn apresentam perda de massa nos primeiros 10 ciclos de potenciais em solução aquosa. Além da perda de massa, a taxa de inserção/extração dos contra-ânions presentes no eletrólito suporte também contribuem para a diminuição da atividade eletroquímica dos filmes de Ni-Salpn em solução aquosa. Com base nesses resultados, somente os filmes finos/ultra-finos apresentam potencial para aplicação como sensores eletroquímicos em solução aquosa.

Os filmes mais finos, formados com menor número de ciclos de potenciais, ou menor tempo de eletrodeposição, apresentaram maior estabilidade sobre a superfície do ITO, indicando que com poucas camadas as interações entre os complexos de Ni-Salpn sejam mais fortes, proporcionando maior estabilidade ao filme. A mesma relação pode ser realizada para os valores de corrente observados.

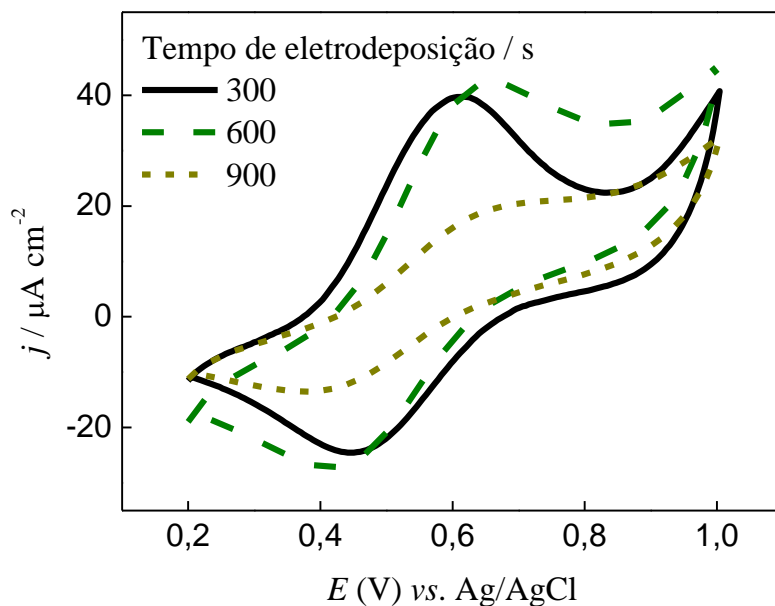


Figura 16: voltamogramas cíclicos (3º ciclo) obtidos em solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹ para os filmes Ni-Salpn eletrodepositados a +1,2 V vs. Ag/AgCl por 300, 600 e 900 s. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 3: valores de potenciais redox observados nos voltamogramas cíclicos obtidos em solução aquosa para os filmes de Ni-Salpn eletrodepositados em diferentes intervalos de tempo.

Tempo de eletrodeposição (s)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{m/2}$ (V)	ΔE (V)
300	0,612	0,460	0,536	0,152
600	0,662	0,424	0,543	0,238
900	0,659	0,405	0,532	0,254

Devido à baixa estabilidade eletroquímica dos filmes de Ni-Salpn sobre a superfície de ITO, análises da quantidade eletroativa presente na superfície, como também a determinação da espessura, utilizando técnicas eletroquímicas é dificultada. Assim, a espessura teórica foi calculada considerando sempre o terceiro ciclo de potencial em solução aquosa. A espessura foi obtida através da equação derivada da relação de Faraday⁴, sendo de 9,2, 8,0, 2,3 nm para os filmes obtidos a 300, 600 e 900 s, respectivamente. Os valores de espessura demonstram claramente que após as ciclagens de potencial em solução aquosa os filmes finos (300 s) apresentam menor perda de massa, conseqüentemente maior espessura final.

3.3 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica do filme Ni-Salpn/300 s foi realizada através da técnica de MEV e AFM, cujas imagens na Figura 17 mostram que o filme de Ni-Salpn recobre toda a superfície do substrato de ITO. Isto está de acordo com os espectros Raman obtidos para as diferentes regiões dos filmes (Figura 14). Os agregados observados podem ser atribuídos a uma rápida cinética de nucleação e crescimento dos filmes em regiões pontuais. Essa formação é característica da formação de filmes estruturados em “colunas moleculares”, e observada para diferentes filmes derivados de complexos de Schiff¹¹⁴⁻¹¹⁵. Nos espectros de elétrons dispersos (EDS) (Figura 17B) foi observada a presença dos átomos de níquel, o que

⁴ $l = \frac{MMQ}{nFA\rho}$ (descrição da equação na página 14).

comprova a presença do filme de Ni-Salpn sobre o substrato. A rugosidade do filme de Ni-Salpn (11,6 nm) foi superior à rugosidade do ITO não recoberto (2,76 nm), o que também demonstra a deposição dos filmes sobre o substrato.

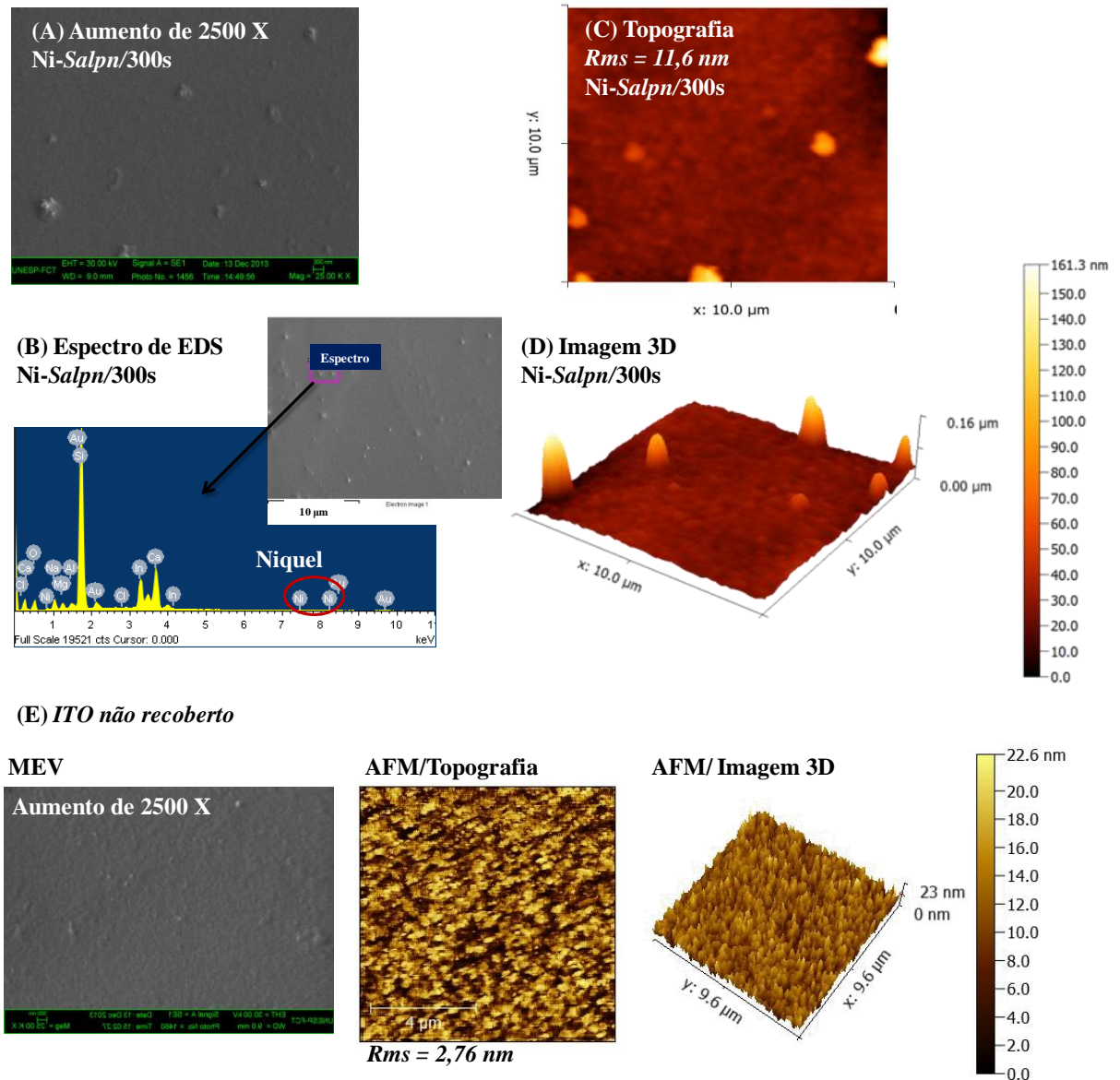


Figura 17: (A) imagens de MEV com 2500X de aumento. (B) Espectros de EDS. Imagem (C) topográfica e em (D) 3D obtidas por AFM. Todas as imagens foram obtidas para o filme de Ni-Salpn/300 s. (E) Imagens de MEV e AFM (topografia e 3D) obtidas para o substrato de ITO não recoberto.

3.4 Cristalinidade

A cristalinidade do filme de Ni-Salpn/300 s foi investigada utilizando a técnica de difração de raios-X (DRX). Na Figura 18 pode se observar uma mudança significativa no

número de picos do difratograma do filme de Ni-Salpn em relação ao do complexo na forma de pó. No entanto, os picos observados em $2\theta \approx 8,6$ e $2\theta \approx 17,3$ para o filme pode ser atribuído aos picos cristalográficos do sal PTBA utilizado no processo de eletrodeposição ¹¹⁶. Difratogramas também foram obtidos para filmes mais espessos, os quais apresentaram o mesmo perfil. Dessa forma, a cristalinidade do filme de Ni-Salpn não pode ser definida com exatidão, sendo considerada inconclusiva.

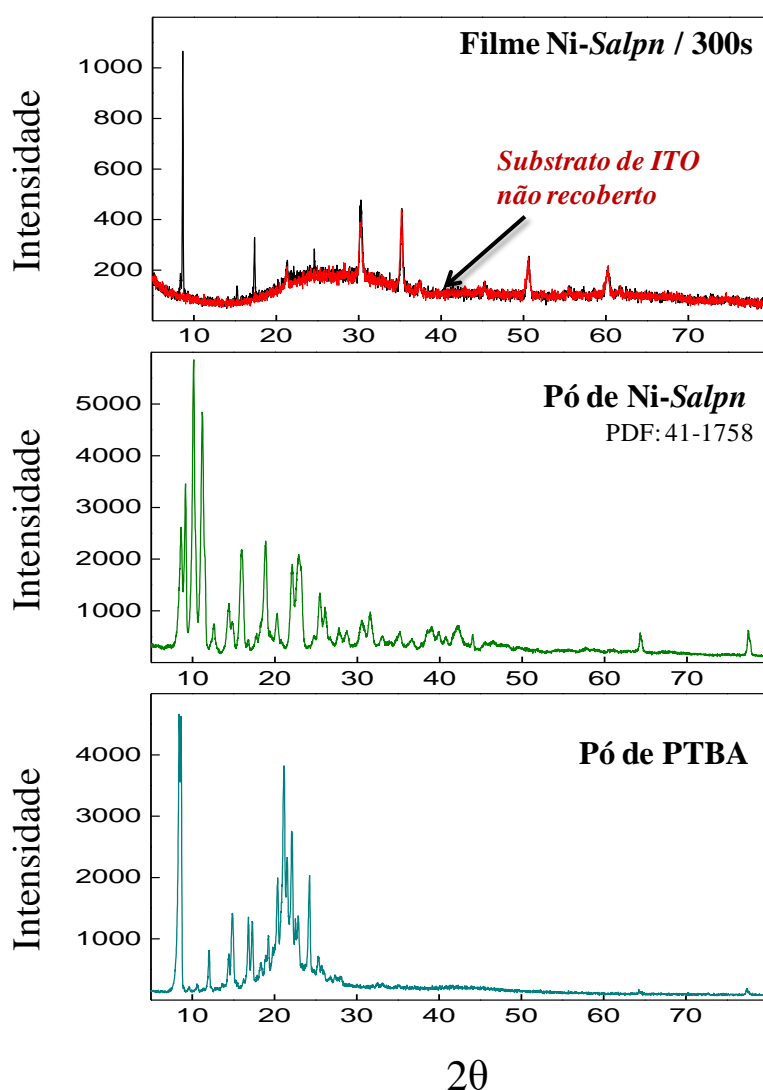


Figura 18: DRX para o filme de Ni-Salpn eletrodepositados por 300 s sobre o substrato de ITO, para o complexo Ni-Salpne PTBA, ambos na forma de pó. O difratograma do substrato de ITO não recoberto é representado pela curva em vermelho.

Na literatura, Ourari e Aggoun ¹¹⁷ reportaram a cristalinidade de filmes de pirrol-Ni(II)-Schiff eletrodepositados sobre substrato de ITO, sendo os picos observados em

$2\theta = 18^\circ$ e 30° referente à fase sólida do poli-pirrol, e os picos em $2\theta = 8,49^\circ$, $30,55^\circ$ e $50,94^\circ$ atribuídos a presença do metal níquel. No entanto, os autores não apresentam o difratogramas referente ao substrato ITO e ao sal PTBA (utilizado no processo de fabricação dos filmes), cujos picos de difração são coincidentes aos observados no difratograma do filme de pirrol-Ni(II)-*Schiff*¹¹⁷. Assim, os dados experimentais obtidos para o filme de Ni-*Salpn* e para o filme de FePc (discutidos posteriormente), confirmam que os picos de difração aqui observados estão diretamente relacionados com o substrato de ITO e com o sal PTBA utilizado no processo de eletrodeposição.

3.5 Organização Molecular

A organização molecular do filme de Ni-*Salpn* foi determinada utilizando a técnica de FTIR associada com a regra de seleção de superfície¹¹⁸. A regra de seleção consiste em dois princípios básicos (Figura 19A): i) a intensidade (I) de absorção no infravermelho para uma molécula fixa no espaço depende do produto escalar do campo elétrico da radiação incidente (\vec{E}) e o momento de dipolo induzido de cada modo vibracional da molécula ($\vec{\mu}$): $I \propto (\vec{\mu} \cdot \vec{E})^2$; ii) no modo transmissão o campo elétrico incidente é paralelo a superfície do substrato e no modo reflexão o campo elétrico é polarizado preferencialmente perpendicularmente a superfície do substrato. Assim, a combinação de medidas em ambos os modos permite estimar a possível organização molecular dos filmes.

A Figura 19B apresenta os espectros obtidos no modo transmissão para pastilhas de Ni-*Salpn*/KBr e no modo reflexão para os filmes de Ni-*Salpn* eletrodepositados sobre espelho de Au (300 s).

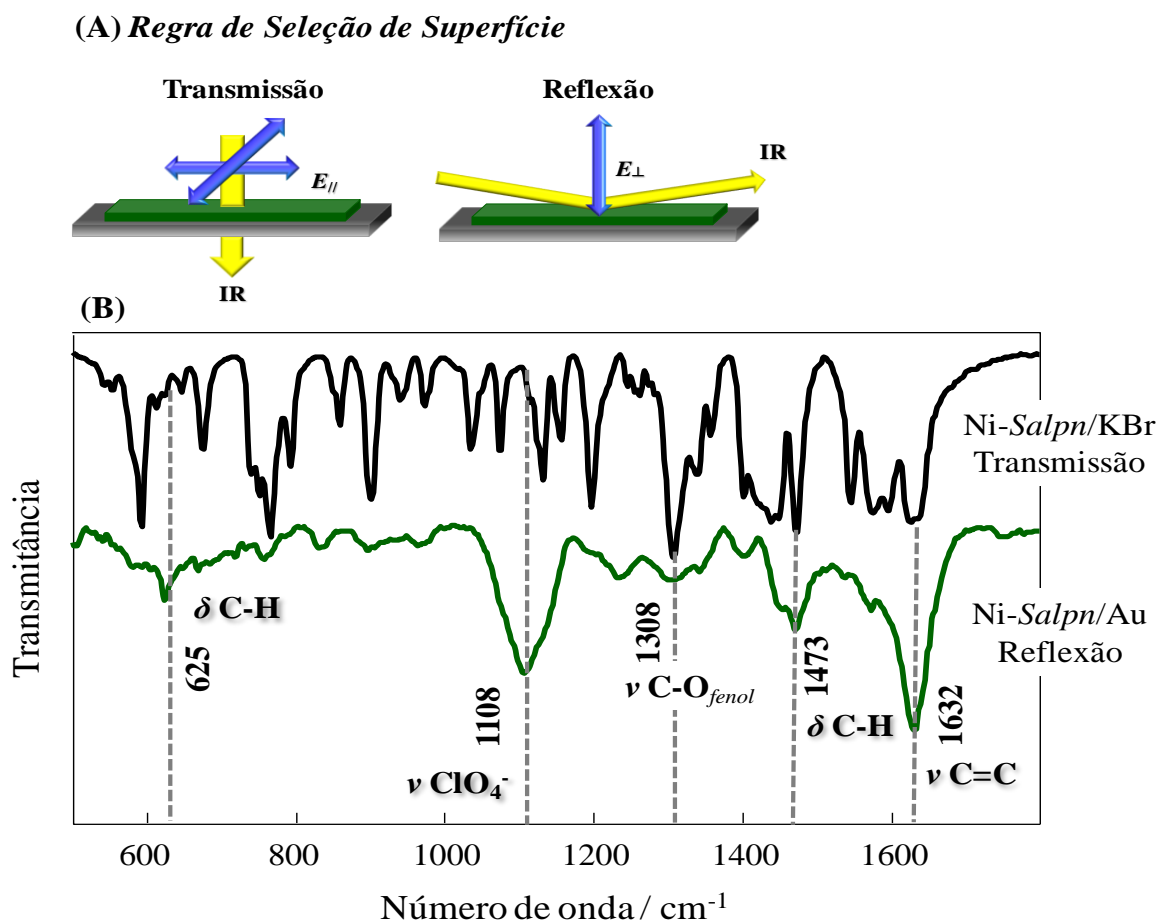


Figura 19: (A) representação da regra de seleção de superfície para FTIR no modo transmissão e reflexão: campo elétrico paralelo ao plano do substrato no modo transmissão e polarizado preferencialmente perpendicular ao plano do substrato no modo reflexão. (B) Espectros de FTIR no modo transmissão para o complexo de Ni-Salpn disperso em pastilhas de KBr (1:100) e os espectros no modo reflexão para o filme de Ni-Salpn eletrodepositados em espelhos de Au.

Vale ressaltar que o mecanismo de eletrodeposição é independente do substrato condutor utilizado ⁹¹, o que sugere que a organização estrutural do filme de Ni-Salpn se mantém em diferentes tipos de substratos condutores.

A diminuição do número de bandas observadas para o espectro obtido para o filme de Ni-Salpn sugere uma organização molecular preferencial das moléculas de Ni-Salpn sobre o substrato. A banda de maior intensidade relativa foi observada para o estiramento C=N (1632 cm^{-1}), indicando que o filme apresenta o anel aromático perpendicular à superfície do substrato. No entanto, a molécula de Ni-Salpn apresenta uma estrutura não planar, o que faz com que um dos anéis aromáticos e as demais ligações estejam com um ângulo de inclinação

em relação à superfície do substrato, como representado na Figura 20. Essa inclinação faz com que o momento dipolo induzido da respectiva ligação seja perpendicular com o campo elétrico da radiação incidente no modo reflexão e, portanto as intensidades de absorção são minimizadas. Essa organização molecular contribui para a explicação da baixa estabilidade eletroquímica/estrutural dos filmes de Ni-*Salpn* em solução aquosa. A estrutura não planar do complexo Ni-*Salpn* induz a formação de um filme com uma organização molecular distorcida, a qual é formada pela fraca sobreposição dos orbitais. Além disso, o filme apresenta também baixa interação da monocamada com a superfície do substrato, confirmando os resultados observados por voltametria cíclica e EQCM (Anexo II).

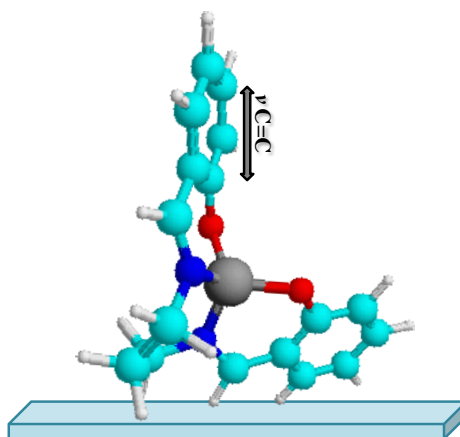


Figura 20: representação da possível organização da molécula de Ni-*Salpn* sobre o substrato.

A banda intensa em 1108 cm^{-1} pode ser atribuída à presença dos íons percloratos (ClO_4^-) provenientes do eletrólito suporte (PTBA) utilizado na etapa de eletrodeposição¹¹⁹, entre as colunas de Ni-*Salpn*. A inserção dos contra-ânions ocorre devido à necessidade do contrabalanço de carga entre as “colunas moleculares” que apresentam caráter positivo durante a formação por eletrodeposição anódica. Esse efeito foi amplamente estudado e evidenciado por diferentes autores da literatura^{109, 120}.

Capítulo IV - Filmes de FePc

4.1 Obtenção dos Filmes de FePc

4.1.1 Filmes de Langmuir-Schaefer (LS)

O primeiro passo para verificar a possibilidade de depositar filmes LS de FePc foi o estudo dos filmes de Langmuir de FePc através da isoterma π -A, como apresentado na Figura 21. A extrapolação da fase condensada da isoterma π -A para o eixo x ($\pi = 0$) permite obter uma área molecular média de aproximadamente 16 \AA^2 , o que sugere duas possibilidades de estruturação das moléculas de FePc na interface água/ar: i) orientação molecular quase perpendicular, com inclinação de 85° com a superfície da subfase ($\theta = 85^\circ$), considerando uma área de 16 \AA^2 para a molécula de FePc; ii) agregação de moléculas de FePc durante a fase condensada ⁵⁶.

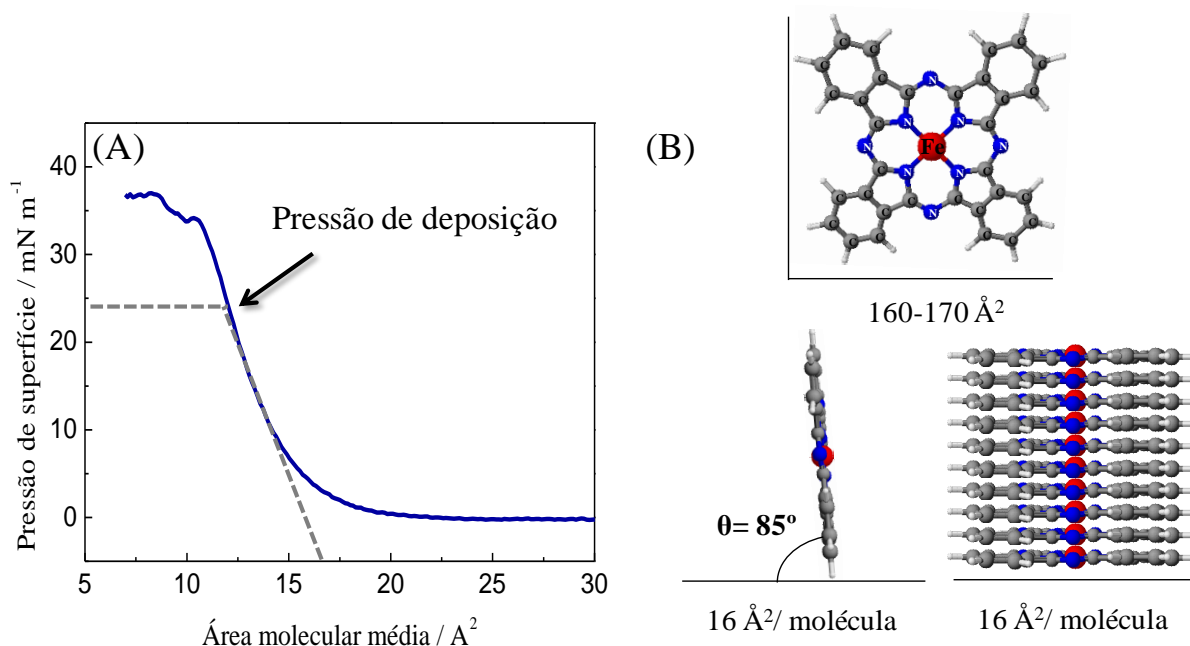


Figura 21: (A) isotermas π -A obtidas para filmes de Langmuir de FePc a $22 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando água ultrapura na subfase. (B) Representação das possíveis organizações da molécula de FePc sobre a subfase de água ultrapura.

A deposição dos filmes LS de FePc LS foi realizada pela formação de filmes de Langmuir pela compressão simétrica das barreiras com velocidade de 10 mm min^{-1} ,

mantendo a pressão constante em 24 mN m^{-1} (pressão da região equivalente à área condensada do filme de Langmuir). Em seguida, os filmes de Langmuir de FePc foram transferidos para os substratos de ITO através do contato horizontal da superfície condutora do ITO com a interface ar/água (método Schaefer). Analisando a curva de tempo *vs.* área molecular média (Figura 22) pode-se observar uma variação da área molecular durante a transferência do filme de Langmuir para o substrato, indicando a deposição das moléculas de FePc no substrato.

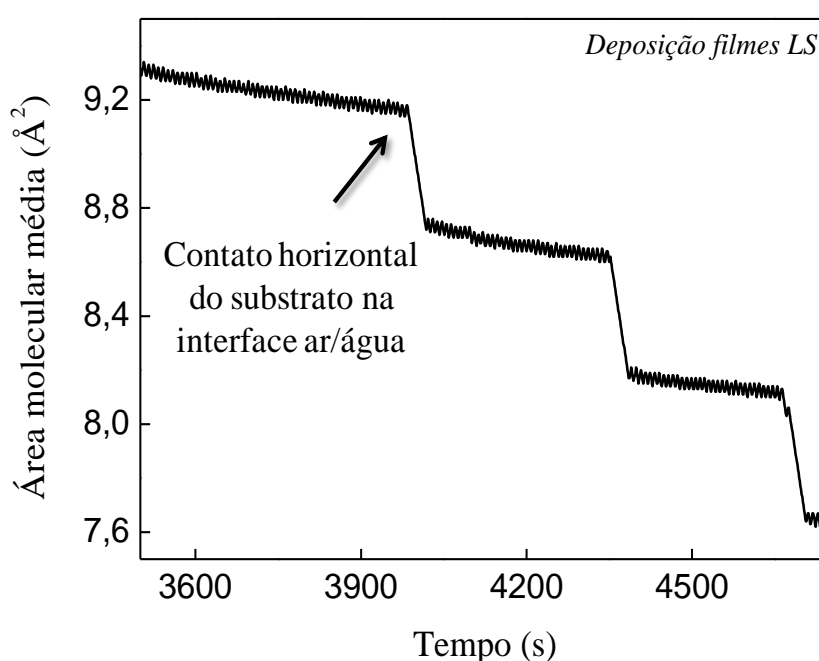


Figura 22: variação da área molecular média *vs.* tempo observado durante a etapa de transição horizontal dos filmes de Langmuir para a superfície do substrato.

4.1.2 Filmes eletrodepositados

Filmes eletrodepositados por ciclagem de potencial

Inicialmente os filmes de FePc foram obtidos por varreduras cíclicas de potenciais aplicando-se um intervalo de potencial de $-1,8$ a $+1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ aplicando 30 ciclos de potenciais a 50 mV s^{-1} . A Figura 23 apresenta os voltamogramas cíclicos para a formação do filme de FePc sobre a superfície de ITO. O processo redox observado no primeiro ciclo de potencial, com E_{pa} em $-1,0 \text{ V}$ e E_{pc} em aproximadamente $-1,50 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ pode ser

atribuído ao par redox $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Pc}^{-3}]^{-2} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{-1} + \text{e}^{-}$, que corresponde a processos de redução do macrociclo da Pc ¹²¹⁻¹²⁴. O pico anódico irreversível em +0,92 V vs. Ag/AgCl, pode ser atribuído ao segundo processo de oxidação do macrociclo da Pc, e consequente formação de cátion radical ($[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}] \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}^{-1}]^{+1} + \text{e}^{-}$).

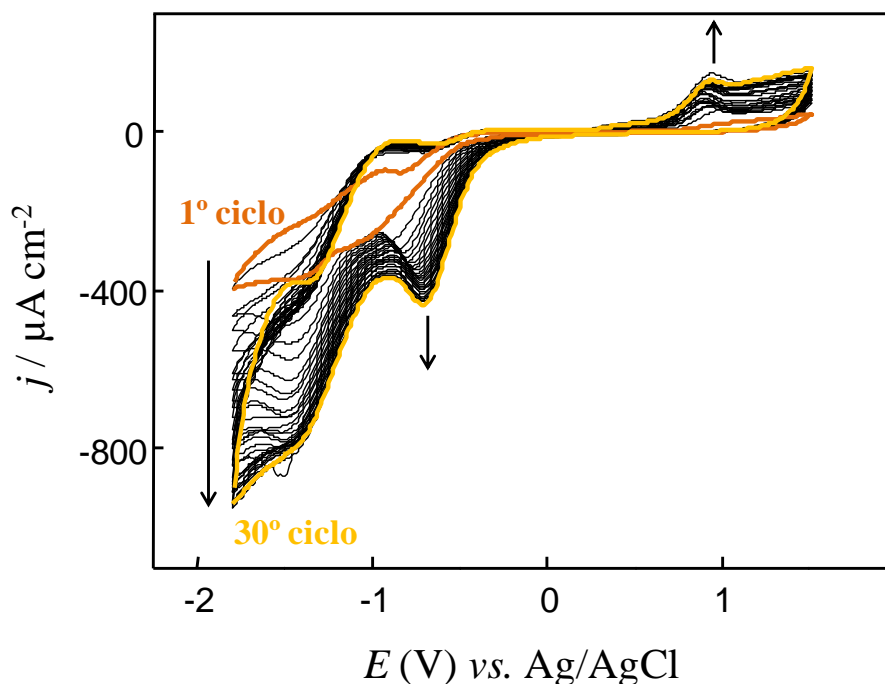


Figura 23: voltamogramas cíclicos para a eletrodeposição do filme de FePc sobre substrato de ITO aplicando-se um intervalo de potencial entre -1,8 V e 1,5 V vs. Ag/AgCl e 30 ciclos de potenciais a 50 mV s^{-1} . Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de FePc em DCM contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA como eletrólito suporte.

De acordo com a literatura ¹²⁴⁻¹²⁷, a formação do cátion radical ocorre pela oxidação do grupo pirrol em altos valores de potencial, e consequente ataque às moléculas neutras de FePc presente em solução, favorecendo a formação dos filmes. No entanto, nesse trabalho a oxidação $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}] \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}^{-1}]^{+1} + \text{e}^{-}$ apresenta um incremento da magnitude de corrente com as ciclagens de potenciais, indicando que a segunda oxidação do macrociclo ocorre somente para o filme de FePc previamente formado na superfície do substrato. Isso sugere que o processo de eletrodeposição depende da redução do complexo de FePc e consequente formação de agregados através das interações π - π ¹²⁸, e independe da formação por ataque de cátions radicais.

A formação do filme de FePc com comportamento eletroquímico satisfatório foi obtido somente para filmes eletrodepositados com no mínimo 30 ciclos de potenciais. Além disso, o processo de eletrodeposição superior a 50 ciclos de potenciais não apresentou incremento de magnitude de corrente significativo, indicando que os filmes de FePc podem ser eficientemente eletrodepositados entre 30 e 50 ciclos de potenciais.

Filmes eletrodepositados por potencial constante (EPC)

O maior incremento de corrente com o aumento do número de ciclos de potenciais foi observado para o processo de redução em aproximadamente $-1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Além disso, os estudos aplicando os demais valores de potenciais relacionados ao macrociclo do anel, não apresentaram respostas satisfatórias para a formação do filme de FePc. Assim, a eletrodeposição dos filmes de FePc por potencial constante foi realizada fixando-se o potencial em $-1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$.

A Figura 24 apresenta a formação do filme de FePc por eletrodeposição a potencial constante. Durante a formação do filme não foi observada estabilização dos valores de corrente, o que pode ser atribuída à constante eletrodeposição do filme de FePc sobre o substrato, como também a evaporação do solvente durante a eletrodeposição. Um estudo sobre o tempo de eletrodeposição foi realizado para se determinar as melhores condições de formação dos filmes de FePc por potencial constante (resultados esses discutidos no tópico 4.2).

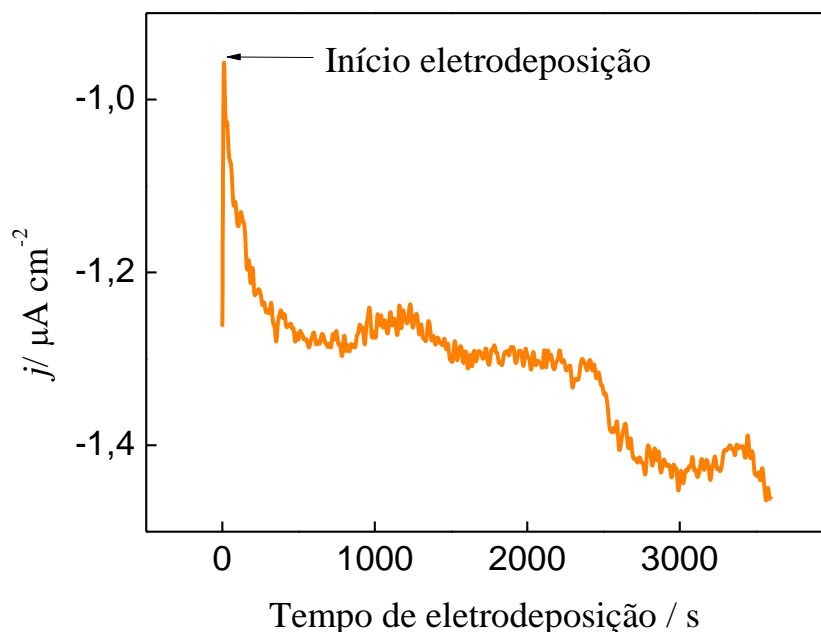


Figura 24: eletrodeposição dos filmes de FePc em substrato de ITO por potencial constante de -1,5 V vs. Ag/AgCl por 3600s. Voltamograma linear obtido em solução de 1,0 mmol L⁻¹ de FePc em DCM contendo 0,1 mol L⁻¹ de PTBA como eletrólito suporte.

Os potenciais de -0,5 e +1,2 V vs. Ag/AgCl também foram aplicados para a formação dos filmes de FePc por eletrodeposição em potencial constante. No entanto, não foi observado formação de filme sobre a superfície de ITO, reforçando a hipótese que o processo de redução da molécula de FePc é a etapa determinante para a eletrodeposição de filmes de FePc.

Comparação do comportamento eletroquímico dos filmes eletrodepositados

A comparação os filmes de FePc eletrodepositados por ciclagem de potencial e potencial constante sobre substrato de ITO foi realizada por voltametria cíclica em solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹ a 25 mV s⁻¹. A Figura 25 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para ambos os filmes, os quais apresentaram um único processo redox atribuído à sobreposição dos pares redox $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Pc}^{-3}]^{-2} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{-1}$ e $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{-1} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}]$ ¹²¹⁻¹²⁴.

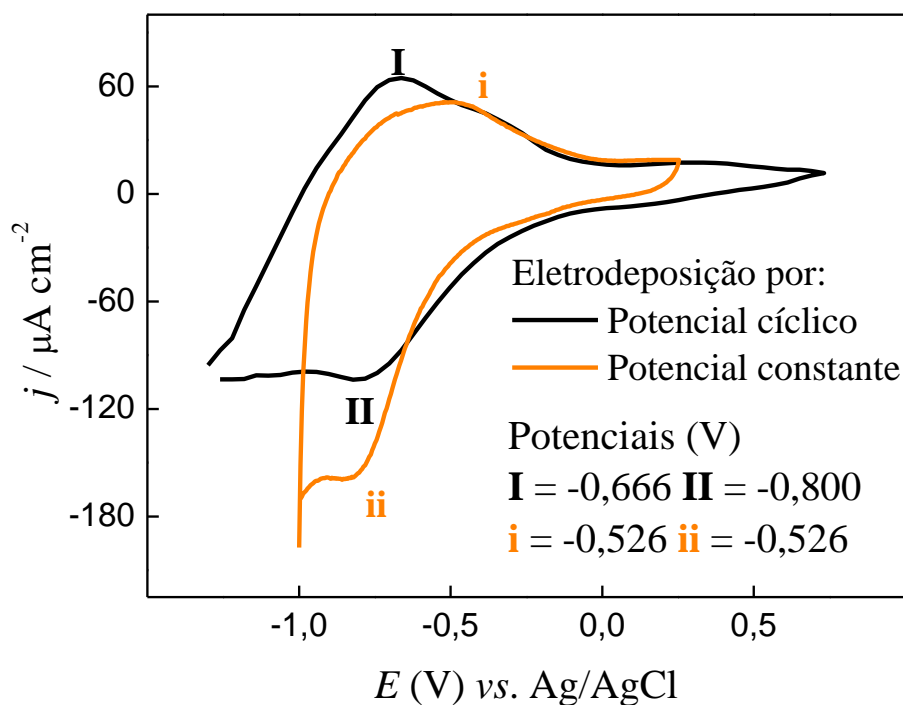


Figura 25: voltamogramas cíclicos para os filmes de FePc eletrodepositados por ciclagem de potencial e potencial constante. Solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25 mV s^{-1} .

Os deslocamentos observados são pouco significativos indicando que a estrutura do filme formada por ciclagem de potencial e por potencial constante é similar, cujos deslocamentos podem ser atribuídos à quantidade de moléculas depositadas por ciclo de potencial e/ou por intervalo de tempo. Assim, os demais estudos e caracterizações foram realizados para os filmes formados por eletrodeposição em potencial constante (EPC).

4.2 Otimização e Caracterização dos Filmes LS e EPC

4.2.1 Monitoramento do crescimento

O crescimento dos filmes de FePc formado por LS e EPC foi acompanhado por espectroscopia de absorção no UV-Vis. A Figura 26 apresenta os espectros de absorção para os filmes de FePc obtidos por LS (10, 20 e 30 camadas) e por EPC (-1,5 V por 1800, 3600 e 7200 s).

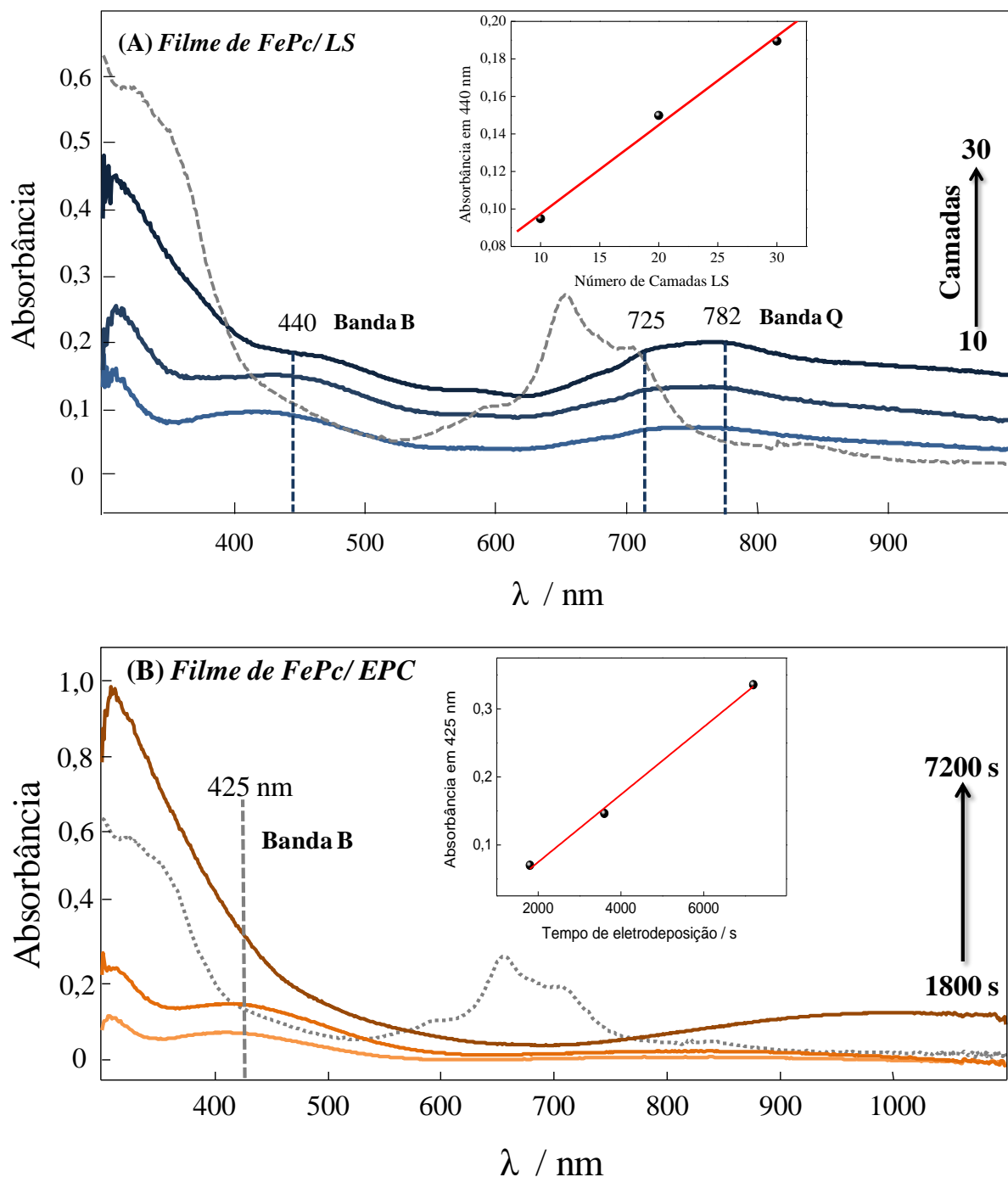


Figura 26: espectros de absorção no UV-Vis obtidos para filmes de FePc (A) formados com 10, 20 e 30 camadas LS e (B) eletrodepositados a $-1,5\text{V vs. Ag/AgCl}$ por 1800, 3600 e 7200 s. Os detalhes representam a variação dos valores de absorbância da banda B com as respectivas condições de formação do filme. Espectro tracejado representa o espectro para a solução de FePc em DCM.

Os valores de absorbância da banda B crescem linearmente com o número de camadas depositadas e intervalo de tempo de potencial constante aplicado, como pode ser observado nos detalhes na Figura 26. Esse comportamento indica que ambas as técnicas permitem uma

deposição controlada, sendo a mesma quantidade de material depositada a cada camada ou intervalo de tempo. Os espectros de absorção de ambos os filmes de FePc não apresentaram mudança significativa no perfil dos espectros de absorção com o aumento do número de camadas depositadas ou tempo de eletrodeposição, indicando que a estruturação molecular ocorre da mesma forma, e é independente da espessura e/ou quantidade de material depositada^{47, 56}.

As transições eletrônicas do tipo B (menores comprimentos de onda) e Q (maiores comprimentos de onda), características das ftalocianinas, foram ambas observadas nos espectros de absorção da FePc em solução e para os filmes de LS e EPC. A banda do tipo B, relacionada com as transições $\pi-\pi^*$ dos anéis benzeno presentes no macrociclo da Pc^{47, 49, 56}, foi nitidamente observada para todos os espectros de absorção no UV-Vis. Entretanto, a banda do tipo Q, relacionada com as transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ e que estão diretamente relacionados com a formação de dímeros e agregados^{12, 129-130}, apresentou baixos valores de absorção nos espectros obtidos para os filmes eletrodepositados.

Os filmes LS se assemelham aos filmes formados por LB, nos quais os filmes são formados pela interação $\pi-\pi$ entre os macrocíclicos de Pc (agregação) a partir da imersão/emersão do substrato verticalmente na interface água/ar^{47, 49, 56}. Nos filmes EPC a variação do estado de oxidação do centro metálico de Fe^{II} para Fe^{I} altera a estrutura eletrônica do complexo. Pauporté *et al*¹³¹, em um estudo *in situ* da absorção do complexo de ftalocianina tetrassulfonada de ferro(II) (FeTsPc) em solução com potencial controlado, demonstram que a banda Q decresce e pode ser totalmente inibida pela redução do centro metálico de Fe^{II} para Fe^{I} . Assim, os filmes eletrodepositados também apresentam formação de filmes através de interações $\pi-\pi$, porém a redução do centro metálico proporciona alterações nas propriedades ópticas dos filmes, diminuindo as transições eletrônicas de níveis mais internos da molécula ($n-\pi^*$). Além disso, uma nova banda em aproximadamente 950 nm foi observada para o filme

eletrodepositado com 7200 s. Essa banda é característica de formação parcial de radical livre sobre o macrociclo da ftalocianina ¹³²⁻¹³⁴, indicando que após um longo período de eletrodeposição, uma nova transferência eletrônica pode ser formada entre a ftalocianina e o solvente adsorvido (transições doador/aceptor). A formação do radical livre depende do cátion metal e dos substituintes presentes nas MPc. Essas características são amplamente observadas em derivados de *bis*(ftalocianinas) de lantanídeos, como reportado por Rodríguez-Méndez ¹³², mas não comum em FePc e derivados. Provavelmente, o longo tempo de aplicação de potencial negativo (-1,5 V a 7200 s) e constante evaporação do solvente durante a etapa de eletrodeposição, os radicais livres podem ser formados.

4.2.2 Caracterização por espalhamento Raman

A Figura 27 apresenta as imagens de microscopia óptica dos filmes LS e EPC de FePc formados em diferentes condições. É possível observar que os filmes LS apresentam agregados distribuídos em sua superfície, enquanto os filmes EPC apresentam superfície relativamente mais homogênea.

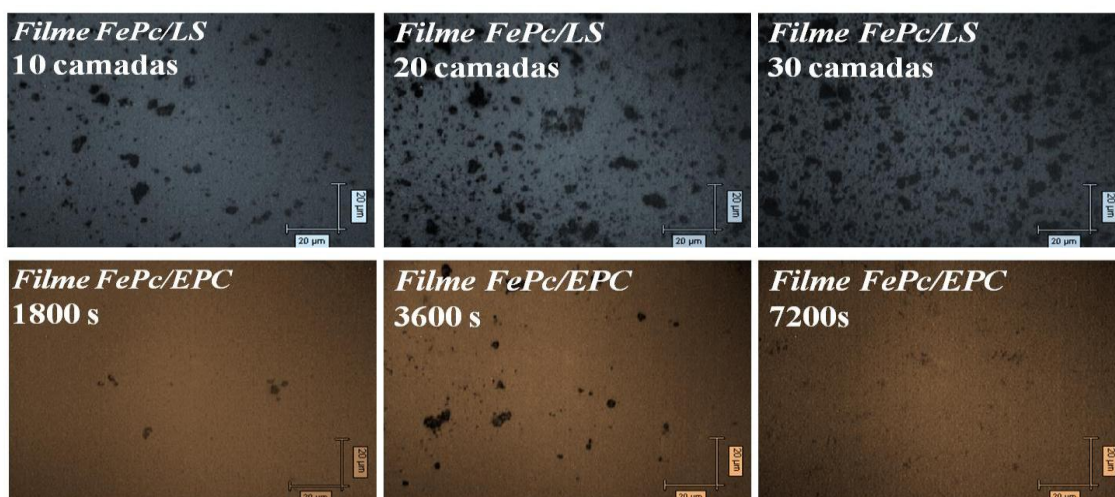


Figura 27: imagens de microscopia óptica dos filmes de FePc formados por LS (10, 20 e 30 camadas) e por EPC (-1,5 V a 1800, 3600 e 7200 s). Microscópio óptico acoplado ao espectrômetro micro-Raman. Lente objetiva 50X e aumento total de 500X.

Os espectros Raman obtidos para ambos os filmes de FePc apresentaram grande semelhança com o espectro obtido para a FePc na forma de pó, como ilustra a Figura 28. Essa semelhança demonstra que os filmes formados mantêm a estrutura química do complexo de FePc (pó). Porém, alguns pequenos deslocamentos observados nos valores de número de onda de determinadas bandas podem estar relacionados às diferentes formas de interação entre as moléculas de FePc¹². As atribuições das principais bandas observadas para o espectro do pó e para os filmes de FePc estão listadas na Tabela 4.

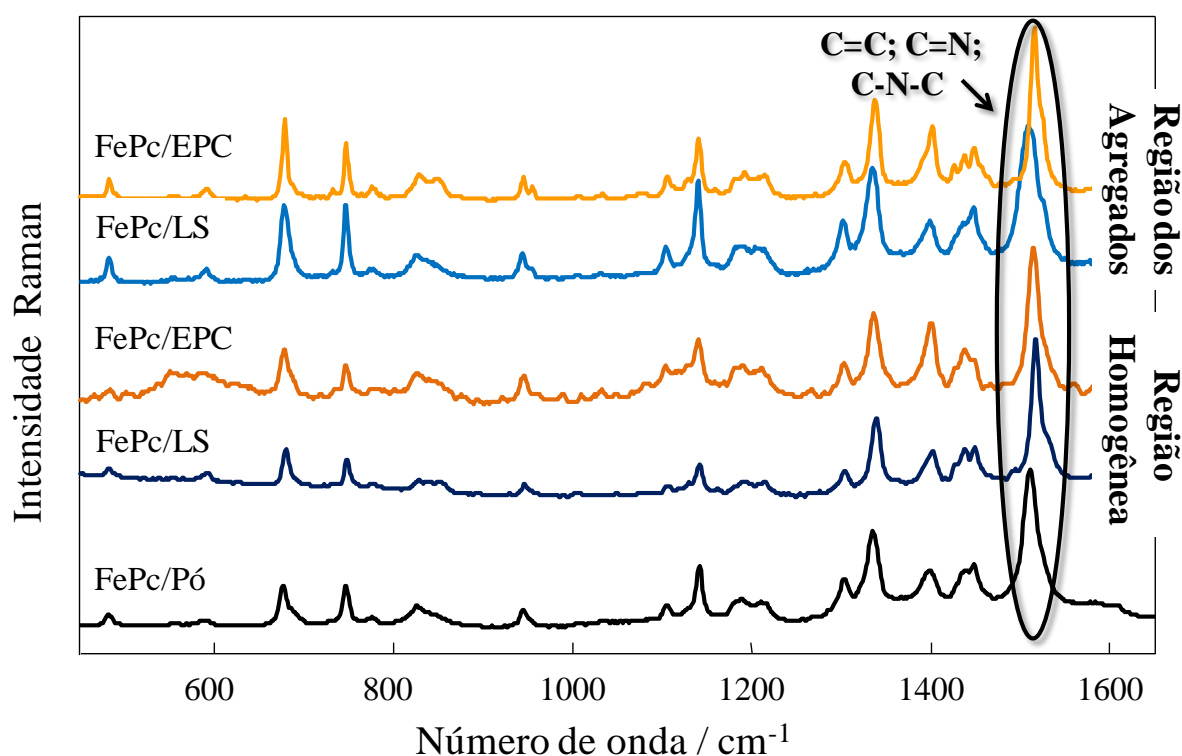


Figura 28: espectros de espalhamento Raman do pó de FePc e dos agregados presentes nos filmes de FePc formados por LS e por EPC. Laser de excitação 633 nm.

Tabela 4: atribuição das bandas observadas nos espectros de espalhamento Raman da FePc na forma de pó e da região homogênea dos filmes de FePc obtidos por LS e EPC.

FePc / Pó	FePc / LS 20 camadas	FePc / EPC 3600s	Atribuições
1510	1508	1516	Estiramento C=C, C=N pirrol, estiramento C-N-C, Respiração pirrol, Deformação angular C-H no plano
1447,1438	1449	1440	Estiramento isoindol, Estiramento anel pirrol, Deformação angular N-Fe e C-H no plano
1399	1401	1402	Estiramento isoindol, Estiramento C-N-C, Respiração do anel pirrol, Deformação angular C-H no plano
1335,1303	1337,1303	1338,1304	Estiramento N-Fe isoindol, Deformação angular C-H no plano
1210	1211	1211	Deformação angular C-H e N-Fe no plano, Estiramento C-N-C
1188	1188	1191	Deformação angular C-H no plano, Estiramento N-Fe pirrol
1141	1141	1141	Deformação angular C-H no plano
1105	1105	1105	Deformação angular C-H no plano, Respiração do anel benzeno
	955	990	Deformação angular N-Fe e C-N-C no plano, Deformação isoindol
945	945	946	Estiramento N-Fe pirrol, Deformação angular C-N-C no plano; Respiração do anel
826	826	827	Estiramento N-Fe pirrol, Respiração do anel benzeno, Deformação angular C-N-C no plano
776	777	779	Estiramento N-Fe isoindol
746	747	747	Vibração do macrociclo, Deformação angular C-H fora do plano
677	678	678	Vibração do macrociclo, Estiramento C-N-C N-Fe, Respiração pirrol, Deformação benzeno
592	593	588	Respiração do anel, Estiramento N-Fe, Respiração do anel benzeno

Os filmes LS apresentaram deslocamentos mais significativos na região de 1400 a 1600 cm^{-1} (em relação ao pó) nos espectros obtidos para as regiões homogêneas (Figura 29), o que pode ser atribuído ao menor empacotamento/agregação entre as moléculas de FePc. Assim, os maiores agregados presentes nos filmes LS apresentam empacotamento mais próximo aos presentes no complexo de FePc na forma de pó.

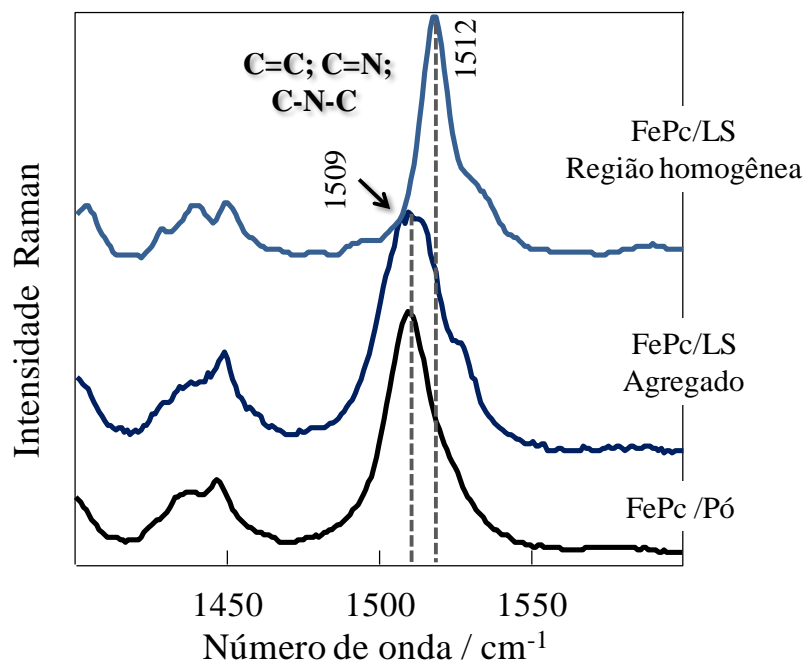


Figura 29: espectros de espalhamento Raman obtidos das diferentes regiões do filme LS de FePc em relação ao espectro do complexo FePc na forma de pó. Intervalo espectral de 1400 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} . Laser de excitação 633 nm .

O aumento do intervalo de tempo de potencial aplicado nos filmes eletrodepositados proporcionou deslocamentos (em relação ao pó) das bandas entre 1400 e 1600 cm^{-1} para regiões de menor energia, com exceção do filme eletrodepositado com 7200 s , como pode ser observado na Figura 30. Esses deslocamentos podem estar relacionados com a alteração do estado de oxidação do centro metálico. Simic-Galavaski *et al.*¹³⁵ e Spiro and Strekas *et al.*¹³⁶ reportam que a transferência eletrônica do centro metálico de ferro para os orbitais π do macrociclo da ftalocianina com conseqüente oxidação do anel pirrol e carga deslocalizada dentro no anel podem proporcionar alterações nos modos vibracionais C=C. O efeito dessas alterações decorrente da redução do centro metálico estão de acordo com o observado nas análises de absorção no UV-Vis, sendo as transições mais internas (banda Q) minimizadas nos filmes eletrodepositados.

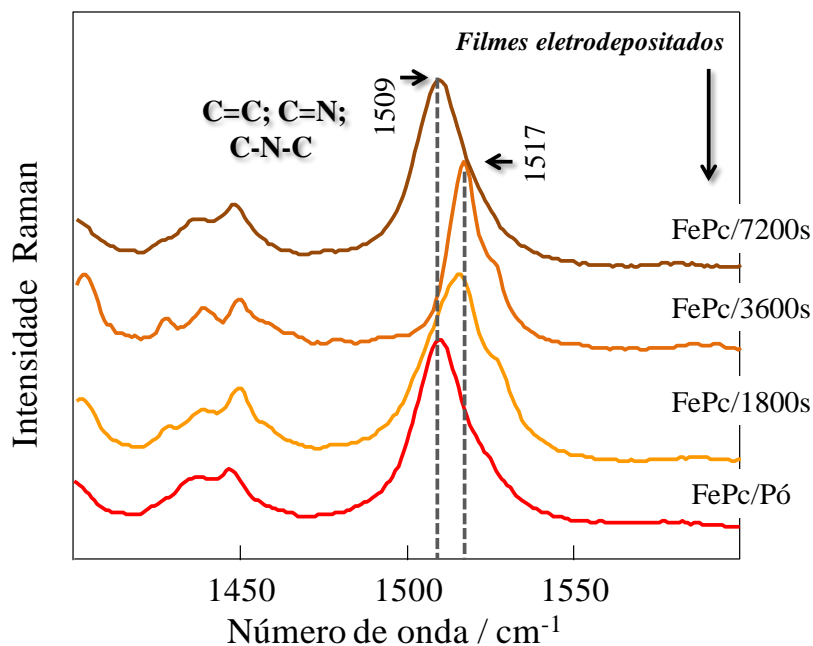


Figura 30: espectros de espalhamento Raman dos filmes EPC de FePc eletrodepositados a -1,5 V vs. Ag/AgCl por 1800, 3600 e 7200 s. Intervalo espectral de 1400 a 1700 cm^{-1} . Laser de excitação 633 nm.

As demais bandas observadas em ambos os espectros, foram semelhantes ao observado para o complexo de FePc na forma de pó, o que indica que mesmo com a alteração do estado redox do centro metálico de ferro, a estrutura química do macrociclo da ftalocianina é mantida em ambos os filmes de FePc.

4.2.3 Comportamento eletroquímico dos filmes em solução aquosa

O comportamento eletroquímico dos filmes de FePc formados sobre substrato de ITO foi avaliado por voltametria cíclica em solução aquosa de KCl 0,1 mol L^{-1} a 25 mV s^{-1} . Os voltamogramas cíclicos (Figura 31) apresentam um único processo redox, o qual foi atribuído à sobreposição dos pares redox $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Pc}^{-3}]^{-2} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{-1}$ e $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Pc}^{-2}]^{-1} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}^{-2}]$ ¹²¹⁻¹²³. Porém, o filme formado por eletrodeposição a 7200 s apresentou os dois pares redox bem definidos. Um único par redox para filmes derivados de FePc tem sido reportado na literatura ⁵⁶ e atribuído a processos redox do macrociclo da ftalocianina. Porém, segundo Corio *et al.* ¹³⁷, devido a deslocalização dos elétrons π do anel da ftalocianina, a redução do centro metálico não pode ser descartada.

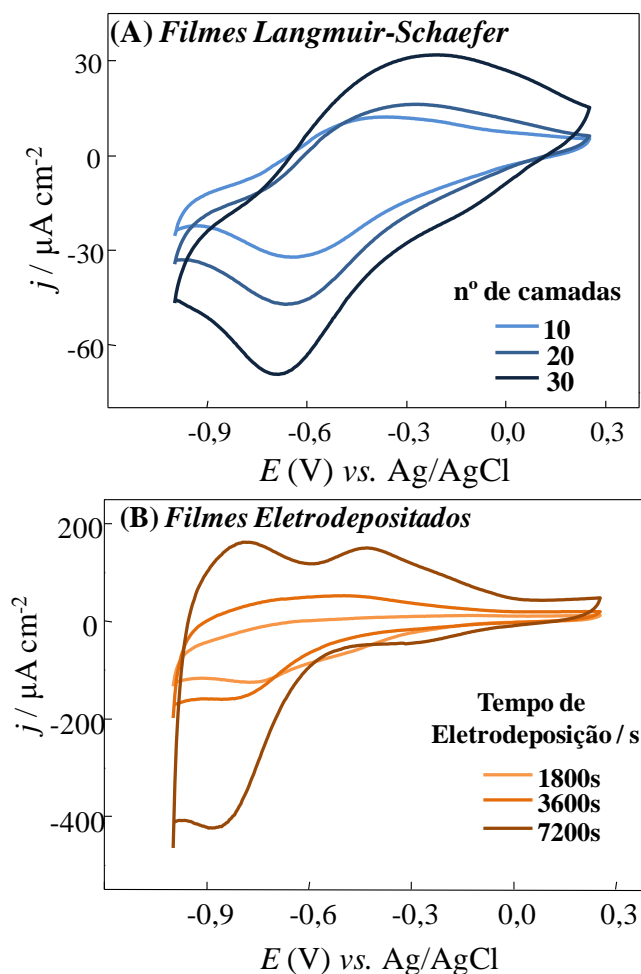


Figura 31: voltamogramas cíclicos obtidos em solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹ para os filmes LS e EPC de FePc. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

As intensidades de corrente de pico aumentam com o número de camadas LS e tempo de eletrodeposição, o que está relacionado com a quantidade de filme formado ¹⁰⁷. A estimativa da espessura foi determinada utilizando a equação de Faraday⁵, sendo: 8, 13 e 21 nm para os filmes de LS contendo respectivamente 10, 20 e 30 camadas (~0,72 nm em média por camada LS) e de 6, 14 e 32 nm para os filmes EPC eletrodepositados respectivamente a 1800, 3600 e 7200 s (~0,0038 nm em média por segundo). Além disso, disso o aumento da quantidade de material depositado também proporciona uma diminuição

⁵ $l = \frac{MMQ}{nFA\rho}$ (descrição da equação na página 14).

da reversibilidade do sistema redox. A Tabela 5 lista os valores de potenciais dos processos redox.

Tabela 5: valores de potenciais redox nos voltamogramas cíclicos obtidos em solução aquosa para os filmes LS e EPC de FePc.

Filmes de FePc		E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{m/2}$ (V)	ΔE (V)
LS	<i>n° camadas</i>				
	10	-0,398	-0,635	-0,516	0,237
	20	-0,259	-0,667	-0,463	0,408
	30	-0,200	-0,698	-0,444	-0,489
EPC	<i>Tempo (s)</i>				
	1800	-0,602	-0,759	-0,680	0,157
	3600	-0,629	-0,788	-0,708	0,159
	7200	-0,789	-0,873	-0,829	0,084

Durante a etapa de eletrodeposição espécies Fe^I são eletrogeradas, proporcionando o aumento da carga negativa total do complexo ($[Fe^I Pc^{-3}]^{-2}$, $[Fe^I Pc^{-2}]^{-1}$, e $[Fe^I Pc^{-2}]^{-1}$). No entanto, em ambos os filmes, os processos redox são sobrepostos e em valores negativos de potenciais, demonstrando que as respostas eletro/redox resultante são similares e relacionadas principalmente com o macrociclo da ftalocianina.

Os filmes de FePc são formados principalmente pelas interações π - π dos anéis aromáticos do macrociclo, sendo similar ao observado para os filmes de LB, PVD e LbL reportados na literatura^{47, 56}. De fato, a tendência das ftalocianinas “auto” formarem agregados por interações π - π ^{56, 129, 138-139} é um forte fator para a presença de agregados em solução, que conseqüentemente é transferido durante as deposições. Além disso, através dos estudos de isotermas π -A, Alessio *et al.*⁵⁶ propõem que os filmes de Langmuir de FePc poderiam ser formados pela agregação de 10 moléculas de FePc orientadas *face-on*, considerando-se a área extrapolada de 16 \AA^2 obtida nas isotermas π -A, como apresenta a

Figura 21. Esse resultado reforça a hipótese de transferência de agregados durante a deposição das camadas LS.

4.3 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica dos filmes LS com 20 camadas e EPC eletrodepositados por 3600 s foi realizada por MEV (Figura 32) e AFM (Figura 33). Através das imagens foi possível observar que o filme EPC apresenta maior homogeneidade, sendo semelhante à superfície de ITO não recoberto. Nos espectros de EDS (Figura 32C e D) foi observada a presença dos átomos de ferro, o que comprova que por ambas as técnicas de deposição foi possível a formação dos filmes de FePc.

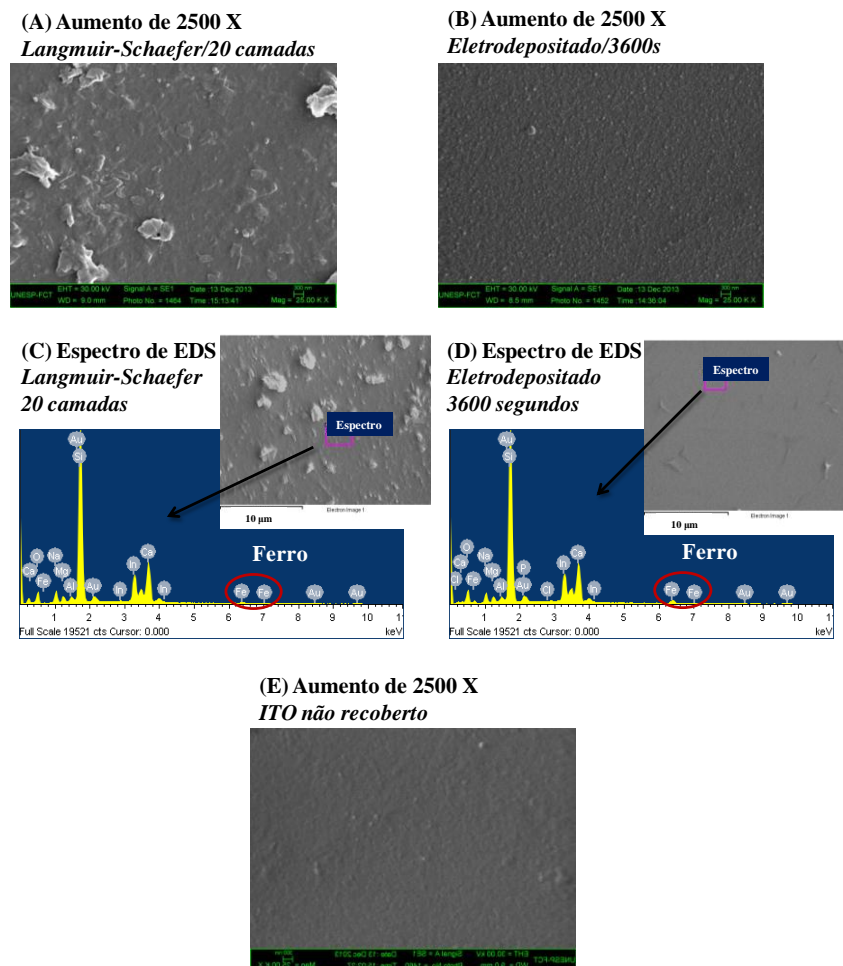


Figura 32: imagens de MEV com 2500X de aumento para os filmes de FePc formados por (A) LS contendo 20 camadas e (B) eletrodepositados por 3600 s. (C e D) Espectros de EDS dos respectivos filmes de FePc. (E) Imagem de MEV com 2500 X de aumento para o substrato de ITO não recoberto.

Os filmes de LS apresentaram maiores níveis de agregação em relação ao EPC, consistente com o observado nas medidas de absorção no UV-Vis, Raman e microscopia óptica. A variação dos tamanhos de agregados também foi observada para filmes de FePc obtidos por outras técnicas de deposição, tais como: PVD, LB e LbL^{47, 56}. A formação de filmes com agregados também é observada para filmes derivados de outras ftalocianinas, tais como CoPc e ZnPc^{12, 140}. Além disso, o número de agregados presente na superfície dos filmes influencia diretamente na rugosidade. Os filmes de LS apresentaram uma rugosidade duas vezes maior que a rugosidade dos filmes eletrodepositados (Figura 33). O nível de agregação das ftalocianinas pode ser controlado tanto pela técnica de deposição, como também pela preparação da solução (concentração, pH, solvente, etc)^{12, 140-141}.

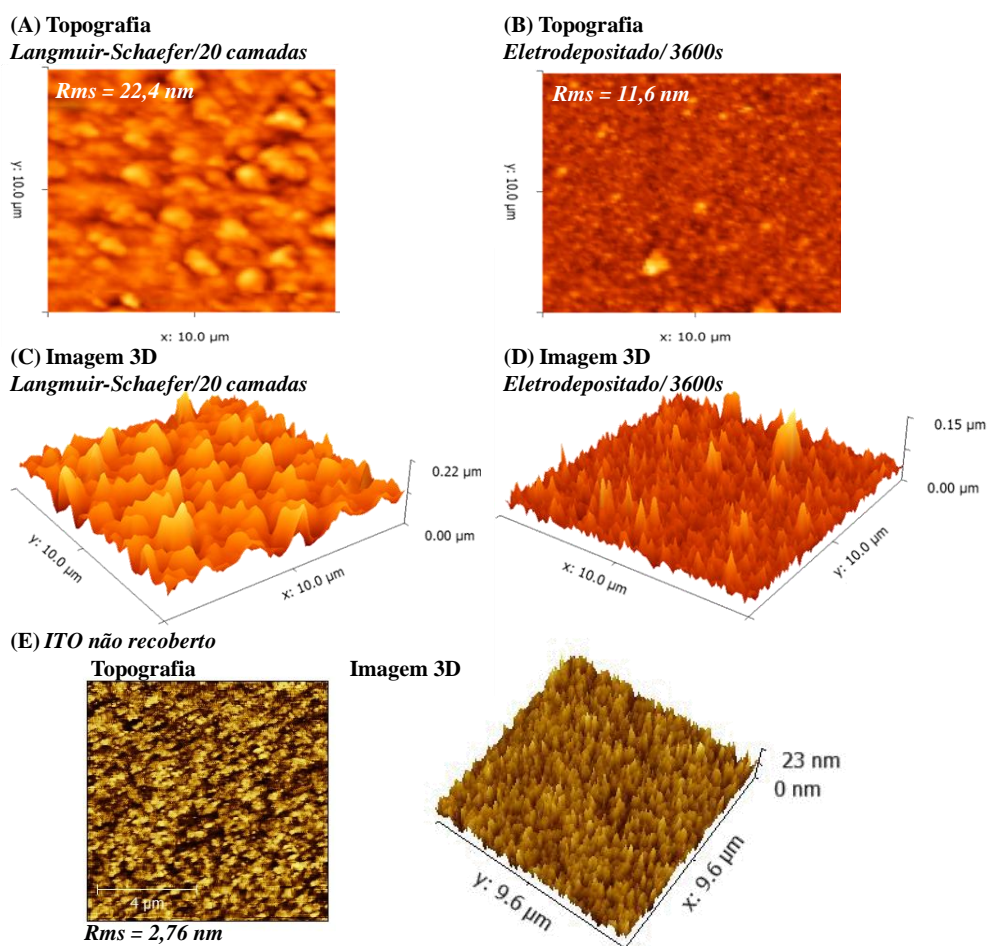


Figura 33: imagens topográficas 2D e 3D de AFM para os filmes de FePc obtidos por (A, C) LS com 20 camadas e (B, D) eletrodepositados por 3600 s. (E) Imagem de AFM (topografia e 3D) para o ITO não recoberto.

4.4 Cristalinidade

A cristalinidade do filme de FePc formado com 20 camadas LS e EPC eletrodepositado por 3600 s foi investigada por DRX (Figura 34). As moléculas de ftalocianinas usualmente apresentam formação de estruturas empilhadas (π - π *stacking*), formando colunas com o anel inclinado em relação ao eixo vertical dessas colunas^{12, 142}. Em geral, os complexos de ftalocianina apresentam polimorfismo atribuídos à forma metaestável (fase α) e estável (fase β), as quais foram observadas para o difratograma obtido para o pó de FePc (fichas cristalográficas PDF: 14-926 e 37-1845, respectivamente).

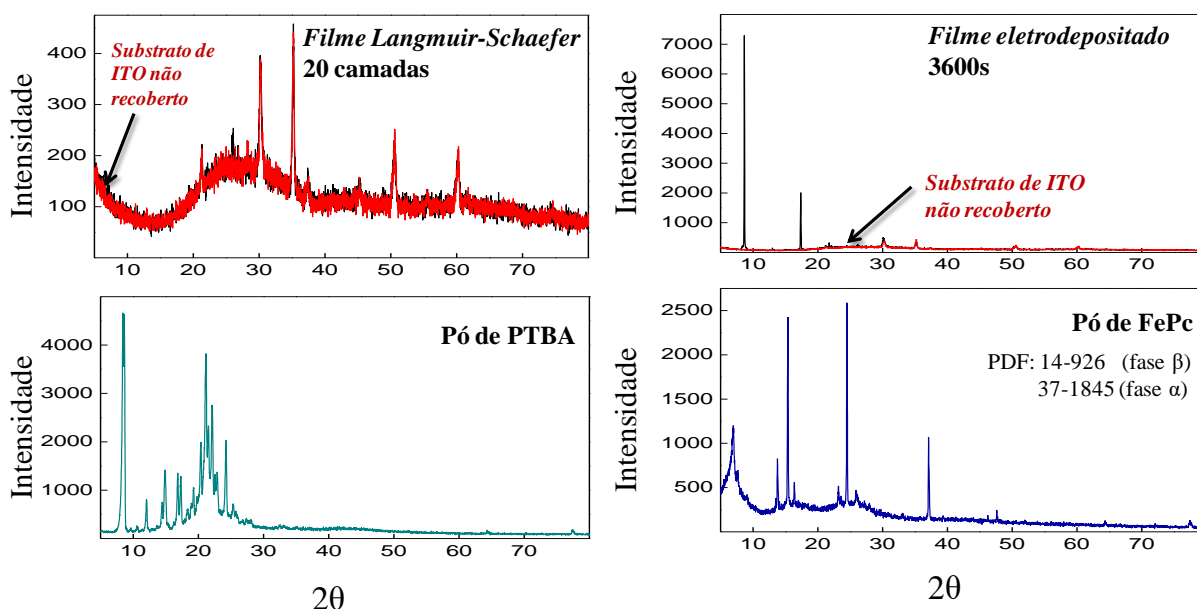


Figura 34: DRX para o filme de FePc formado por 20 camadas LS e por eletrodeposição a 3600 s sobre substrato de ITO, para o complexo FePc e PTBA na forma de pó. O DRX do substrato não recoberto é representado pela curva em vermelho.

Os picos observados em $2\theta \approx 8,6$ e $2\theta \approx 17,3$ nos difratogramas do filme EPC de FePc podem ser atribuídos aos picos cristalográficos do sal PTBA utilizado no processo de eletrodeposição¹¹⁶. Os filmes LS apresentaram picos referentes somente ao substrato, o que confirma que os picos cristalográficos observados no filme EPC de FePc devem ser realmente relacionados ao sal de PTBA. Dessa forma, a cristalinidade de ambos os filmes de FePc não

pode ser definida com exatidão, sendo considerada inconclusiva. Esses resultados também colaboram com a caracterização de DRX realizada para os filmes de Ni-Salpn.

A não conclusão da cristalinidade pode estar relacionada tanto com estrutura molecular e química das FePc, quanto com a técnica de fabricação dos filmes finos, uma vez que alto grau de cristalinidade pode ser obtido para outros filmes derivados de ftalocianinas^{12, 140, 143-144}. Zanolim *et al.*¹² reportam a organização molecular e cristalinidade de filmes de ftalocianina de zinco (ZnPc) fabricados por PVD. Os autores sugerem que os filmes PVD de ZnPc como sendo monoclinico com predominância da fase α , com plano cristalográfico (200) e $2\theta = 6,94^\circ$. De forma similar, Aléssio *et al.*¹⁴⁰ também obtiveram filmes PDV cristalinos com predominância da fase α , com plano cristalográfico (001) e $2\theta = 6,9^\circ$, nesse caso utilizando ftalocianina de cobalto (CoPc).

A cristalinidade das MPc também pode ser estimada através da técnica de FTIR^{12, 145-149}. Os picos de alta intensidade atribuída ao estiramento C-H fora do plano em 727 e 779 cm^{-1} indicam a presença da fase- β ^{12, 148-149} e em 721 cm^{-1} indica a presença da fase- α ¹⁴⁷⁻¹⁴⁸. Os picos em 729 cm^{-1} e 716 cm^{-1} foram observados para o pó de FePc, o que indica polimorfismo. Esses resultados estão de acordo com o observado para o difratograma do FePc em pó. No entanto, para os filmes de FePc o pico observado em 729 cm^{-1} (Figura 35) é mais intenso, o que sugere uma predominância da fase- β nos filmes.

4.5 Organização Molecular

A organização molecular dos filmes de FePc foi investigada utilizando a técnica de FTIR associada com a regra de seleção de superfície, seguindo a relação: $I \propto (\vec{\mu} \cdot \vec{E})^2$. A Figura 35 apresenta o espectro obtido no modo transmissão para pastilhas de FePc dispersa em KBr e para o filme LS de FePc sobre ZnSe, e os espectros obtidos no modo reflexão para os filmes de LS e EPC sobre espelho de Au.

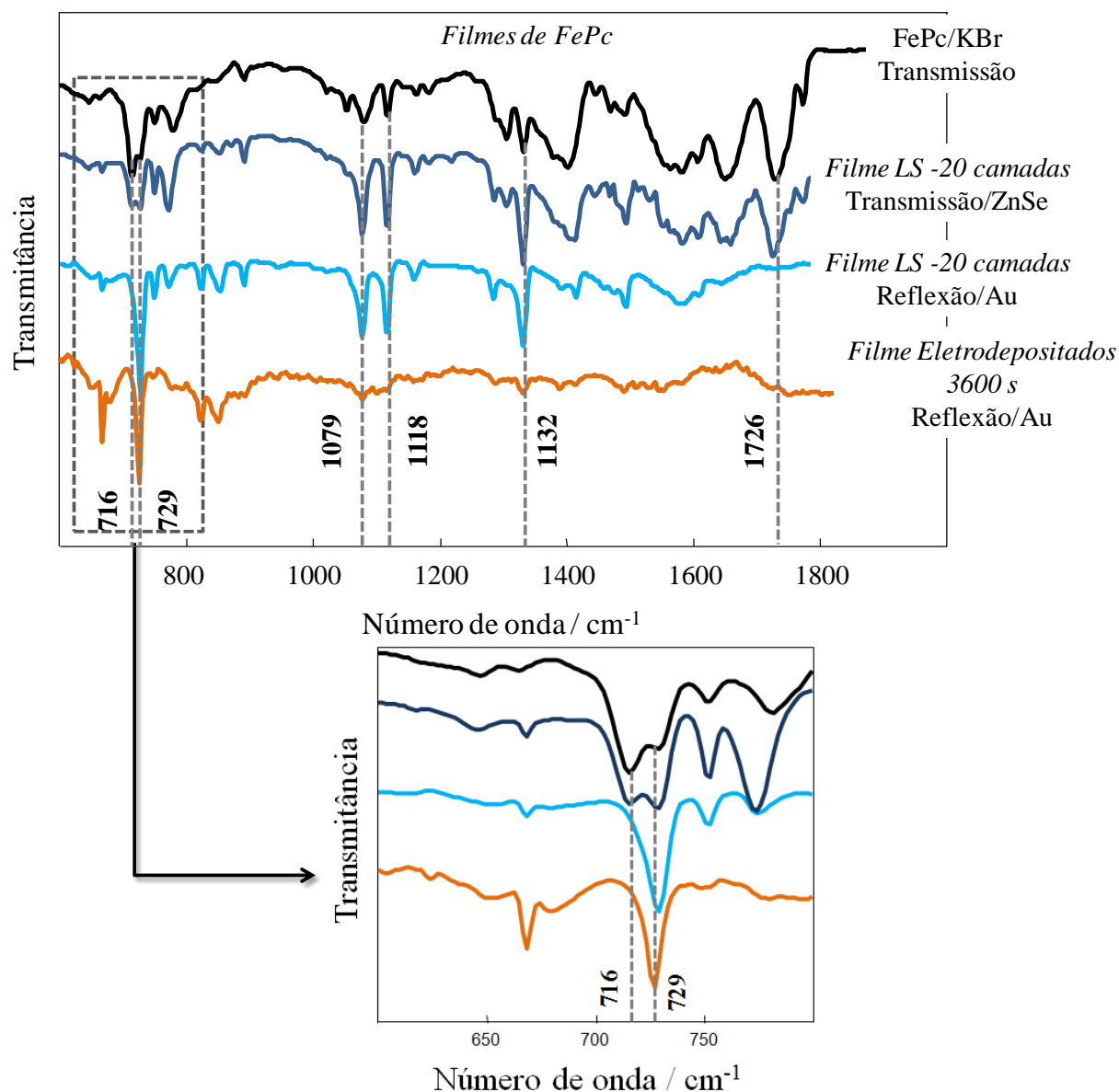


Figura 35: espectros de FTIR no modo transmissão para o complexo de FePc disperso em pastilhas de KBr (1:100) e filme LS de FePc sobre ZnSe, e no modo reflexão para os filmes LS e EPC em espelhos de Au.

Nos espectros de FTIR no modo reflexão obtidos para ambos os filmes de FePc foi observado o aumento da intensidade relativa da banda em 729 cm^{-1} (deformação C-H fora do plano do macrociclo da molécula). Além disso, também foi observado, praticamente, o desaparecimento das bandas em 716 cm^{-1} (deformação isoindol e estiramento N-Fe) e em 1726 cm^{-1} (estiramento metal-ligante), ambas no plano do macrociclo da molécula. Essas bandas revelam uma anisotropia do filme quanto à organização molecular. Considerando as

regras de seleção de superfície para o FTIR, é possível sugerir que as moléculas estão organizadas preferencialmente com o plano do macrociclo praticamente paralelo à superfície do substrato. Porém, para os filmes LS as bandas em 1079 e 1118 cm^{-1} , atribuídas a deformação C–H no plano, são observadas nos espectros de transmissão e reflexão, sugerindo que as moléculas de FePc podem apresentar uma pequena inclinação do macrociclo em relação à superfície do substrato. Esses resultados reforçam a hipótese descrita por Alessio e colaboradores⁵⁶, que descrevem que as moléculas de FePc podem se organizar nos filmes de Langmuir com um ângulo de 85° ou com formação de agregados, e após a transferência para o substrato sólido (filme LB) podem se organizar com inclinação entre 0 e 45°. Porém, no caso dos filmes LS e EPC as bandas em 716 e em 729 cm^{-1} sofrem alterações mais significativas do que as observadas para os filmes LB, consistente com a tendência do macrociclo da ftalocianina orientar-se preferencialmente paralelo à superfície do substrato nos filmes LS e EPC. A Tabela 6 lista organizações moleculares de filmes de FePc determinadas através das análises dos espectros de FTIR.

Tabela 6: organização molecular de filmes finos de FePc obtidos por diferentes técnicas de deposição.

Filme	Técnica de deposição	Organização molecular	Ref.
FePc	LB	Inclinado (0-45°)	47
FePc	PVD	Inclinado (45-90°)	47
FePc+PAH	LbL	<i>Flat-on</i> (preferencial)	56
FePc+DMPA	LB	<i>Egde-on</i>	57
FePc	EPC	<i>Flat-on</i>	Este trabalho
FePc	LS	<i>Flat-on</i> (preferencial)	Este trabalho

Capítulo V - Caracterização Eletroquímica dos Filmes Finos em Dopamina

5.1. Caracterização Eletroquímica Qualitativa

Os filmes de finos de Ni-Salpn e FePc foram submetidos a varreduras cíclicas de potenciais a 25 mV s^{-1} em solução de DA a $7,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ contendo KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, em fluxo contínuo de gás N_2 (Figura 36).

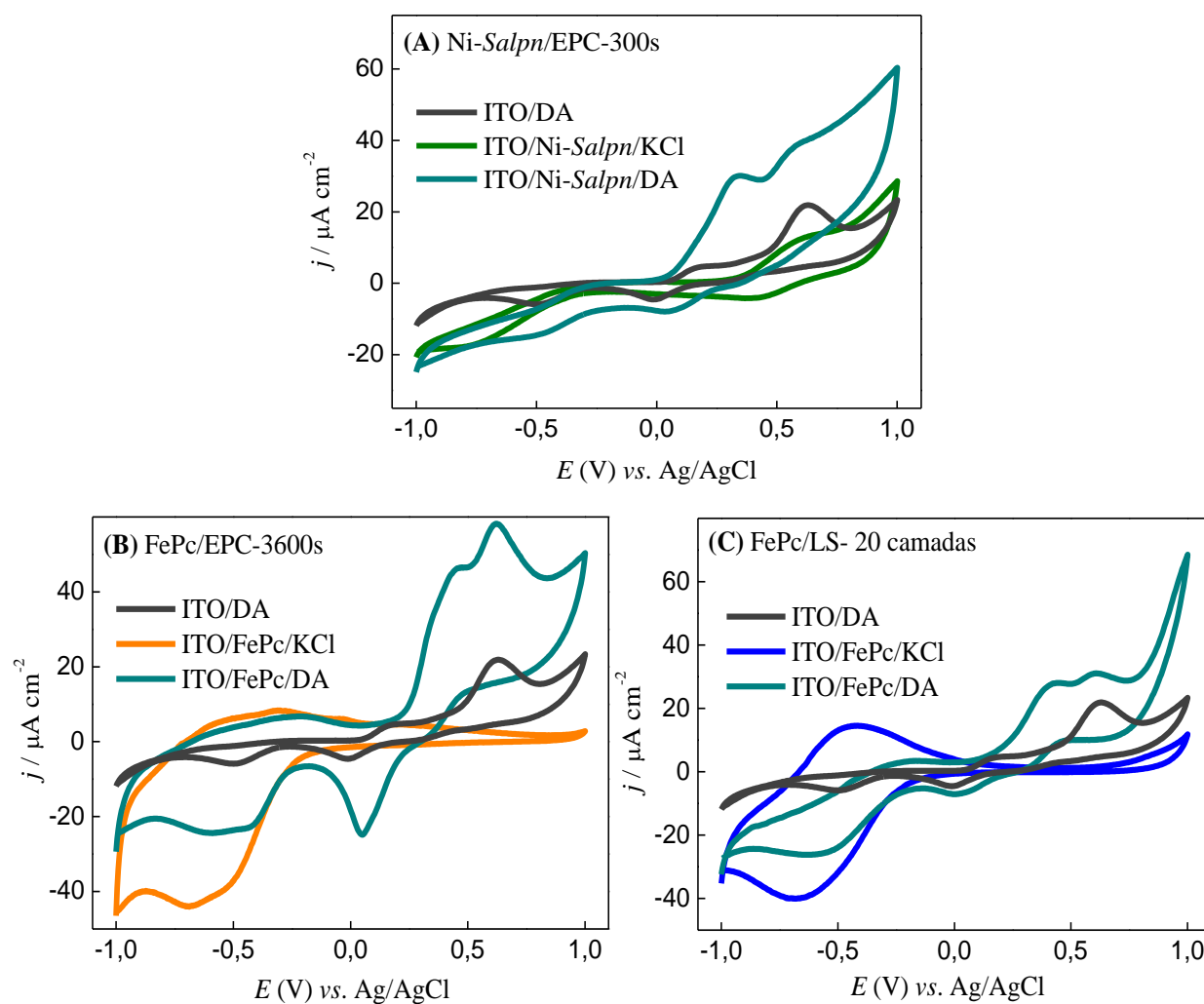


Figura 36: voltamogramas cíclicos (3º ciclo) para os filmes (A) Ni-Salpn/EPC-300 s, (B) FePc/EPC-3600 s e (C) FePc/LS-20 camadas, na ausência e na presença de DA ($7,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em solução. Os voltamogramas cíclicos com linhas tracejadas representa o perfil voltamétrico da DA em solução utilizando eletrodo de ITO não recoberto.

Todos os filmes finos apresentaram variação de magnitude de corrente e deslocamentos dos potenciais de oxidação/redução da DA em relação ao substrato de ITO não

recoberto, como apresenta a Figura 36. Esse comportamento pode ser atribuído à mediação eletrônica proveniente dos processos redox do filme, e conseqüentemente eletrocatalise dos processos redox da DA em solução. O substrato de ITO não recoberto, quando submetido a varreduras cíclicas em solução de DA, apresentou um processo redox reversível ($E_{pa} = 0,166$ V e $E_{pc} = -0,006$ vs. Ag/AgCl), o qual pode ser atribuído ao par redox catecol/orto-quinona (oxidação da DA para DA-orto-quinona)^{11, 150-151}. Enquanto, o processo irreversível observado em 0,633 V vs. Ag/AgCl, pode ser atribuído a oxidação irreversível da leucodopaminocrome para dopaminocrome^{150, 152}. Os processos eletroquímicos/químicos da DA em solução são representados na Figura 36. Os valores de potenciais observados para os processos redox da DA para o eletrodo de ITO não recoberto e recoberto com os filmes de Ni-Salpn e FePc estão listados na Tabela 7.

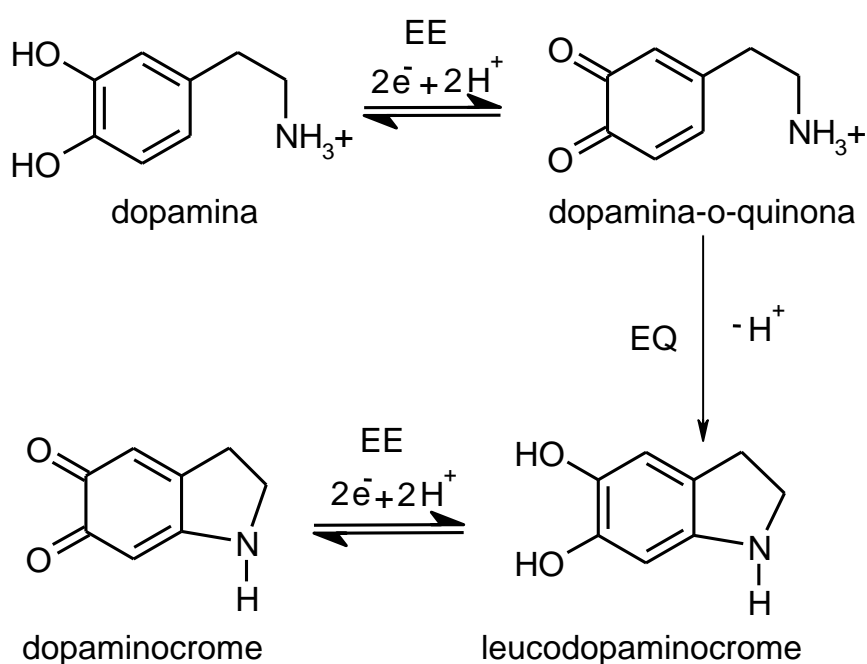


Figura 37: representação esquemática da oxidação da dopamina à dopaminocrome. EE = etapa eletroquímica; EQ = etapa química.

Tabela 7: valores de potenciais referentes aos processos redox da DA em solução utilizando eletrodo de ITO não recoberto e recoberto com filmes finos derivados de Ni-Salpn e FePc.

Filmes	DA/DA-orto-quinona		Leucodopaminocrome/dopaminocrome
	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)
ITO não recoberto	0,166	-0,006	0,633
Ni-Salpn/EPC-300s	0,342	0,053	0,578
FePc/EPC-3600s	0,458	0,049	0,621
FePc/LS-20 camadas	0,416	0,002	0,612

Os valores de potenciais para os processos redox da DA foram menores para o substrato de ITO não recoberto em relação ao substrato de ITO recoberto com os filmes de Ni-Salpn e FePc. No entanto, um aumento significativo de magnitude de densidade de corrente foi observado quando utilizado o substrato de ITO recoberto. O aumento da magnitude de densidade de corrente referente ao processo redox irreversível leucodopaminocrome/dopaminocrome, como também para o processo reversível DA/DA-orto-quinona foi observado nos voltamogramas cíclicos obtidos com o filme de Ni-Salpn. Essas variações podem ser atribuídas a uma mediação eletrônica proveniente do processo de oxidação do centro de Ni^{II}-Salpn para Ni^{III}-Salpn, que conseqüentemente catalisam ambos os processos redox da DA em solução. Vale ressaltar, que devido à baixa estabilidade do filme sobre a superfície de ITO, as comparações foram realizadas sempre utilizando o 3º ciclo de potencial aplicado em solução aquosa, e para cada medida um novo filme foi utilizado.

O incremento da magnitude de densidade de corrente referente aos processos redox da DA em solução também foi observado para os filmes de FePc (LS e EPC). No entanto, o fator de amplificação de densidade de corrente referente aos processos redox DA foi distinto quando comparado os diferentes filmes de FePc. O fator de amplificação de densidade de corrente foi na ordem de 6x para o pico de oxidação ($E_{pa} = 0,416$ V) e

1,5x para o pico de redução ($E_{pc} = 0,002$ V) do processo reversível DA/DA-*orto*-quinona quando utilizado o filme de FePc/LS. O filme de FePc/EPC apresentou ampliações na ordem de 10x e 5x, respectivamente para os processo anódico ($E_{pa} = 0,458$ V) e catódico ($E_{pc} = 0,621$ V) do par redox DA/DA-*orto*-quinona. Isso sugere que os filmes apresentam diferentes mecanismos de interação com a DA, e que por consequência afeta no processo de mediação eletrônica (transferência de carga). O mesmo comportamento foi observado para o processo irreversível leucodopaminocrome/dopaminocrome, cuja amplificação foi de duas ordens de grandeza (em relação à densidade de corrente) para o filme de FePc/EPC.

O grupo amino ($-NH_2$), presente na estrutura de diferentes compostos, apresenta forte interação com os centros metálicos de ferro(II) de filmes derivados de ftalocianinas^{52, 55-56, 153}. Baseado nesse conceito, os filmes de FePc/LS são formados por interações π - π macrociclo e mantém o centro metálico em Fe^{II} . Assim, de um ponto de vista eletrônico, o centro metálico em Fe^{II} (d^6) pode apresentar características de spin baixo, o que consequentemente proporciona “sítios eletrônicos” propícios para interações com os grupos $-NH_2$ da DA. Além disso, considerando o pK_{a1} de 8,9 da DA, o grupo amino se encontra protonado ($-NH_3^+$) no pH de trabalho utilizado (pH ~5,6). A protonação pode favorecer a interação eletrostática da DA com a superfície do filme de FePc, o qual apresenta elevada densidade eletrônica do tipo π (caráter negativo). Ambas as interações (FePc/ NH_2 ou FePc/ NH_3^+) podem contribuir para o processo de absorção sobre a superfície do filme FePc/LS e favorecer o processo redox reversível DA/DA-*orto*-quinona. A Figura 38 ilustra a possível interação da DA com o centro metálico dos filmes de FePc. Assim, quanto maior quantidade de moléculas de DA adsorvidas, menor serão os sítios ativos do filme disponíveis para a oxidação irreversível (transferência eletrônica) das espécies leucodopaminocrome presentes em solução. Por isso, baixa amplificação dos valores de densidade de corrente do

processo irreversível leucodopaminocrome/dopaminocrome foi observado para o filme FePc/LS.

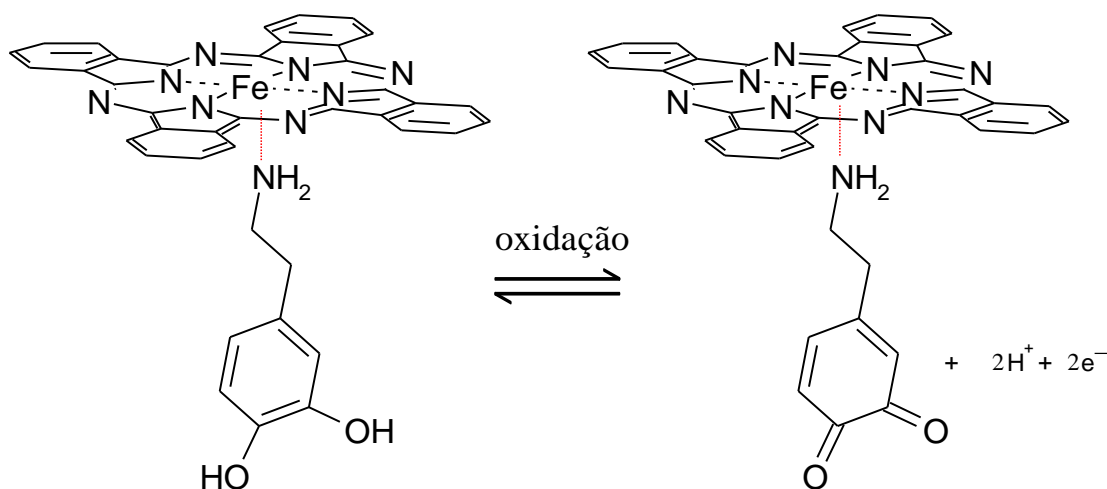


Figura 38: representação esquemática da possível interação da DA com o centro metálico da FePc e consequente oxidação das ligações DA/DA-orto-quinona.

Os filmes de FePc/EPC apresentam o centro metálico de ferro com orbitais parcialmente preenchidos ($\text{Fe}^1 - d^7$), o que pode diminuir a interação FePc/ NH_2 e a adsorção das moléculas de DA sobre a superfície do filme. No entanto, o aumento da densidade eletrônica dos filmes de FePc/EPC permite um aumento das interações eletrostática na superfície do filme. Assim, o filme de FePc/EPC atua como catalisador de ambos os processos redox da DA, isto é, altos valores de amplificação de densidade de corrente foram observados para ambos processos redox derivados da DA.

O processo redox em valores negativos de potenciais e atribuídos aos processos redox do filme de FePc, também foram afetados pela presença de DA em solução. Os filmes de FePc/LS apresentaram um decréscimo significativo (na ordem de 5x) para o pico de oxidação e redução do filme, enquanto que o filme FePc/EPC apresentou decréscimos significativos somente para o pico catódico do processo redox do filme. Isso pode contribuir com a hipótese relacionada com interação dos grupos $-\text{NH}_2$ da DA e maior adsorção das mesmas sobre a superfície dos filmes FePc/LS. No entanto, devido ao decréscimo do pico de redução do filme

observado em ambos os filmes de FePc, a hipótese de adsorção para os filmes FePc/EPC não pode ser descartada. A possível explicação para esse efeito, pode estar relacionado com a eletrogeração de centros de Fe^{II} durante a varredura anódica (oxidação). Assim, os centros de Fe^{II} eletrogerados passam a interagir com moléculas de DA e conseqüentemente esses centros metálicos envolvidos não sofrem a redução, evidenciado pela diminuição significativa do pico catódico do filme eletrodepositado. A Figura 39 ilustra o mecanismo de óxido/redução dos filmes de FePc para a determinação de dopamina/catecolaminas em solução.

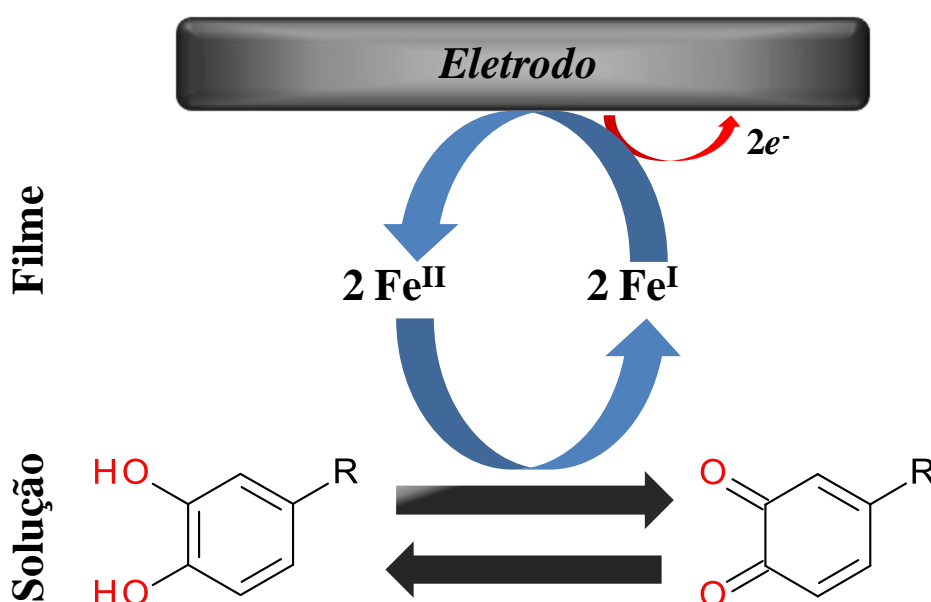


Figura 39: representação esquemática da reação de oxidação eletrocatalítica das catecolaminas na superfície do ITO modificado com filmes de FePc. "R" representa as diferentes cadeias alquílicas que diferenciam as catecolaminas.

Comparando os filmes de Ni-Salpn e FePc, ambos os filmes de FePc apresentaram melhor resposta e interação eletroquímica com DA, o que pode ser atribuído principalmente pela estabilidade do filme, mas também pela interação da DA com o centro metálico de ferro. Entre os filmes de FePc, os filmes de LS proporcionaram interações FePc/DA mais fortes com adsorção das moléculas de DA sobre a superfície do filme, e os filmes FePc/EPC se destacam pelo maior efeito de transferência de carga (mediação eletrônica). Dessa forma, com o intuito de comparar a estabilidade, seletividade, sensibilidade, como também o efeito da

organização molecular/eletrônica dos filmes para a determinação eletroquímica das demais catecolaminas propostas (L-tirosina, L-Dopa, norepinefrina e epinefrina) foram escolhidos os filmes de FePc formados por LS e EPC (FePc/LS e FePc/EPC).

5.2 Caracterização via Micro-Raman Pós-Análises Eletroquímicas em Dopamina

Após as análises eletroquímicas em solução de DA, espectros de espalhamento Raman (excitação 785 nm) dos filmes utilizados foram obtidos com o intuito de avaliar possíveis alterações estruturais do filme e/ou confirmar a interação filme/DA. Para os filmes de Ni-Salpn/EPC (Figura 40) uma mudança significativa foi observada. Porém, devido à perda de filme e/ou inativação dos processos eletroquímicos pelo eletrólito suporte ⁹¹, não foi possível atribuir as respectivas alterações. Os resultados voltamétricos e Raman discutidos, como também os estudos realizados por EQCM e EIS (Anexos), demonstram que a perda do filme ou da atividade eletroquímica não foi total, porém significativa, o que impossibilita a reutilização do mesmo para mais de uma medida eletroquímica.

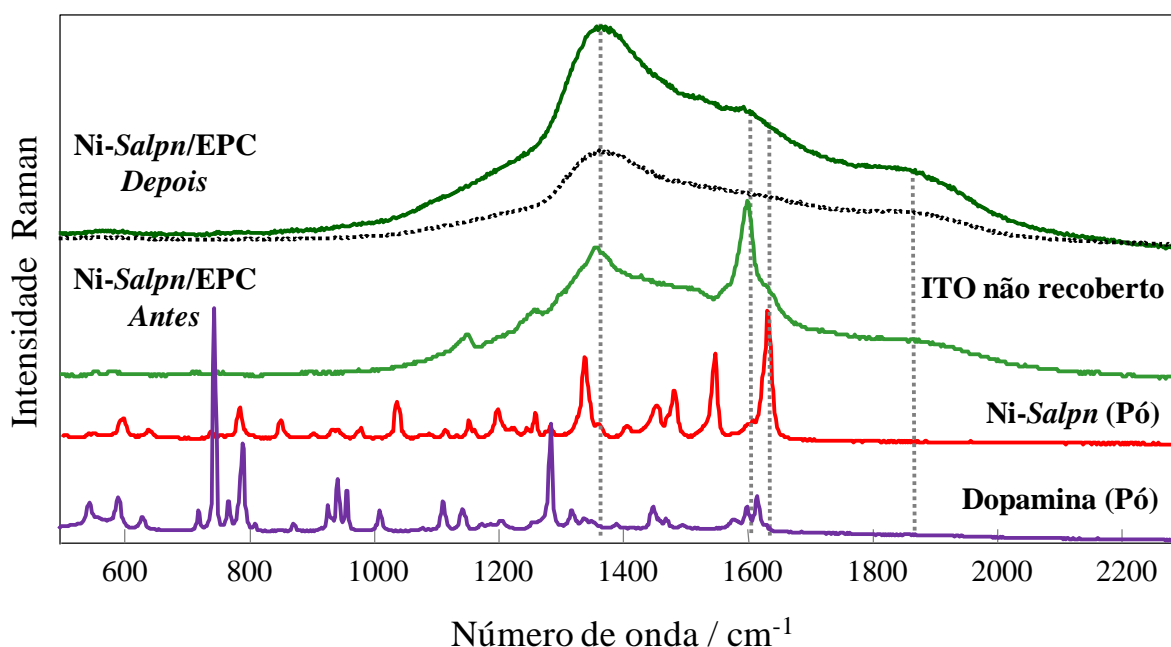


Figura 40: espectros de espalhamento Raman obtidos para os filmes de Ni-Salpn/EPC antes e após medidas eletroquímicas em solução de DA. Os espectros do complexo de Ni-Salpn e DA, ambos na forma de pó também são apresentados. Laser de excitação 785 nm.

Os espectros Raman obtidos para os filmes de FePc após as medidas eletroquímicas em solução de DA são apresentados na Figura 41.

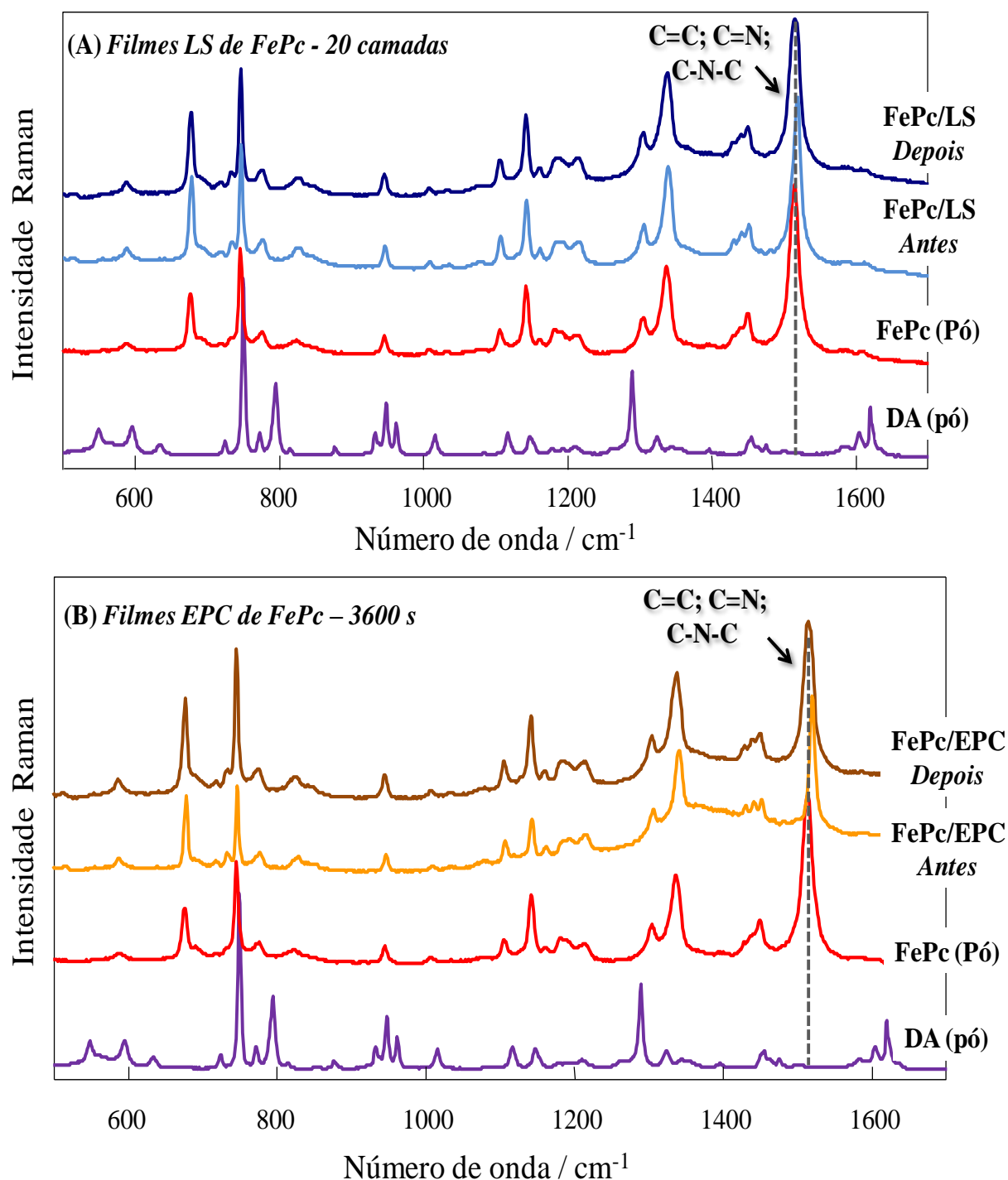


Figura 41: espectros de espalhamento Raman obtidos para os filmes (A) LS e (B) EPC de FePc antes e após medidas eletroquímicas em solução de DA. Os espectros do complexo de FePc e DA, ambos na forma de pó também são apresentados. Laser de excitação 785 nm.

O mesmo número de bandas dos filmes antes e depois das análises eletroquímicas em solução de DA foram semelhantes ao observado para o pó do complexo FePc, indicando que a DA não afeta a estrutura química das FePc presente nos filmes LS e EPC. No entanto, um pequeno deslocamento da banda atribuída ao estiramento C=C; C=N do anel pirrol e C–N–C, de 1517 (LS), 1519 (EPC) (antes das medidas) para 1513 (LS), 1515 cm^{-1} (EPC) (após as medidas) foi observado, sendo os valores de banda pós-análises em DA próxima ao valor de banda observado para o pó de FePc (1510 cm^{-1}). Esse deslocamento pode estar relacionado com interação da FePc com DA, uma vez que a interação FePc/DA pode minimizar a deficiência eletrônica do centro metálico e proporcionar um decréscimo na frequência de vibração do macrociclo de ftalocianina, sendo semelhante ao do complexo de FePc na sua forma de pó.

Capítulo VI - Parâmetros Experimentais que Influenciam nas Medidas Eletroquímicas dos Filmes de FePc na Presença de Dopamina

Os filmes de FePc (LS e EPC) apresentaram melhor resposta e principalmente estabilidade eletroquímica na presença de DA, como discutido no Capítulo V. Assim, os estudos eletroquímicos subsequentes em DA (Capítulo VI), nas demais catecolaminas (Capítulo VII) e aplicação sensorial (Capítulo VIII) foram realizados utilizando somente os filmes FePc/LS e FePc/EPC.

6.1 Efeito da Concentração do Analito (Dopamina)

O efeito da concentração do analito no comportamento eletroquímico do filme de FePc foi realizado por voltametria cíclica na presença de $1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de DA em solução (Figura 42).

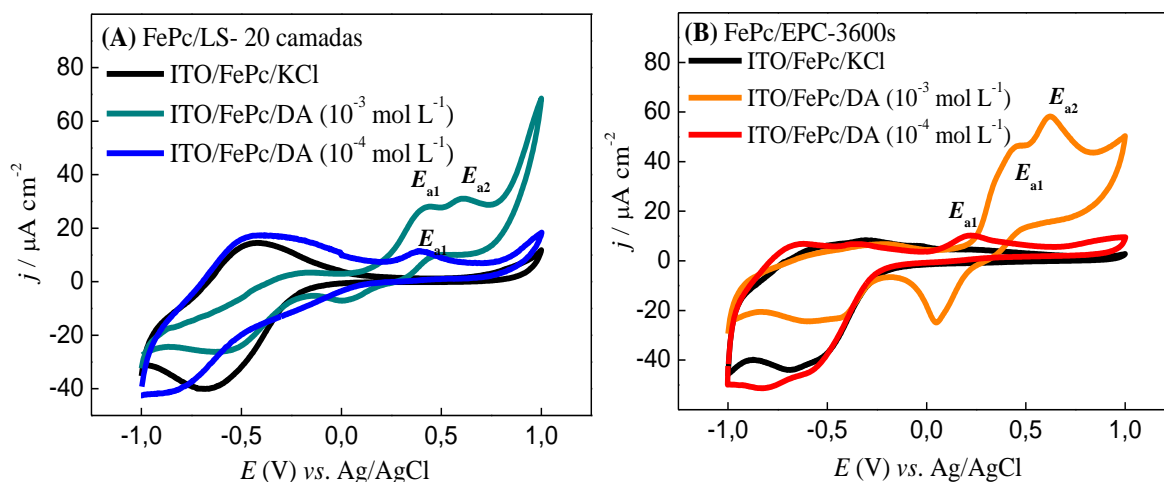


Figura 42: voltamogramas cíclicos para os filmes de (A) FePc/LS-20 camadas e (B) FePc/EPC-3600 s imersos em $1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de DA. Os voltamogramas cíclicos dos filmes de FePc em eletrólito suporte na ausência de DA também são apresentados (linha contínua).

Na presença de altas concentrações de DA, dois processos redox foram observados acima de 0,4 V vs. Ag/AgCl. Esses processos estão relacionados com os pares redox DA/DA-

orto-quinona (DAQ) e leucodopaminocrome/dopaminocrome¹⁵⁴⁻¹⁵⁷, como representados na Figura 37.

Em baixas concentrações de DA em solução (Figura 42 - curvas tracejadas) ambos os filmes apresentam somente o processo de oxidação da DA para DAQ (E_{a1}). As baixas concentrações de DA podem minimizar as quantidades de leucodopaminocrome (estrutura cíclica) e aumentar a quantidade de moléculas de DA (estrutura não cíclica) que interagem com a interface filme/eletrodo. Em altas concentrações (Figura 42 – curvas pontilhadas) a etapa química do processo de oxidação da DA em solução é favorecida, aumentando a velocidade de formação espécies leucodopaminocrome em solução e conseqüentemente sua interação com a interface filme/eletrodo. Assim, um segundo pico de oxidação (E_{a2}), atribuído ao par redox leucodopaminocrome/dopaminocrome foi observado. Os resultados indicam que em concentrações superiores a 10^{-3} mol L⁻¹, além das interações analito/filme (etapa eletroquímica), as interações analito/analito (etapa química) influenciam diretamente no comportamento eletroquímico dos filmes em solução.

Os demais estudos foram realizados para soluções com concentrações inferiores a 10^{-3} mol L⁻¹, com o intuito de verificar o comportamento dos filmes de FePc somente para as espécies de DA e minimizar o efeito das espécies leucoaminocrome sobre a superfície do filme.

6.2 Efeito do Oxigênio Eletroativo

A DA em solução pode sofrer processos intermediários de oxidação, formando espécies pouco estáveis (radicais livres) como a dopamina semiquinona (semi-DAQ)¹⁵⁸. *In vitro*, essas espécies podem ser geradas a partir da redução de Fe^{III}/Fe^{II}, como também podem se complexar com íons de Fe^{II} livres, formando complexos tóxicos ao sistema celular. Na presença de oxigênio, a espécie Fe^{II}/semi-DAQ podem formar um complexo ternário, que em geral, aceleram a oxidação de DA em solução. Além disso, as espécies semi-DAQ podem

sofrer oxidação pelo O_2 , formando as espécies DA-*orto*-quinona e espécies de oxigênios reativos, tais como H_2O_2 e $O_2^{\cdot-}$ ¹⁵⁹. O processo de oxidação da DA com formação de complexo com íons de ferro é representado esquematicamente na Figura 43.

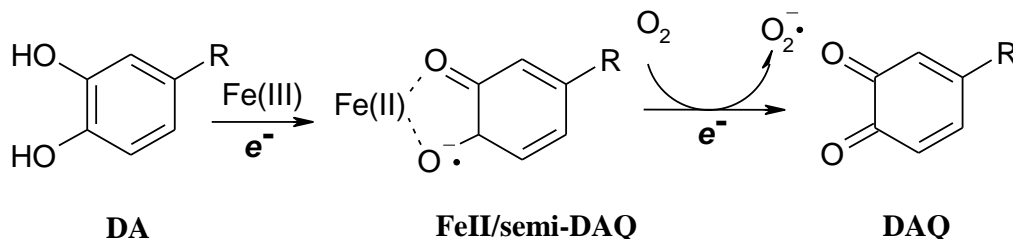


Figura 43: representação da reação de oxidação da DA através da formação de complexos intermediários com íons de ferro. Figura adaptada de ¹⁵⁹. “R” representa o grupo ($-CH_2-NH_2$) da DA.

Além disso, os complexos de FePc apresentam alta atividade eletrocatalítica para a redução de O_2 em meio aquoso ⁵⁰⁻⁵¹, com a interação ocorrendo através da transferência de carga do centro metálico para o orbital π^* das moléculas de O_2 , levando a um enfraquecimento da ligação O–O. Assim, a presença de O_2 tanto no meio celular quanto em análises químicas/eletroquímicas apresentam mecanismos e respostas distintas, o que demonstra a importância de estudos do efeito do oxigênio na determinação dessa classe de compostos. As medidas de voltametria cíclica dos filmes de FePc foram realizadas na presença de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DA na ausência e presença de fluxo de gás N_2 (Figura 44).

Na presença de O_2 em solução, o processo de oxidação de DA para DAQ foi nitidamente evidenciado para os filmes de FePc/EPC. A baixa corrente de oxidação da DA para os filmes de FePc/LS pode estar relacionada com a formação de espécies intermediárias (semi-DAQ) e a consequente complexação através da formação de complexos (adutos) com os agregados de ftalocianina ($[Fe^{II}Pc]$). A formação desse complexo na presença de O_2 em solução pode favorecer a oxidação química de semi-DAQ para DAQ, como observado em estudos *in vitro* ¹⁵⁹ e ilustrados na Figura 43. Assim, os processos de oxidação eletroquímica são minimizados.

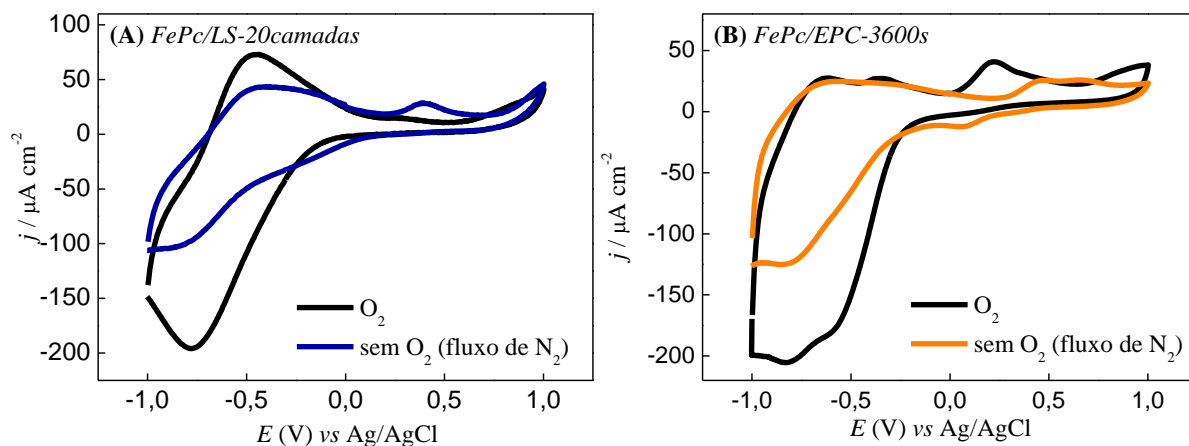


Figura 44: voltamogramas cíclicos dos filmes de (A) FePc/LS-20 camadas e (B) FePc/EPC-3600 s em $1,0 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ de DA na ausência e presença de fluxo de gás N $_2$. As curvas contínuas representam as medidas realizadas em solução de DA sem qualquer pré-tratamento, enquanto as curvas tracejadas foram obtidas após 20 minutos de fluxo de gás N $_2$ em solução e mantido na superfície durante toda a medida. $\nu = 25$ mV s $^{-1}$.

Os filmes de FePc/EPC na presença de O $_2$ apresentam corrente de oxidação DA/DAQ em 0,198 V vs. Ag/AgCl, indicando que o filme de FePc/EPC favorece esse processo de oxidação, sem a formação de espécies intermediárias. Esse efeito pode estar relacionado com a maior homogeneidade do filme (diminuição de agregados de FePc), o que diminui a possível complexação e estabilização de espécies intermediárias. Além disso, maiores valores de magnitude de corrente para a oxidação da DA foram observados para os filmes de FePc/EPC. Esse comportamento pode estar também relacionado com a estrutura molecular dos filmes EPC (com base maior paralelo a superfície do substrato), o que favorece o mecanismo de transferência de elétrons do analito para a superfície do eletrodo.

Na ausência de O $_2$ (fluxo contínuo de N $_2$), ambos os filmes apresentaram o pico de oxidação DA/DAQ, porém em valores de potenciais mais positivos. Esses deslocamentos indicam que o O $_2$ eletroativo presente em solução auxilia no mecanismo de oxidação eletroquímica e química da DA em solução. Assim, na ausência de O $_2$ em solução, energias maiores são necessárias para a eletrooxidação de DA em solução.

6.3 Efeito do pH

As variações das concentrações das espécies redox em solução afetam diretamente no potencial redox ¹⁶⁰. Assim, analisando a semi-reação de oxido/redução de espécies contendo grupo catecol (Figura 45) observa-se o envolvimento de íons H⁺ (prótons), o que demonstra que as espécies redox são diretamente afetadas pela variação do pH da solução.

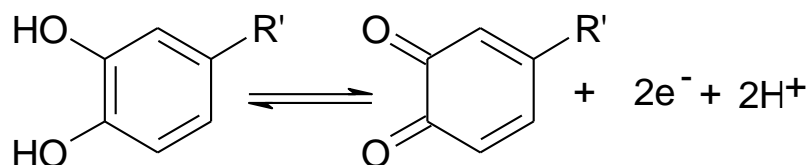


Figura 45: semi-reação de oxido/redução do grupo catecol. "R'" representa as diferentes cadeias alquílicas e outros grupos funcionais que diferenciam as catecolaminas.

A equação de Nernst demonstra a dependência do potencial em relação ao pH, sendo o coeficiente de inclinação da reta relacionado com a razão do número de prótons (m) e o número de elétrons (n) envolvidos na reação redox:

$$E_p = E_{\text{formal}}^0 - 59,1 \frac{m}{n} \text{pH} \quad (\text{mV/pH})$$

O efeito do pH na oxidação eletroquímica da DA foi avaliado utilizando solução de KCl a 0,1 mol L⁻¹ (não tamponada) com valores de pH de 3,0 a 8,5. A variação de potencial de oxidação (pico anódico – E_{pa}), como também os valores de magnitude de corrente anódica (I_{pa}) não foram lineares com os valores de pH (Figura 46). No entanto, os valores de potencial são deslocados para valores de potenciais menores com o aumento do pH, como previsto pela equação de Nernst ¹⁶⁰.

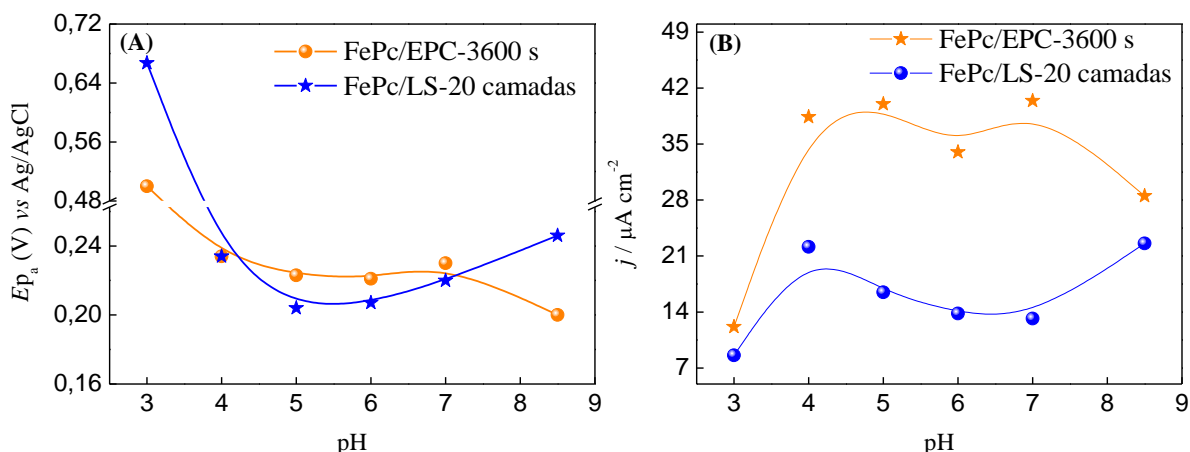


Figura 46: dependência dos valores de (A) potencial de pico anódico (E_{pa}) e (B) corrente de oxidação (I_{pa}) da DA em função do pH.

Em geral, a redução das espécies livres em solução contendo o grupo catecol, assim como a DA, demonstram uma dependência linear dos valores de potencial com o pH, obtendo um valor de inclinação da reta de $\sim 59,1 \text{ mV/pH}^{161}$. Esse valor é atribuído ao envolvimento proporcional do número de elétrons e prótons ($1e^-:1H^+$). No entanto, a não linearidade observada nesse estudo pode estar relacionada com a influência de outros processos químicos (adsorção) ou eletroquímicos (oxidação/redução do filme) no mecanismo de oxido/redução da DA em solução.

O desempenho dos filmes também pode ser explorado a partir do diagrama de espécies ⁶² (obtidos em relação à dissociação de espécie em relação aos valores de pKa e pH) de DA em função do pH, apresentado na Figura 47. Observa-se que entre os valores de pH 0 e 7,0 a espécie protonada (H_3DA^+) apresenta maiores proporções, o que favorece a interação das espécies de DA com a superfície negativamente carregada dos filmes de FePc/EPC. Essa interação aumenta a transferência de carga analito/eletrodo, o que pode ser observado pelos maiores valores de corrente de oxidação. No entanto, para valores superiores a 7,0, ambas as concentrações de espécies protonada (H_3DA^+) e não protonada (H_2DA) são observadas, o que diminui a incorporação da DA na superfície filme FePc/EPC. Assim, um aumento dos valores de potencial de oxidação e uma diminuição na magnitude de corrente são observados.

Os filmes de FePc/LS em pH entre 3,0 e 7,0 apresentaram comportamento semelhante aos filmes FePc/EPC. Porém, para os valores de pH superiores a 7,0, as espécies de DA não protonadas (H_2DA) apresentam melhor interação com a superfície do filme de FePc/LS, ocasionando uma diminuição nos valores de potencial de oxidação e consequente aumento nos valores de magnitude de corrente de pico.

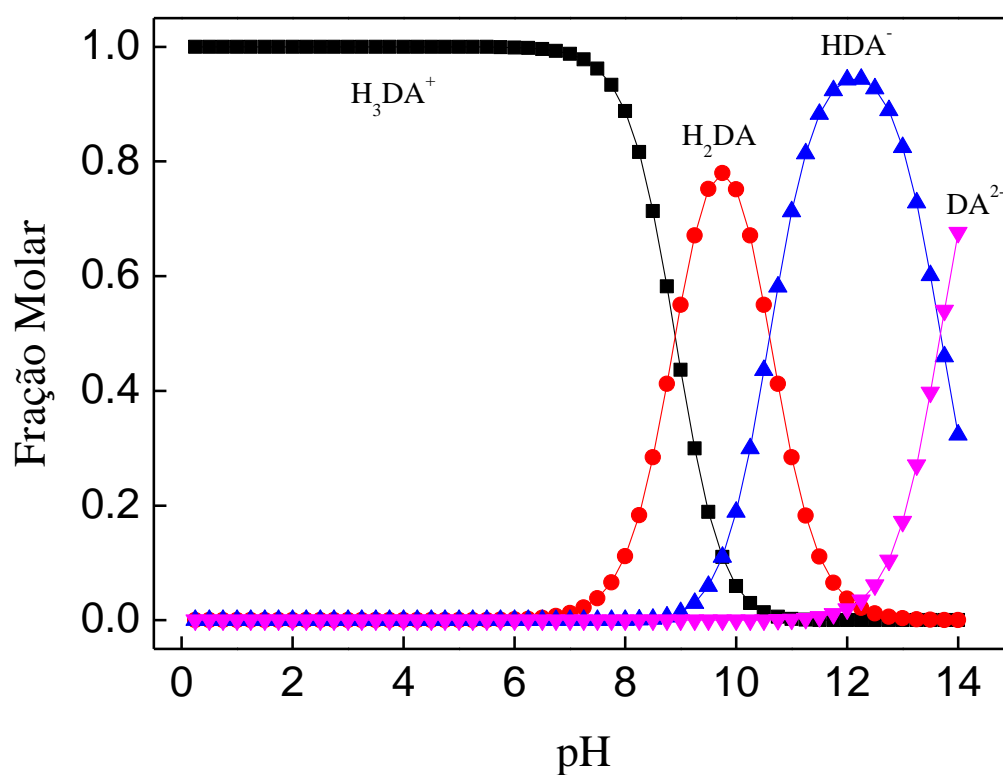
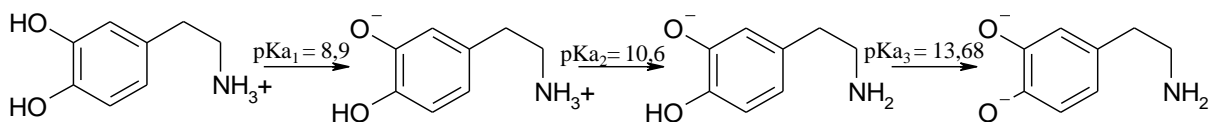


Figura 47: diagrama de distribuição de espécies de DA obtida de acordo com a constante de equilíbrio em função do pH.

A diferença de potencial observada para as medidas realizadas em pH superiores a 7,0 demonstram uma diferença significativa na carga de superfície do filme de FePc, as quais são decorrentes da organização supramolecular dos filmes de FePc e variação da densidade de carga do filme formado. Os filmes de FePc, além de apresentarem mediação eletrônica para a oxidação da DA, também apresentam processo de adsorção de DA na superfície do filme.

Assim, o mecanismo de adsorção das moléculas de DA na superfície do filme é influenciado pelo pH do meio, o que afeta diretamente na relação potencial de oxidação e pH da solução.

Resultados semelhantes são esperados para as demais catecolaminas em estudo (L-Dopa, NEp e Ep), uma vez que todas apresentam semelhantes valores de pKa (Tabela 8) e consequente distribuição de espécie.

Tabela 8: valores de pKa das catecolaminas em estudo.

Catecolamina	pKa	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
<i>L-Dopa</i>	2,3	8,7	9,7	13,4
<i>DA</i>		8,9	10,6	13,6
<i>NEp</i>		8,8	9,5	
<i>Ep</i>		8,9	9,7	

pKa = desprotonação do grupo carboxílico (COOH); pKa₁ = primeira desprotonação do grupo catecol; pKa₂ = desprotonação sobre o átomo de N; pKa₃ = segunda desprotonação do grupo catecol.

Os estudos subsequentes foram realizados em pH 5,3 – 5,6 (pH da solução de 0,1 mol L⁻¹ de KCl em água ultrapura, sem ajuste com solução ácida ou básica), cujos valores de potencial de oxidação da DA foram semelhantes para ambos os filmes de FePc.

6.4 Influência do Intervalo de Potencial Aplicado

O valor de sobrepotencial de oxidação da DA apresentou influência com o intervalo de potencial aplicado em ambos os filmes de FePc. A Figura 48 apresenta os três primeiros ciclos de potenciais obtidos em um intervalo de potencial de -1,0 a +1,0 V para os filmes de FePc imersos em 1,2 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de DA.

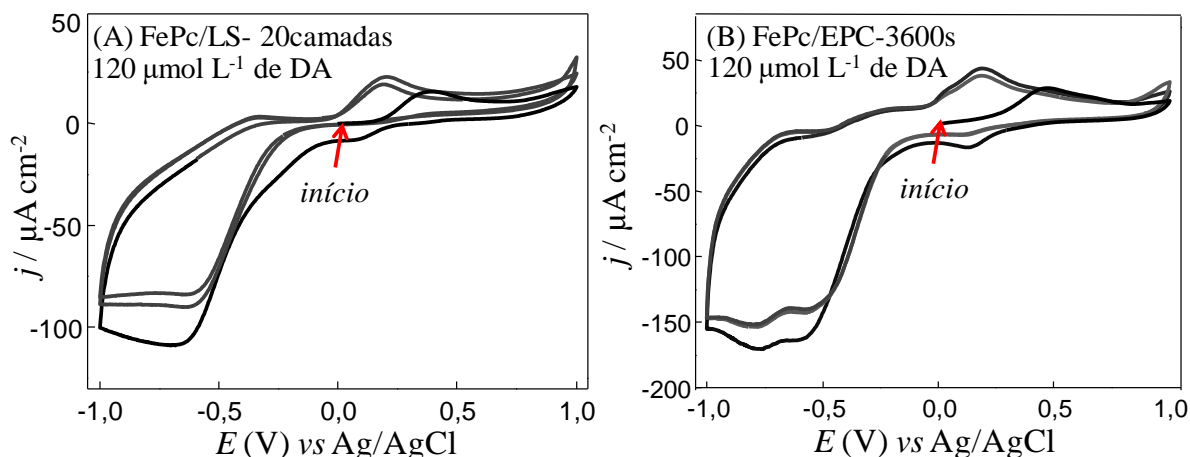


Figura 48: voltamogramas cíclicos para os filmes de (A) FePc/LS-20 camadas e (B) FePc/EPC-3600 s na presença de $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DA. Os voltamogramas apresentam os três primeiros ciclos de potenciais aplicados em um intervalo de potencial de -1,0 a +1,0 V vs. Ag/AgCl a 25 mV s^{-1} .

O primeiro ciclo de potencial, com início em 0 V, apresenta um par redox em $E_{p/2} = 0,223 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ para os filmes de LS e em $E_{p/2} = 0,303 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ para os filmes EPC. Porém, após o segundo ciclo de potencial uma diminuição dos valores de potencial de oxidação da DA foi observado ($E_{pa} = 0,185 \text{ V}$ para LS e $E_{pa} = 0,193 \text{ V}$ para EPC vs. Ag/AgCl). Esse efeito pode estar relacionado com a “quebra” da barreira de energia de transferência de elétrons na superfície do filme para o eletrodo, a qual ocorre após a oxidação/redução dos filmes em valores de potenciais menores que 0 V.

Utilizando os mesmos filmes de FePc e imersos na mesma solução de DA, ciclos de potenciais foram obtidos somente no intervalo de potencial de 0 e +0,7 V vs. Ag/AgCl, como apresentado na Figura 49. Nesse intervalo de potencial, os valores de potenciais para a oxidação de DA não apresentaram variação com o número de potencial aplicado. Além disso, os valores de potenciais de oxidação de DA foram observados em valores de potenciais mais positivos, quando comparado com os voltamogramas obtidos em intervalo de potencial de -1,0 a +1,0 V vs. Ag/AgCl.

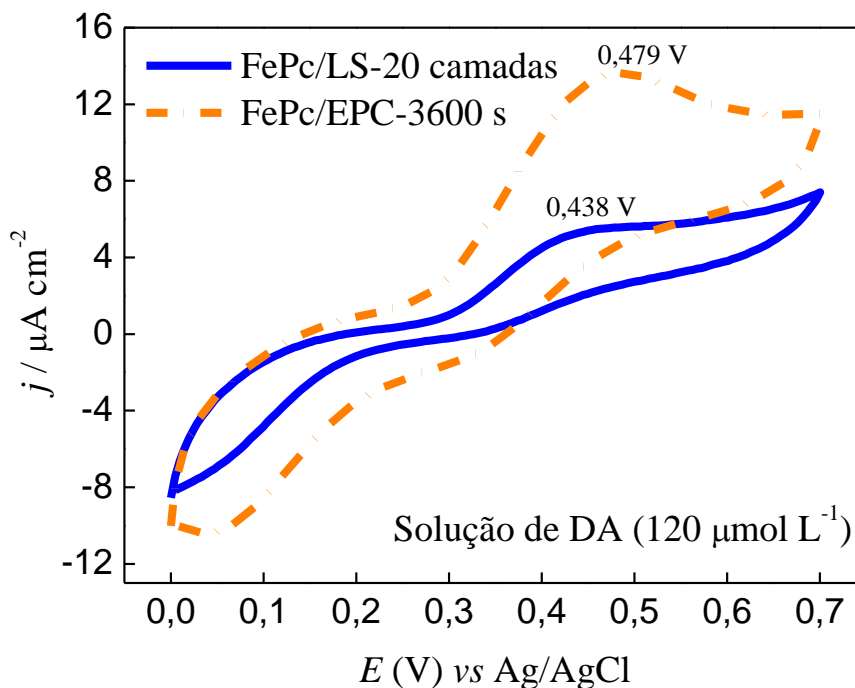


Figura 49: voltamogramas cíclicos para os filmes de FePc/LS-20 camadas e FePc/EPC-3600s na presença de $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DA. Os voltamogramas apresentam o terceiro ciclo de potencial aplicado em um intervalo de potencial de 0 a +0,7 V vs. Ag/AgCl a 25 mV s^{-1} .

Esse comportamento demonstra a necessidade da “ativação” da superfície do filme de FePc para a oxidação de DA em solução, ou seja, ocorre uma “quebra” da barreira energética necessária para ocorrer a oxidação da DA na superfície do filme. Além disso, após o segundo ciclo de potencial (Figura 49) uma diminuição significativa da corrente de pico de redução da DA foi observada, o que reforça as propriedades eletrocatalíticas dos filmes de FePc para a oxidação de DA.

A necessidade de “ativação” dos filmes de FePc para a oxidação da DA também foi evidenciada por voltametria linear de pulso diferencial (DPV). As curvas de DPV foram obtidas em intervalos de potencial de -1,0 a +1,0 V e 0 a +0,7 V vs. Ag/AgCl (Figura 50), as quais demonstram um deslocamento de potencial de oxidação de DA em função do intervalo de potencial aplicado. Os menores valores de potencial de oxidação de DA foram observados para curvas de DPV obtidas no intervalo de potencial de -1,0 a +1,0 V vs. Ag/AgCl (Figura 50A), indicando que o processo de oxidação do filme de FePc (em potenciais negativos) é necessário para que ocorra a “ativação” dos filmes de FePc.

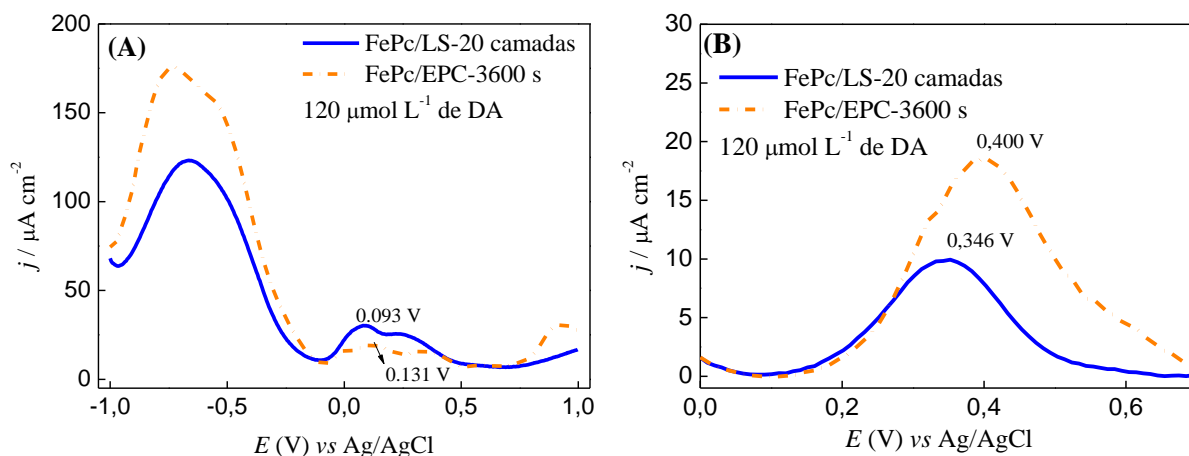


Figura 50: voltamogramas de pulso diferencial (varreduras anódicas) dos filmes de FePc/LS-20 camadas e FePc/EPC-3600 s na presença de $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DA obtidos aplicando um intervalo de potencial de (A) de -1,0 a +1,0 V e (B) 0 a 0,7 V vs. Ag/AgCl a 10 mV s^{-1} e 50 mV de amplitude de pulso.

Os voltamogramas de DPV apresentaram menores valores de potencial de oxidação da DA, em relação aos voltamogramas cíclicos. Essa diminuição dos valores de potencial de oxidação da DA pode estar diretamente relacionado com a diminuição de sobrepotencial decorrente da aplicação da amplitude de pulso de potencial. Assim, o valor de potencial observado (E_p) em DPV seguirá teoricamente a relação: $E_p = E_{1/2} - (\Delta E/2)$ ¹⁰⁷, sendo que $E_{1/2}$ representa o potencial observado na técnica de voltametria cíclica e ΔE a amplitude de pulso aplicada. Levando em consideração essa relação, ambas as técnicas apresentaram semelhantes deslocamentos de potenciais. No entanto, em relação à magnitude de corrente, a técnica de DPV apresenta vantagens em relação à voltametria cíclica, uma vez que a corrente capacitiva do sistema é minimizada pela aplicação de pulso diferencial de potencial, amplificando os valores de corrente faradaica (corrente de oxido/redução)¹⁶².

Vale ressaltar que a influência do potencial aplicado, também foi avaliada para soluções contendo as demais catecolaminas em estudo: L-Dopa, NEp e Ep. Os resultados obtidos foram semelhantes ao observado para DA, indicando que esse comportamento é característico do processo de oxidação/redução o grupo catecol (presente em todas as catecolaminas aqui estudadas/mencionadas).

Capítulo VII - Avaliação Eletroquímica dos Filmes de FePc na Presença de Catecolaminas

7.1 Comportamento Eletroquímico em “Solução Separada”

Os filmes finos de FePc foram submetidos a varreduras cíclicas de potenciais em soluções separadas das respectivas catecolaminas em estudo: $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) de Ty, L-Dopa, DA, NEp e Ep. As Figuras 51 e 52 apresentam os voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes de FePc nas soluções das respectivas catecolaminas.

Os voltamogramas cíclicos de ambos os filmes de FePc apresentaram um pico anódico atribuído à oxidação do grupo catecol para *orto*-quinona (Figura 45). Esse processo não é observado para a Ty, uma vez que a mesma apresenta o grupo fenol ao invés do grupo catecol. Em geral, a molécula de Ty é detectada utilizando biossensores, em especial contendo a enzima tirosinase (Tyr), a qual na presença de O₂ catalisa a oxidação da Ty produzindo L-Dopa e conseqüente formação de DAQ¹⁶³⁻¹⁶⁴.

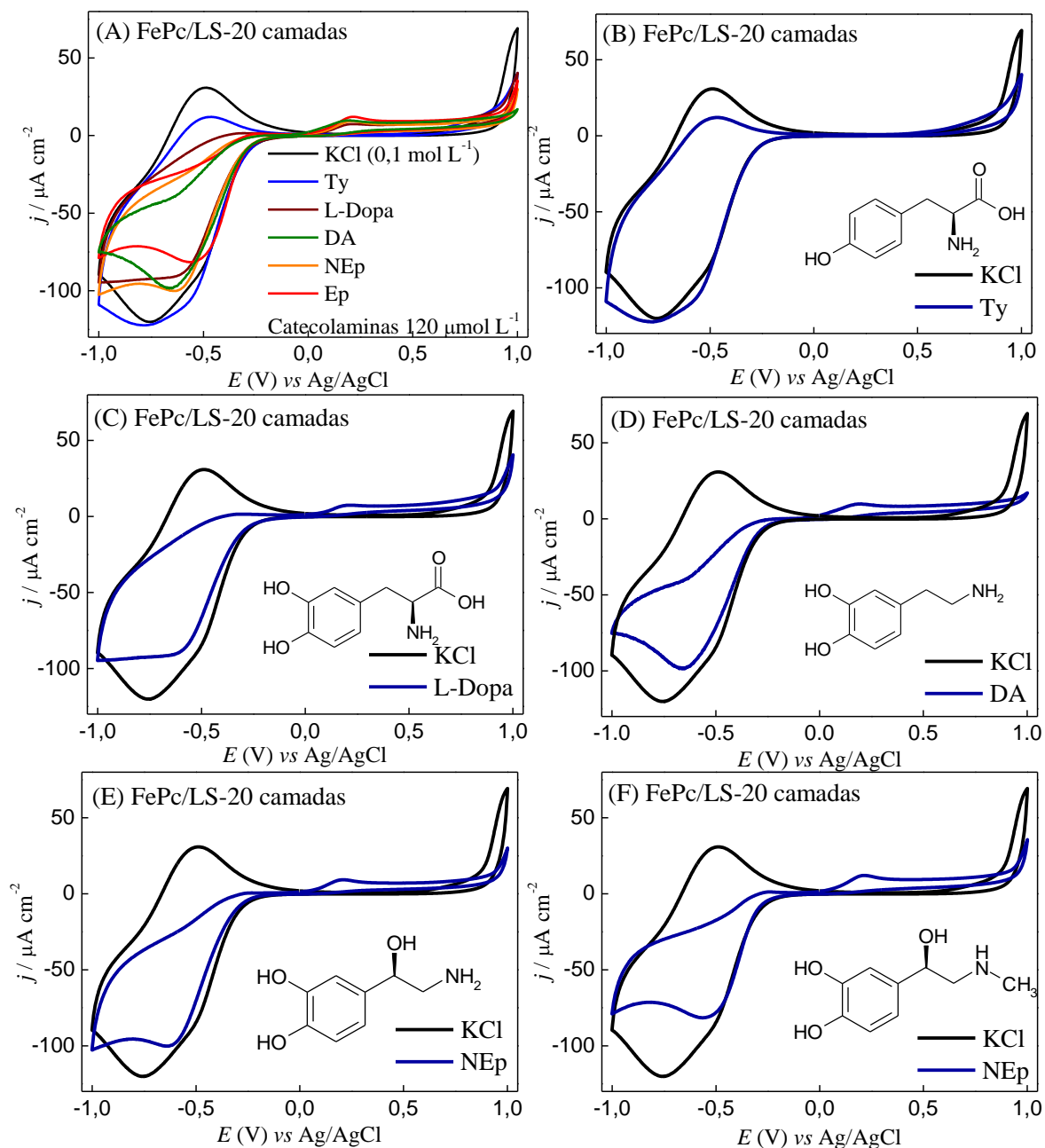


Figura 51: voltamogramas cíclicos dos filmes finos de FePc/LS-20 camadas imersos em solução a $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ das respectivas catecolaminas (Ty, L-Dopa, DA, NEp e Ep). $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

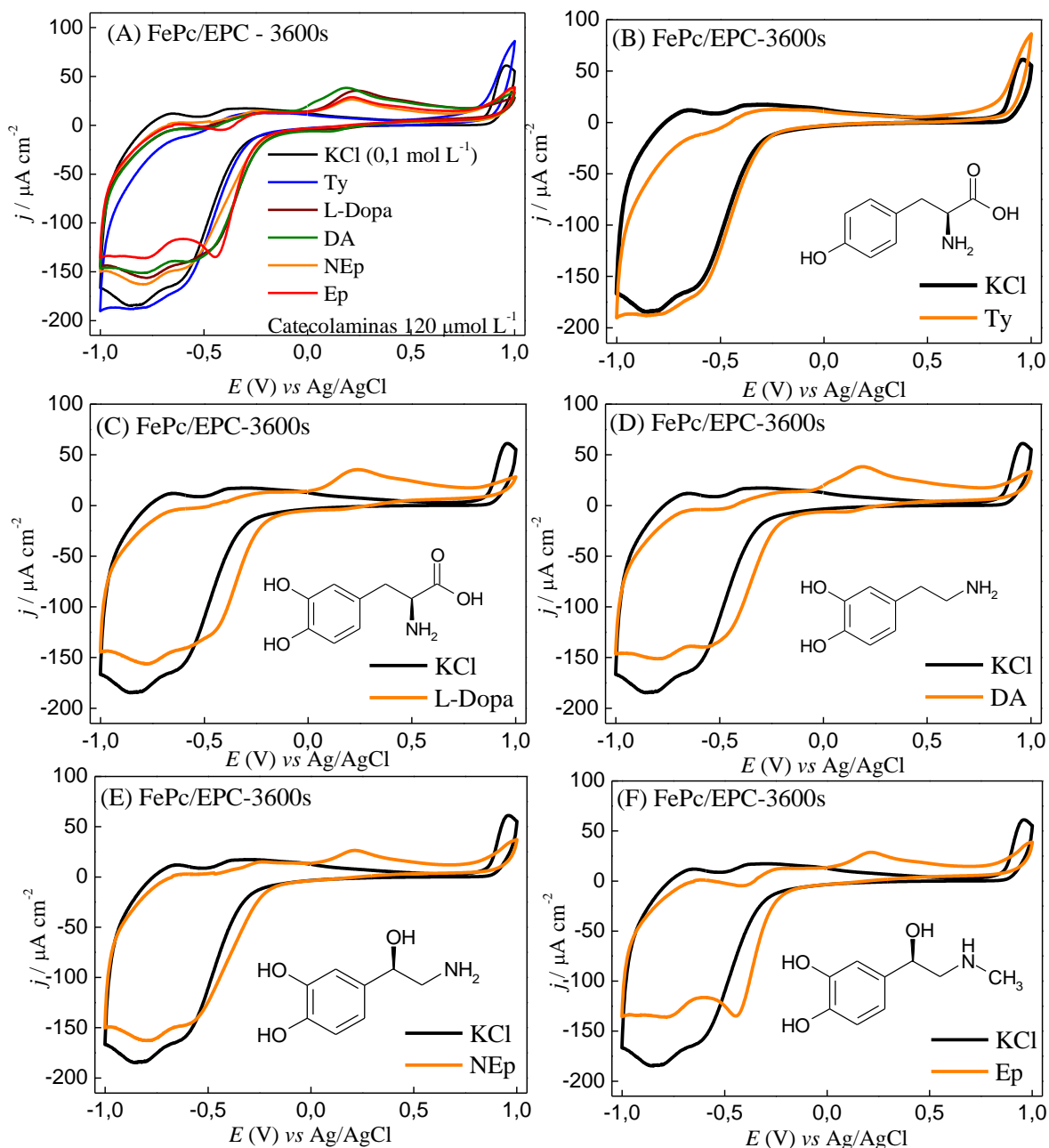


Figura 52: voltamogramas cíclicos dos filmes finos de FePc/EPC-3600 s imersos em solução a $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ das respectivas catecolaminas (Ty, L-Dopa, DA, NEp e Ep). $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

Comparando o comportamento eletroquímico dos filmes de FePc/LS e FePc/EPC frente às catecolaminas, foram observadas diferenças no potencial de oxidação e intensidade de corrente de pico da oxidação das catecolaminas, como também no perfil redox associado ao filme de FePc (intervalos negativos de potenciais). A Tabela 8 lista os valores de

potenciais e os respectivos valores de corrente de pico anódico da oxidação das catecolaminas.

Tabela 9: potencial e corrente de pico anódico observado para a oxidação das catecolaminas utilizando filmes de FePc/LS e FePc/EPC.

Catecolaminas	FePc/LS-20 camadas		FePc/EPC-3600s	
	E_{pa} (V)	I_{pa} (μ A)	E_{pa} (V)	I_{pa} (μ A)
<i>Ty</i>	-	-	-	-
<i>L-Dopa</i>	0,201	7,266	0,245	36,22
<i>DA</i>	0,185	9,767	0,193	38,52
<i>NEp</i>	0,204	9,713	0,216	26,45
<i>Ep</i>	0,215	12,29	0,216	28,76

Os filmes de FePc/LS apresentaram os menores valores de potencial de oxidação das catecolaminas, indicando um maior efeito electrocatalítico em relação aos filmes de FePc/EPC. O maior efeito electrocatalítico dos filmes de FePc/LS também pode ser avaliado em termos de amplificação do sinal de corrente de oxidação. Os voltamogramas cíclicos obtidos nas soluções de catecolaminas foram comparados com os obtidos em eletrólito suporte. Os filmes de FePc/LS apresentaram uma amplificação dos valores de corrente anódica (no potencial de oxidação das catecolaminas) de 8 a 12x. Enquanto que, os filmes de FePc/EPC apresentaram amplificações de corrente anódica menores que 5x (de 3 a 5x). Esses valores colaboram com o maior efeito electrocatalítico observado para os filmes de FePc/LS.

Analisando o processo redox atribuído a redução dos filmes de FePc (intervalo de potencial menor que 0 V), uma diminuição significativa foi observada para os filmes de FePc/LS quando colocados em solução contendo as catecolaminas. Esse efeito pode ser atribuído a maior interação e conseqüente adsorção das catecolaminas na superfície dos filmes de FePc/LS. A diminuição dos valores de corrente de redução dos filmes de FePc foi menor

nos filmes de FePc/EPC, ocorrendo uma variação significativa somente na presença de Ep (Figura 52F). Esse comportamento em ambos os filmes de FePc sugere que a estrutura molecular das catecolaminas podem estar influenciando na interação filme/analito, e consequentemente nas respostas eletroquímicas. Os resultados demonstram que os filmes de FePc/LS apresentam melhores propriedades eletrocatalíticas em relação às observadas para os filmes de FePc/EPC.

O mapeamento Sammon (projeção multidimensional – Figura 53) foi aplicado para os voltamogramas dos filmes de FePc obtidos nas diferentes soluções de catecolaminas, com o intuito de verificar qual dos filmes de FePc apresentou mudanças mais significativas. Através das distâncias entre os pontos, do mapeamento Sammon, podemos avaliar quão semelhantes (pontos próximos) ou quão diferentes (pontos mais distantes) foram o comportamento eletroquímico dos filmes de FePc nas soluções de catecolaminas. Analisando o voltamograma cíclico obtido no intervalo de -1,0 a +1,0 V vs. Ag/AgCl foi obtido dois conjuntos de pontos (*clusters*) (Figura 53A), sendo um *cluster* relacionado aos resultados obtidos com o filme FePc/LS e o outro aos filmes de FePc/EPC. A distância entre os *clusters* demonstra que os filmes apresentam respostas eletroquímicas distintas, mesmo partindo da mesma molécula precursora para a formação dos filmes. Dentro dos *clusters*, as maiores distâncias entre os pontos (entre as diferentes catecolaminas) foram observadas para os filmes de FePc/LS, indicando que maiores variações do perfil eletroquímico na presença das catecolaminas. Esse efeito está associado principalmente às alterações decorrentes no processo de redução dos filmes de FePc/LS (Figura 53C). Além disso, os filmes de FePc/LS também apresentaram maiores distâncias entre os pontos (dentro do *cluster*) obtidos do mapeamento Sammon realizado para os voltamogramas obtidos de 0 a +1 V vs. Ag/AgCl (região específica da oxidação das catecolaminas).

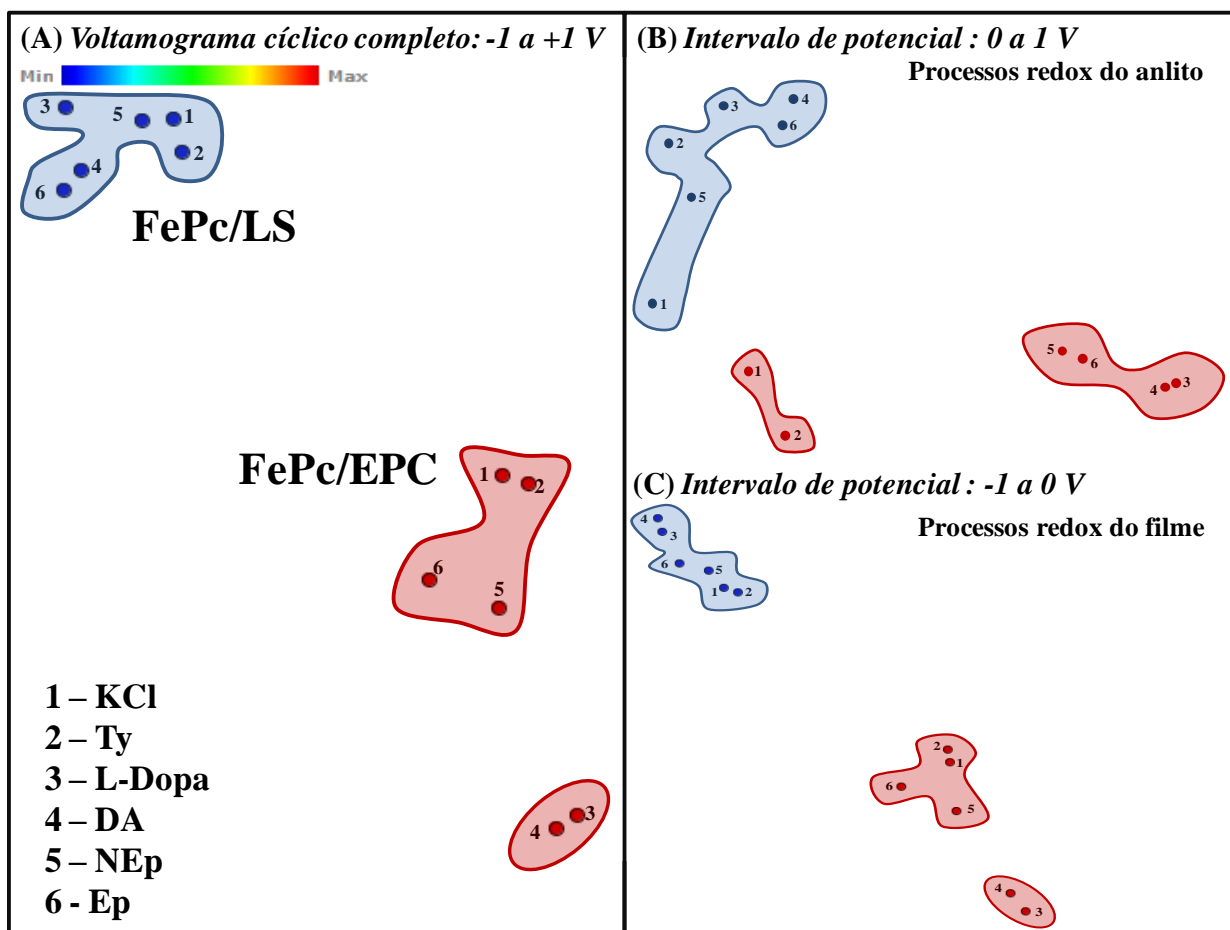


Figura 53: mapeamento Sammon realizado para as curvas de voltametria cíclica obtidas no intervalo de potencial de (A) $-1,0$ a $+1,0$ V, (B) 0 a $+1,0$ V e (C) $-1,0$ a 0 V vs. Ag/AgCl.

Os resultados de voltametria cíclica em soluções separadas de catecolaminas em conjunto com os resultados de mapeamento Sammon, demonstraram claramente que a técnica de deposição dos filmes garante diferentes propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas aos filmes de FePc obtidos.

7.2 Comportamento Eletroquímico em “Solução Misturada”

O comportamento eletroquímico dos filmes de FePc também foi analisado em soluções de DA contendo outra catecolamina em estudo (solução misturada), contendo ambas as espécies de catecolaminas na proporção de concentração molar de 1:1 (ambas em $1,2 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$). As Figuras 54 e 55 apresentam, respectivamente, os voltamogramas

cíclicos dos filmes FePc/LS e FePc/EPC em soluções de DA+Ty, DA+L-Dopa, DA+NEp e DA+Ep. Ambos os filmes de FePc em solução misturada de DA+Ty não apresentaram diferenças significativas em relação ao perfil voltamétrico em DA, como esperado, uma vez que a molécula de Ty não apresentou resposta eletroquímica. Porém, foi possível observar uma variação no processo de redução do filme de FePc/LS, que pode estar relacionado com a adsorção do analito na superfície do filme.

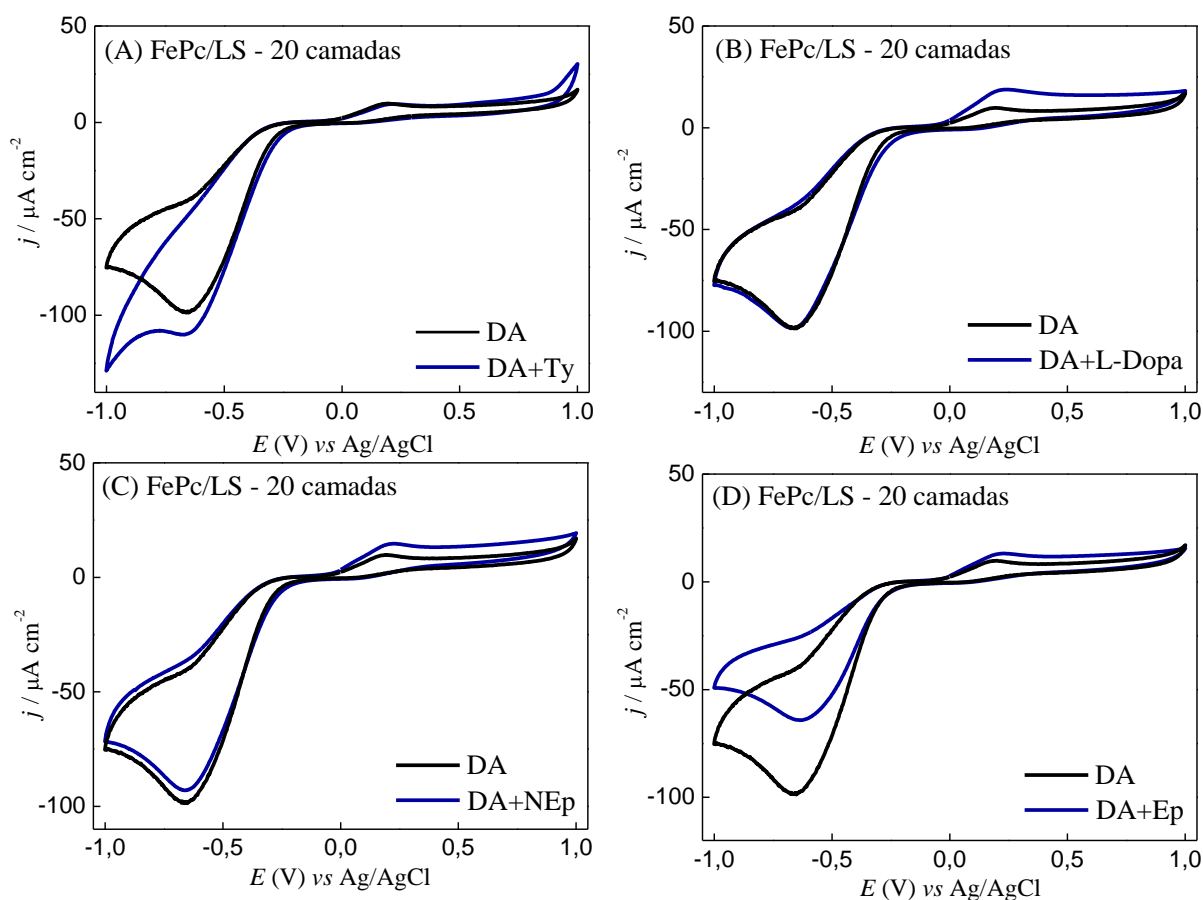


Figura 54: voltamogramas cíclicos dos filmes finos de FePc/LS-20 camadas, imersos em solução a $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ das respectivas misturas de catecolaminas: (A) DA+Ty, (B) DA+L-Dopa, (C) DA+NEp e (D) DA+Ep. $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

Os filmes de FePc/LS não foram capazes de separar os processos redox das demais catecolaminas presentes nas soluções misturadas (DA+L-Dopa, DA+NEp e DA+Ep). O aumento da magnitude de corrente anódica foi de 1,5 a 2 ordens de grandeza superiores aos

valores de correntes observados somente para a oxidação de DA. Assim, o valor de corrente anódica é a soma da oxidação do grupo catecol proveniente das duas espécies em solução.

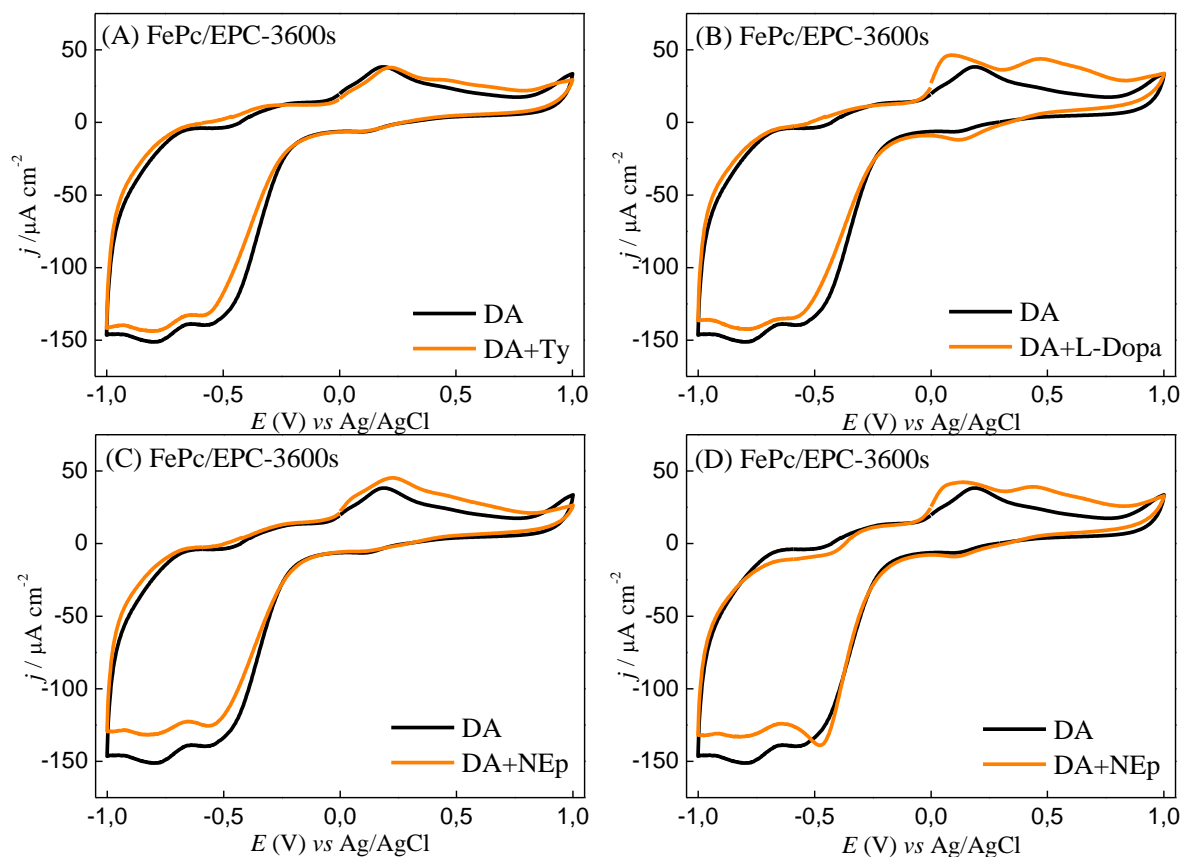


Figura 55: voltamogramas cíclicos dos filmes finos de FePc/EPC-3600 s, imersos em solução a $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ das respectivas misturas de catecolaminas: (A) DA+Ty, (B) DA+L-Dopa, (C) DA+NEp e (D) DA+Ep. $\nu = 25$ mV s⁻¹.

Os filmes de FePc/EPC apresentaram uma separação dos picos de oxidação das soluções de DA+L-Dopa e DA+Ep. Porém, não apresentou a separação dos processos de oxidação do grupo catecol na solução de DA+NEp, o que pode ser atribuído a semelhança estrutural entre DA e NEp. Além disso, os filmes de FePc/EPC apresentaram pouca variação no processo de redução do filme, sendo a maior influência observada na presença de Ep.

7.3 Comparação da Interação Filme/Catecolaminas

Os processos eletroquímicos de todas as catecolaminas (aqui estudadas) são relativamente semelhantes, uma vez que, esse processo redox é dependente da oxidação do grupo catecol (exceto a Ty). No entanto, a diferença nos valores de potenciais e a alteração no

perfil redox do filme de FePc pode estar relacionada com a interação filme/analito decorrente dos diferentes grupos funcionais presentes na cadeia alquílica (Figura 56).

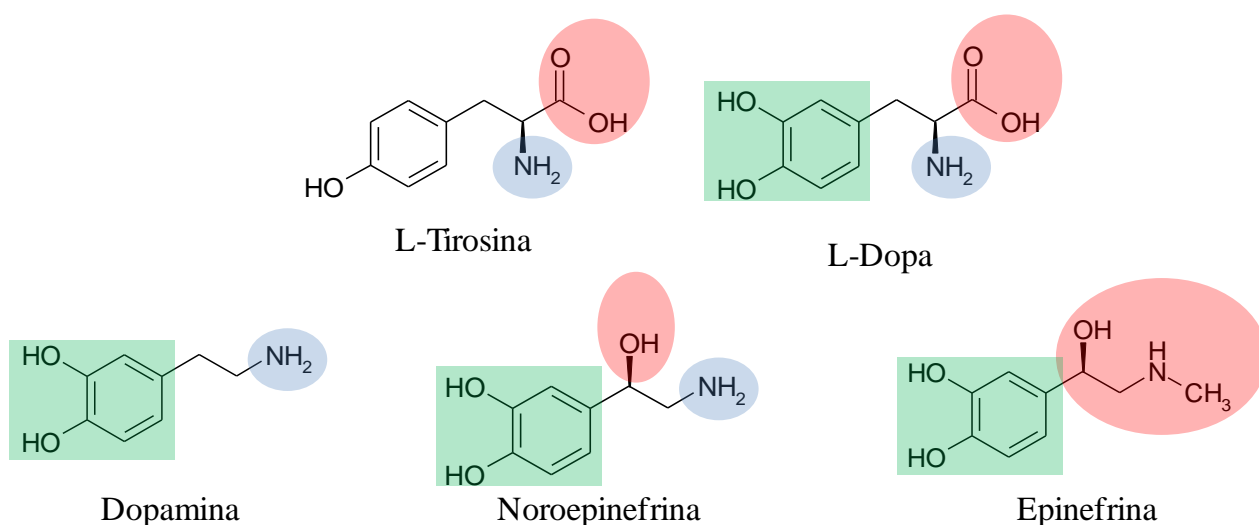


Figura 56: representação esquemática das estruturas moleculares das catecolaminas: L-tirosina, L-Dopa, dopamina, noroepinefrina e epinefrina. Marcação em azul representa o grupo amina ($-NH_2$), em verde o grupo catecol (grupo responsável pelo processo redox observado) e em vermelho os demais grupos funcionais ligados à cadeia alquílica.

Os menores valores de potenciais de oxidação do grupo catecol foram observados para DA (Tabela 8). Esse comportamento pode estar diretamente relacionado com a forte interação do grupo $-NH_2$ (com menor impedimento estérico) com os centros metálicos de ferro da FePc. Zucolotto *et al.*¹⁶⁵, reportaram através de medidas de FTIR uma possível interação de grupos amina com centros metálicos de ferro através da formação de filmes de LbL de FeTsPc e PAH (poli(alilaminahidroclorada). Além disso, também reportaram a diminuição da detecção de DA em solução, decorrente de um possível “bloqueio” dos centros ativos de FeTsPc pelas moléculas de PAH utilizadas para a formação do filme. Esses resultados colaboram com a hipótese da interação FePc/ NH_2 .

As demais catecolaminas estudadas apresentam, além do grupo NH_2 , grupos carboxílicos, $-COOH$ (L-Dopa), grupo hidroxila, $-OH$ (NEp) ou substituído com uma amina secundária (Ep). Esses diferentes grupos funcionais presentes na cadeia linear podem alterar a

força da interação FePc/NH₂ ou até mesmo modificar a forma de interação, como o esperado para a Ep (que não possui o grupo NH₂).

As moléculas de Ty, L-Dopa e NEp, além das interações com os grupos amino, podem também realizar interações com os grupos carboxílicos e hidroxilas. Essas interações aumentam o processo de adsorção e podem fornecer uma maior estabilidade das catecolaminas sobre a superfície do filme e “dificultam” o processo de oxidação do grupo catecol, deslocando o potencial de oxidação para valores mais positivos (quando comparado com a molécula de DA que possui somente o grupo NH₂).

A molécula de Ep apresenta uma variação maior nos grupos funcionais, sendo o grupo amino –NH₂ substituído por uma amina secundária (–NH–CH₃), além de conter também um grupo hidroxila. A presença do radical metil na extremidade da molécula de Ep pode diminuir o processo de adsorção sobre a superfície do filme, porém facilita o processo de transferência de elétrons do grupo catecol para a superfície do eletrodo. Esse efeito pode ser observado para os filmes de FePc/LS, através dos quais foram obtidas maiores intensidades de corrente de oxidação do grupo catecol. Os filmes de FePc/EPC na presença de Ep apresentaram uma mudança significativa somente para processo de redução do filme de FePc. Sendo este último observado pelo deslocamento do pico de redução do filme para valores mais positivos de potenciais.

Analisando o processo de redução dos filmes de FePc na presença das catecolaminas, o filme de FePc/LS apresentou diminuição dos valores de corrente catódica e deslocamentos de potenciais mais significativos. Essas alterações podem estar relacionadas com o processo de adsorção das catecolaminas na superfície dos filmes de FePc. Assim, devido quantidade de agregados observados para os filmes FePc/LS (imagens de AFM e MEV) uma maior adsorção é esperada.

O processo de adsorção foi investigado através de varreduras cíclicas em eletrólito suporte após as análises em catecolaminas. Assim, após a ciclagem de potencial em solução contendo catecolaminas, os filmes de FePc foram submetidos a varreduras cíclicas em eletrólito suporte na ausência da catecolamina. O pico de oxidação do grupo catecol foi observado apenas nos primeiros ciclos de potencial para os filmes de FePc/EPC. Por outro lado, o processo de oxidação do grupo catecol foi mantido durante vários ciclos de potenciais aplicados sobre os filmes de FePc/LS, indicando um processo de adsorção mais significativo. Os filmes de FePc/LS foram submetidos a varreduras cíclicas em eletrólito suporte aplicando diferentes velocidades de varredura. Os valores de corrente de pico anódico foram lineares com a velocidade de varredura (Figura 57), indicando processo de superfície, o que reforça a hipótese de que adsorção das catecolaminas nos filmes de FePc/LS.

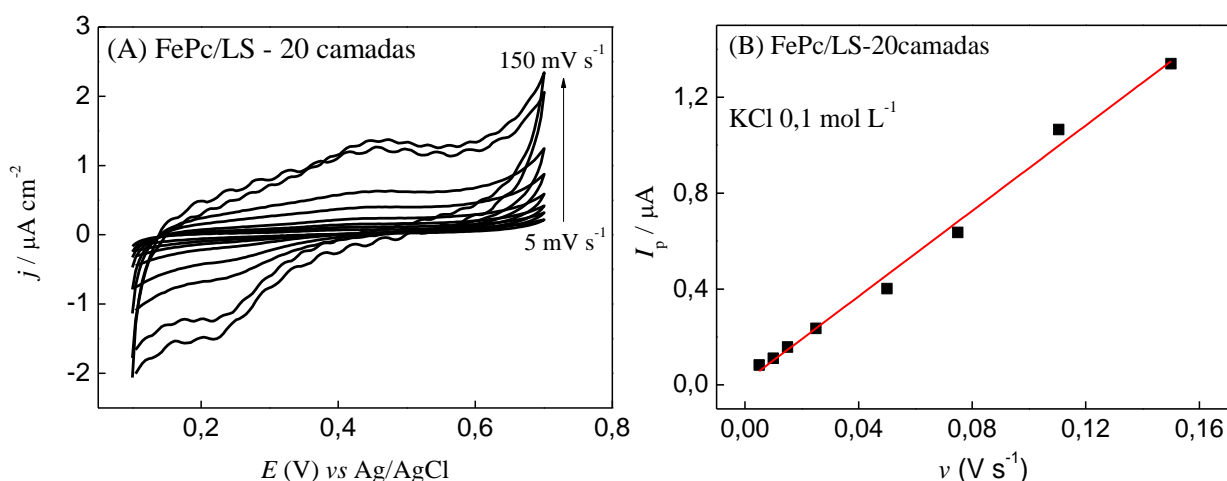


Figura 57: (A) Voltametria cíclica com diferentes velocidades de varreduras realizada para os filmes de FePc/LS-20 camadas em eletrólito suporte após sucessivas ciclagens em solução de dopamina. (B) Variação da corrente de pico em função da velocidade de varredura.

Os filmes de FePc/LS apresentaram interações de adsorção mais significativas, o que dificulta a recuperação do filme para uma nova medida. Os filmes de FePc/EPC apresentaram uma diminuição do processo de adsorção, o que permite a reutilização do mesmo para mais de uma medida. Porém, vale ressaltar que ambos os filmes de FePc apresentam alta estabilidade em eletrólito suporte, e que a inativação dos filmes de FePc/LS ocorre somente após as análises em catecolaminas (efeito da adsorção).

Capítulo VIII - Avaliação Sensorial para Determinação de Dopamina e L-Dopa

8.1 Curvas de Calibração

Através da técnica de DPV, curvas de calibração foram obtidas individualmente para sucessivas adições de DA e L-Dopa. As curvas de DPV foram realizadas aplicando um intervalo de potencial de -1,0 a +1,0 V vs. Ag/AgCl a 10 mV s^{-1} e amplitude de pulso de 50 mV. As Figuras 58 e 59 apresentam, as curvas de calibração obtida para adições de DA e L-Dopa utilizando os filmes de FePc/LS e FePc/EPC, sendo os valores de intervalo de resposta, limite de detecção e sensibilidade listados na Tabela 9

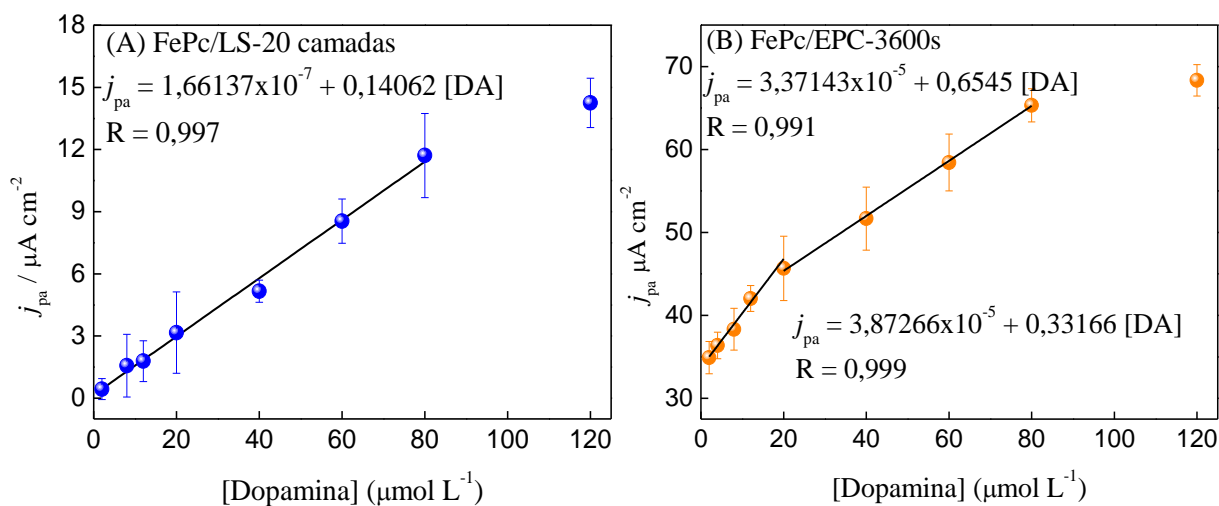


Figura 58: dependência dos valores de corrente de pico em função da concentração de DA. Análises realizadas por voltametria de pulso diferencial em triplicata (n = 3).

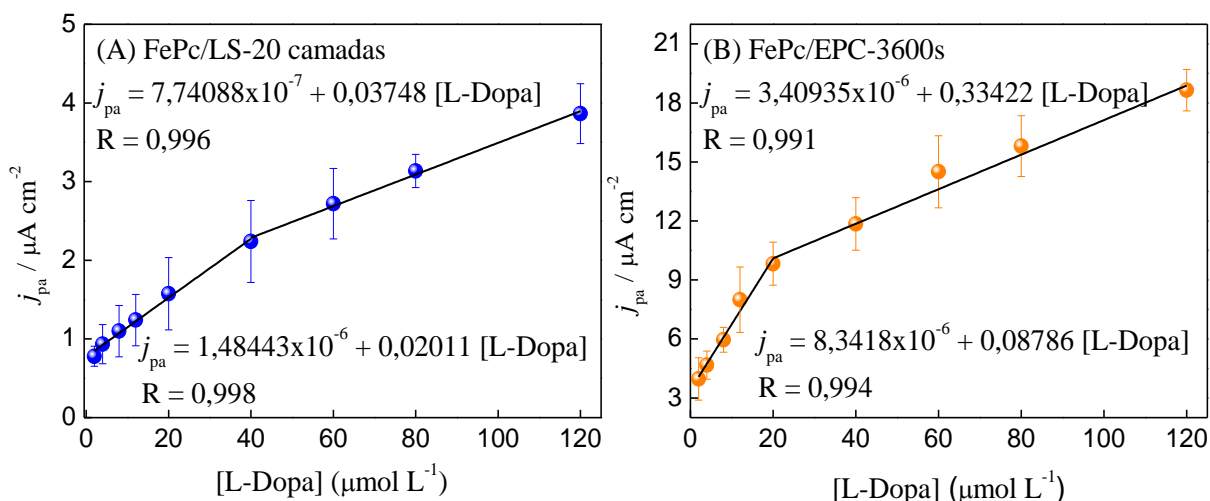


Figura 59: dependência dos valores de corrente de pico em função da concentração de L-Dopa. Análises realizadas por voltametria de pulso diferencial em triplicata ($n = 3$).

Tabela 10: parâmetros analíticos dos filmes de FePc/LS e FePc/EPC para a determinação de DA e L-Dopa.

Filme	Analito	Intervalo linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Sensibilidade (A/mol L^{-1})*
FePc/LS	DA	2-80	0,024	0,141
	L-Dopa	2-40	0,090	0,037
		40-120		0,020
FePc/EPC	DA	2-20	0,288	0,654
		20-80		0,332
	L-Dopa	2-20	0,564	0,334
		20-120		0,087

*Sensibilidade = inclinação da reta em (ampere)/(mol L^{-1}), Limite de detecção = $3 \times \text{SD}$ do branco/ inclinação da reta.

As curvas de calibração (com exceção da curva de calibração de DA com filmes de FePc/LS), apresentaram dois intervalos lineares de concentração. Esse comportamento pode ser atribuído à influência da adsorção do analito na superfície e consequente alteração do mecanismo de transferência de carga/massa na superfície do filme. Em baixas concentrações de DA (primeiro intervalo linear), ambos os filmes apresentaram valores de coeficiente angular maiores do que os observados para maiores concentrações de DA (segundo intervalo linear). Esse efeito reforça a hipótese de alteração do mecanismo de superfície, sendo

primeiramente controlado por mecanismo adsorção (sítios ativos do filme > concentração de moléculas do analito) e posteriormente por mecanismo de difusão (sítios ativos do filme < concentração de moléculas do analito) ¹⁶⁶. Baseando-se nesses resultados, os filmes de FePc/LS apresentaram um único intervalo linear de resposta, o que pode ser atribuído a manutenção do mecanismo de superfície em todas as concentrações de DA aplicadas nesse estudo. Esse efeito reforça a hipótese de adsorção sobre os agregados de FePc discutido nos estudos anteriores realizados para os filmes de FePc/LS na presença de DA. O desvio de linearidade foi observado para concentrações entre 80-120 μM , o que pode estar relacionado com a saturação máxima dos centros metálicos disponíveis na superfície do filme de FePc, ocorrendo processos desordenados na superfície do filme. As Tabelas 10 e 11 listam o intervalo linear de resposta e os limites de detecção de diferentes filmes utilizados para a obtenção de curvas analíticas de DA e L-Dopa, respectivamente. Os valores de limite de detecção dos filmes de FePc são próximos aos reportados na literatura, o que demonstram a aplicabilidade dos mesmos como sensor para DA e/ou L-Dopa.

Tabela 11: parâmetros analíticos de diferentes filmes reportados na literatura para a detecção de DA.

Filme	Intervalo linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ref.
ICDACH-GCE ^a	11,8-90	0,186	166
Filme de carbono pirolítico	18-270	2,300	167
PANI/FeTsPc ^b	250-8000	10,00	156
PAH/FePc/AgNp ^c	2-97	0,860	168
Poli(CTAB)/GCE ^d	0,5-100	0,110	169

^aFilmes finos de *N,N'*-bis(indol-3-carboxaldimina)-1,2-diaminociclohexano eletrodepositados sobre eletrodo de carbono vítreo (GCE).

^b Filmes contendo 20 biamadas “Layer-by-Layer” (LbL) de polianilina (PANI) e ftalocianina tetrasulfonada de ferro (FeTsPc) depositados em substrato de ITO.

^c Filmes contendo 5 tricamadas LbL de polialilaminahidroclorada (PAH), FePc e nanopartículas de prata (AgNp) depositados em substrato de ITO.

^dFilmes de brometo de cetil-trimetil-amônio (CTAB) eletrodepositados sobre eletrodos de carbono vítreo (GCE).

Tabela 12: parâmetros analíticos de diferentes filmes reportados na literatura para a detecção de L-Dopa.

Filme	Intervalo linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ref.
SWNT-GCE ^a	0,5-20	0,30	170
Nafion/Ca(OH) ₂ -MWCNTs/CILE ^b	0,25-10 15-225	0,120	171
Ppy-CNT-GCE ^c	1-100	0,10	172
[VO(salen)] ^d	1-100	0,80	173
Poly(XO)MCPE ^e	2-120	52,4	174

^aNanotubos de carbono de camada simples (SWNT) depositados sobre eletrodo de carbono vítreo (GCE)

^bNanotubos de carbono de múltiplas camadas modificadas (MWCNTs) modificadas com hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) depositados sobre Nafion sobre eletrodos de carbono em líquido iônico (CILE).

^cfilmes de polipirrol (Ppy) e nanotubos de carbono (CNT) depositados sobre eletrodo de carbono vítreo (GCE).

^dFilmes de *N,N'*-etileno-bis(salicilidenoiminato) de oxovanado ([VO(salen)]) depositados em eletrodo de grafite-poliuretano.

^eEletrodo de pasta de carbono modificado (MCPE) com poli-xilenol laranja (poly(OX)).

Analisando os valores de sensibilidade (coeficiente angular, Tabela 9) foi possível observar que os filmes de FePc/EPC apresentaram respostas mais sensíveis para a determinação de DA e L-Dopa em relação aos filmes de FePc/LS.

8.2 Reprodutibilidade, Repetibilidade e Estabilidade

A reprodutibilidade e repetibilidade foram investigadas para os filmes de FePc imersos em $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de DA em solução. A reprodutibilidade foi investigada utilizando três filmes de FePc depositados em distintos substratos de ITO, apresentando um desvio padrão de 11,3% e 4,8% para os filmes de FePc/LS e FePc/EPC, respectivamente. O erro significativo observado para os filmes de FePc/LS pode ser atribuído à forma manual de deposição das camadas LS, sendo necessária uma atenção e cuidado maior no processo de formação dos filmes. Os filmes de FePc/EPC apresentam um controle maior no processo de deposição, uma vez que todo o processo ocorre de maneira eletrônica, ocorrendo apenas a influência da evaporação do solvente e concentração inicial da amostra.

A repetibilidade foi avaliada utilizando um único filme de FePc aplicando 15 varreduras sucessivas de potencial, na mesma solução de DA. Ambos os filmes de FePc apresentaram semelhante repetibilidade, sendo o desvio padrão de 4,78% e 4,91% para os

filmes de FePc/LS e FePc/EPC, respectivamente. Além disso, ambos os eletrodos apresentaram excelente estabilidade, podendo ser utilizados após meses de armazenamento em atmosfera e temperatura ambiente.

Os valores de reprodutibilidade, repetibilidade e a estabilidade apresentada por ambos os filmes de FePc aumentam a confiabilidade dos resultados analíticos apresentados. Esses resultados demonstram a possibilidade de aplicação dos filmes de FePc como sensor para DA e/ou L-Dopa.

8.3 Aplicação em Amostra Farmacêutica

Os filmes de FePc foram testados como sensores para a determinação de L-Dopa em amostras farmacêuticas. Nessa etapa do estudo foram utilizados comprimidos da marca comercial PROLOPA[®], cuja abertura foi realizada em temperatura ambiente (*abertura em T ambiente*) e em banho de gelo (*abertura em gelo*). A abertura em banho de gelo foi realizada com o intuito de minimizar o processo de degradação e/ou oxidação da amostra¹⁷⁵. A Tabela 12 lista a quantificação de L-Dopa na amostra farmacêutica PROLOPA[®] por DPV utilizando os filmes de FePc como sensor. A quantificação de L-Dopa na amostra farmacêutica também foi realizada utilizando a técnica de Folin-Ciocalteu (método padrão de determinação de polifenóis).

Tabela 13: quantificação de L-Dopa na amostra farmacêutica PROLOPA[®].

	Concentração (mg/mL)	
	Abertura em T ambiente	Abertura em gelo
FePc/LS	2,23 ± 0,62	2,40 ± 0,44
FePc/EPC	5,59 ± 0,52	5,71 ± 0,67
Folin-Ciocalteu	2,80 ± 0,83	2,74 ± 0,88

PROLOPA[®] (200 mg de L-Dopa e 50 mg de Benserazida). A abertura da amostra foi realizada em 100 mL de água ultrapura, obtendo um valor teórico de **2 mg/mL** de L-Dopa e **0,5 mg/mL** de Benserazida.

Os filmes de FePc, como também o método de Folin-Ciocalteu apresentou quantidades de L-Dopa diferentes da quantidade fornecida pelo fabricante no rótulo do produto (200 mg). Essa diferença pode estar diretamente relacionada com a composição do medicamento PROLOPA® e o processo de abertura da amostra. PROLOPA® é uma droga antiparkinsoniana que contém 250 mg do composto bioativo, sendo 200 mg de L-Dopa e 50 mg de cloridrato de benserazida. Além desses compostos, o PROLOPA® é composto em quantidades não descritas (excipientes) por: amido, celulose microcristalina, crospovidona, dióxido de silício, docusato de sódio, estearato de magnésio, etilcelulose, fosfato de cálcio dibásico, manitol e óxido de ferro vermelho. Durante o processo de abertura da amostra foram eliminados, na etapa de filtração, os componentes insolúveis em água em temperatura ambiente e/ou menor (amido, fosfato de cálcio dibásico, celulose microcristalina, estearato de magnésio, óxido de ferro vermelho). No entanto, os compostos de manitol e benserazida permanecem solubilizados na solução final. Dentre esses, os sensores (filmes de FePc) foram testados por voltametria cíclica na presença de solução padrão de benserazida (Figura 60). Esse composto apresenta o grupo pirogalol (Figura 60C), o qual apresenta atividade redox com potencial de oxidação próximo ao do grupo catecol (presente na L-Dopa)¹⁷⁶, como pode ser observado nos voltamogramas apresentados na Figura 60.

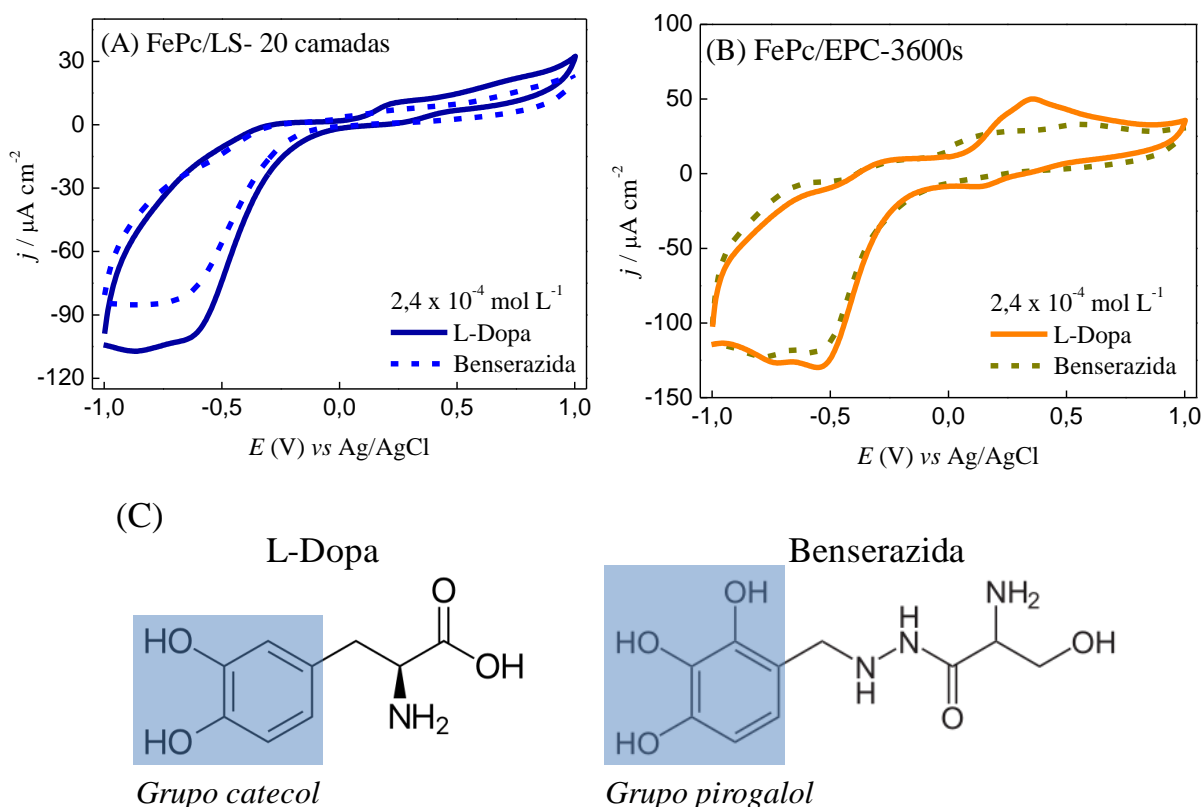


Figura 60: voltamogramas cíclicos para os filmes de (A) FePc/LS-20 camadas e (B) FePc/EPC-3600s na presença de $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de L-Dopa e Benserazida. (C) representação da estrutura química da L-Dopa e Benserazida, diferenciando os grupos catecol e pirogalol, respectivamente.

Em solução contendo L-Dopa+benserazida na proporção em massa de 1:1 e 4:1 as correntes de oxidação foram menores no que as obtidas em solução de L-Dopa, indicando um processo de inibição dos filmes de FePc. O filme de FePc/LS apresentou maior interferência do benserazida na detecção de L-Dopa, obtendo uma corrente relativa equivalente a 45% (Figura 61). No entanto, em amostra farmacêutica os filmes de FePc/LS apresentaram os resultados mais próximos da quantidade bioativa fornecido no rótulo do produto, como também mais próximo ao obtido pelo do método Folin-Ciocalteu (polifenóis totais).

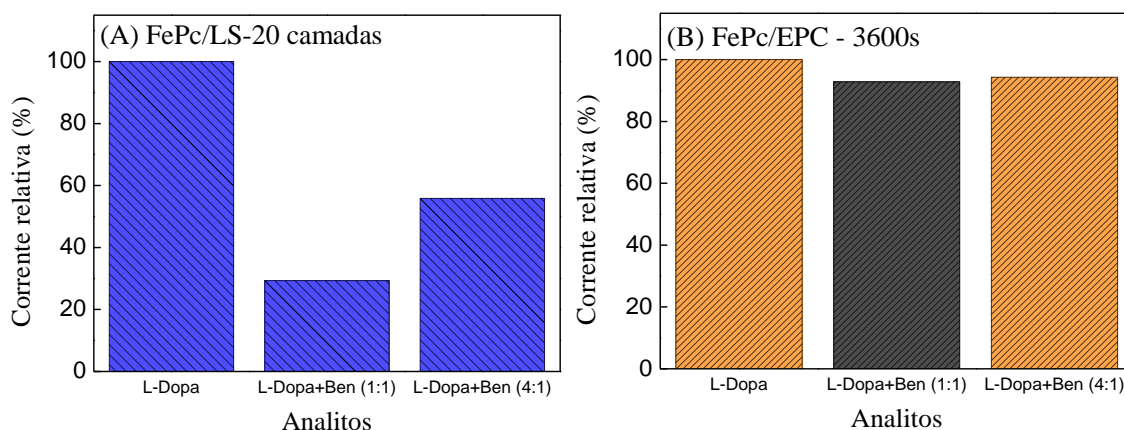


Figura 61: relação da corrente relativa para a detecção de L-Dopa na presença de benzerazida (BEN). Corrente Relativa = [corrente anódica L-Dopa+BEN/corrente L-Dopa] x 100).

A discrepância dos valores de L-Dopa obtida em amostra farmacêutica pode estar relacionada com a sensibilidade dos sensores. Durante o processo de abertura de amostra o processo de degradação acarretaria em uma diminuição significativa nos valores de L-Dopa, comportamento que não foi observado. Porém, as amostras podem sofrer processos de oxidação e/ou formação de outros compostos fenólicos, o que poderiam acarretar em um aumento no processo de interferência e valores maiores para a quantificação de L-Dopa. O processo de oxidação da amostra foi evidente, uma vez que há uma mudança nítida de coloração da solução em temperatura ambiente (Figura 5). O tratamento da amostra realizado em banho de gelo minimizou visualmente a mudança de cor da solução, mantendo-a incolor por mais de uma hora após a abertura da amostra (Figura 5), o que pode indicar uma diminuição no processo de oxidação da amostra com o tempo. No entanto, os valores de L-Dopa encontrados foram semelhantes em ambas as amostras (Tabela 12), indicando que o processo de abertura de amostra utilizado para minimizar os processos de oxidação/formação de fenóis apresentou pouca influência nos processo de quantificação. Dessa forma, os resultados indicam que a estrutura dos sensores de FePc apresentam respostas distintas, o que pode estar diretamente relacionado com a sensibilidade dos sensores. Assim, o maior desvio

observado podem estar relacionado com a maior sensibilidade dos filmes de FePc/EPC, confirmando o observado nos estudos de sensibilidade em amostra padrão de L-Dopa.

O desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a determinação simultânea de L-Dopa e benserazida em amostras farmacêuticas tem sido reportado na literatura ¹⁷⁵⁻¹⁷⁸. Dentre esses, C. Zapata-Urzúa e colaboradores ¹⁷⁸ reportaram a aplicação de eletrodo de carbono vítreo não modificado para a determinação de L-Dopa e benserazida em amostras farmacêuticas de PROLOPA[®] (com mesma massa de composto ativo utilizado em nosso estudo), obtendo valores em porcentagem de $103,2 \pm 1,1$ e $96,1 \pm 0,7$ %, respectivamente. Os autores atribuíram à resposta satisfatória com erro estatístico de 10% ($p < 0,1$) e baseados na farmacopeia dos Estados Unidos. Assim, baseados nesses trabalhos, os nossos resultados sugerem que os filmes finos de FePc/LS podem ser amplamente aplicados como sensor para determinação dos compostos bioativos/catecolaminas em amostras farmacêuticas. Porém, a metodologia de abertura da amostra deve ser melhor investigada, para possivelmente aumentar a seletividade dos sensores aplicados.

Capítulo IX - Conclusão

Caracterização Estrutural e Morfológica

Os estudos realizados com o complexo Ni-*Salpn* demonstraram claramente a instabilidade dessa molécula na forma de filmes de Langmuir, o que impossibilitou a formação de filmes de Ni-*Salpn* a partir de técnica de Langmuir-Schaefer. Por outro lado, os filmes de Ni-*Salpn* foram facilmente produzidos por eletrodeposição potenciodinâmica e potenciostática. Os estudos eletroquímicos e espectroscópios, juntamente com os estudos de microbalança de quartzo e impedância eletroquímica, auxiliaram na determinação do mecanismo de formação e estabilidade dos filmes de Ni-*Salpn*. Foram considerados eletroquimicamente estáveis somente os filmes eletrodepositados com tempo igual ou inferior a 300 s. A baixa estabilidade dos filmes de Langmuir e eletrodepositados de Ni-*Salpn* está relacionada com a estrutura não planar dos complexos de Ni-*Salpn*. A estrutura não planar proporciona a formação de filmes eletrodepositados através de fracos acoplamentos entre os orbitais do metal e dos anéis aromáticos de moléculas adjacentes, formando "colunas moleculares" com baixa estabilidade. Essa estrutura foi confirmada através dos estudos de morfologia (AFM e MEV) e espectroscopia Raman. Através das medidas de DRX não foi possível determinar a cristalinidade do filme de Ni-*Salpn*, porém apresentou organização molecular preferencial com um dos macrociclos do complexo orientado perpendicular ao plano do substrato, conforme medidas de FTIR associadas às regras de seleção.

Os filmes de FePc foram produzidos por LS e eletrodeposição. Os filmes de FePc apresentaram diferentes propriedades ópticas, sendo observadas as bandas de absorção características das ftalocianinas (bandas B e Q). A diminuição da banda Q nos filmes eletrodepositados está relacionada com a formação de centros metálicos de Fe^I, principal diferença entre os filmes LS e eletrodepositados de FePc. As caracterizações por Raman

comprovaram que a estrutura química das moléculas de FePc não sofre alteração em sua estrutura química, sendo os pequenos deslocamentos de bandas atribuídos aos diferentes estados de oxidação do centro metálico de ferro. As caracterizações morfológicas demonstraram a formação de agregados, o que pode ser atribuído a alta capacidade de agregação por interações π - π das moléculas de FePc, porém esse efeito é minimizado no processo de eletrodeposição. Os filmes de FePc, assim como os de Ni-*Salpn*, apresentaram cristalinidade inconclusiva, sendo os picos cristalinos observados atribuídos ao sal PTBA e/ou do substrato de ITO. Porém, através das análises dos espectros de FTIR em associação com as regras de seleção, os filmes de FePc apresentam orientação preferencial com o macrociclo da FePc orientado paralelamente a superfície do substrato (orientação *face-on*). Porém, uma pequena inclinação (menor que 45°) das moléculas de FePc em relação ao substrato não pode ser descartada para os filmes LS.

Caracterização Eletroquímica

A preliminar avaliação eletroquímica dos filmes de Ni-*Salpn* e FePc em solução de DA demonstrou o potencial dos finos para aplicação sensorial. Os filmes de Ni-*Salpn* apresentaram aumento da magnitude de corrente dos processos de DA, indicando uma possível aplicação sensorial. Porém, com as ciclagens em DA o eletrodo diminui constantemente a atividade eletroquímica, sendo necessário um novo eletrodo para cada medida. Os filmes de FePc apresentaram aumento de 6x a 10x na magnitude de corrente dos processos redox da DA em solução. Porém, os filmes FePc/LS, apresentaram forte processo de adsorção de DA na superfície do filme. O processo de adsorção favorece o processo de transferência de carga entre o par redox DA/DA-*orto*-quinina e a superfície do filme, porém diminui os sítios ativos disponíveis para a determinação de espécies cíclicas de DA geradas

em solução. Ambos os filmes de FePc apresentaram resultados promissores para a determinação de catecolaminas em solução.

Os estudos eletroquímicos mais detalhados foram então realizados para ambos os filmes de FePc. Os resultados eletroquímicos observados foram atribuídos à oxidação e redução do grupo catecol presente na estrutura molecular das catecolaminas. Porém, os estudos demonstraram que além do arranjo supramolecular, os parâmetros experimentais de concentração do analito, O_2 eletroativo, pH e intervalo de potencial aplicado interferem diretamente no potencial de oxidação das catecolaminas em solução. Os filmes de FePc/LS apresentaram melhores propriedades eletrocatalíticas em relação aos filmes de FePc/EPC, sendo observada uma diminuição dos valores de potencial e maiores ampliações nos valores de corrente de oxidação das catecolaminas em solução. Os filmes de FePc/LS também apresentaram maior efeito de adsorção do analito na superfície do filme. Os filmes de FePc/EPC apresentaram maior sensibilidade, sendo possível diferenciar os processos de oxidação de soluções misturadas de DA+L-Dopa e DA+Ep. Essas diferenças nas propriedades eletroquímicas observadas para ambos os filmes de FePc podem estar diretamente relacionadas com a interação dos filmes de FePc (com diferentes arranjos supramoleculares) com as diferentes estruturas moleculares das catecolaminas. Dentre as catecolaminas, a DA apresenta menor impedimento estérico sobre o grupo amino e, conseqüentemente, o processo de adsorção foi maior.

Aplicação Sensorial

Os filmes de FePc apresentaram curvas de calibração com dois intervalos lineares de concentração para a determinação de DA e L-Dopa em solução, o que caracteriza processos de adsorção. Além disso, os filmes apresentaram satisfatórios limites de detecção, sendo de 0,024 e 0,288 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a determinação de DA utilizando os filmes de FePc/LS e

FePc/EPC, respectivamente. Os limites de detecção para a determinação de L-Dopa foram de 0,090 e 0,564 $\mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando os filmes de FePc/LS e FePc/EPC, respectivamente. Além disso, os estudos de reprodutibilidade, repetibilidade e estabilidade demonstraram que ambos os filmes de FePc podem ser aplicados como sensores para L-Dopa. A aplicação sensorial realizada em amostra farmacêutica (PROLOPA® - droga antiparkinsoniana contendo como composto bioativo L-Dopa e benserazida) demonstrou que os filmes de FePc/LS apresentam resultados mais satisfatórios, aproximando-se dos resultados fornecidos pelo fabricante do medicamento. No entanto, as variações quantitativas obtidas podem estar relacionadas, não somente com a sensibilidade dos filmes de FePc, mas também com o processo de abertura da amostra, sendo essa uma importante etapa para a aplicação sensorial.

Conclusão Geral

De maneira geral, os resultados de caracterização estrutural e morfológica demonstraram claramente que a estrutura molecular dos complexos metálicos (Ni-Salpn e FePc) e o processo de fabricação do filme fino (LS e EPC) influenciam diretamente no arranjo supramolecular. Além disso, o arranjo supramolecular dos filmes finos partindo de uma mesma molécula (neste caso a FePc) influencia diretamente no comportamento eletroquímico em solução padrão de catecolaminas, bem como na aplicação sensorial para a quantificação de L-Dopa em amostra farmacêutica.

Referências

1. Wang, Y.; Ge, S.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Zou, Y.; Ade, H.; Luning, J.; Lustiger, A.; Maron, G., Crystallization in the Thin and Ultrathin Films of Poly(Ethylene-Vinyl Acetate) and Linear Low-Density Polyethylene. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3319-3327.
2. Chopra, K. L.; Paulson, P. D.; Dutta, V., Thin-Film Solar Cells: An Overview. *Prog Photovoltaics* **2004**, *12*, 69-92.
3. Lissberg, Ph., Optical Applications of Dielectric Thin Films. *Rep Prog Phys* **1970**, *33*, 197-&.
4. Biswas, S.; Shalev, O.; Shtein, M., Thin-Film Growth and Patterning Techniques for Small Molecular Organic Compounds Used in Optoelectronic Device Applications. *Annu Rev Chem Biomol* **2013**, *4*, 289-317.
5. Bidan, G., Electroconducting Conjugated Polymers - New Sensitive Matrices to Build up Chemical or Electrochemical Sensors - a Review. *Sensor Actuat B-Chem* **1992**, *6*, 45-56.
6. Arya, S. K.; Saha, S.; Ramirez-Vick, J. E.; Gupta, V.; Bhansali, S.; Singh, S. P., Recent Advances in ZnO Nanostructures and Thin Films for Biosensor Applications: Review. *Anal Chim Acta* **2012**, *737*, 1-21.
7. Spadavecchia, J.; Ciccarella, G.; Siciliano, P.; Capone, S.; Rella, R., Spin-Coated Thin Films of Metal Porphyrin-Phthalocyanine Blend for an Optochemical Sensor of Alcohol Vapours. *Sensor Actuat B-Chem* **2004**, *100*, 88-93.
8. Wohnrath, K.; Dinelli, L. R.; Mello, S. V.; Constantino, C. J. L.; Leblanc, R. M.; Batista, A. A.; Oliveira, O. N., Langmuir and Langmuir-Blodgett Films Containing a Porphyrin-Ruthenium Complex. *J Nanosci Nanotechno* **2005**, *5*, 909-916.
9. Li, D. Q.; Swanson, B. I.; Robinson, J. M.; Hoffbauer, M. A., Porphyrin Based Self-Assembled Monolayer Thin-Films - Synthesis and Characterization. *J Am Chem Soc* **1993**, *115*, 6975-6980.
10. Paolesse, R., et al., Porphyrin Thin Films Coated Quartz Crystal Microbalances Prepared by Electropolymerization Technique. *Thin Solid Films* **1999**, *354*, 245-250.
11. Zucolotto, V.; Ferreira, M.; Cordeiro, M. R.; Constantino, C. J. L.; Moreira, W. C.; Oliveira, O. N., Nanoscale Processing of Polyaniline and Phthalocyanines for Sensing Applications. *Sensor Actuat B-Chem* **2006**, *113*, 809-815.
12. Zanolim, A. A.; Volpati, D.; Olivati, C. A.; Job, A. E.; Constantino, C. J. L., Structural and Electric-Optical Properties of Zinc Phthalocyanine Evaporated Thin Films: Temperature and Thickness Effects. *J Phys Chem C* **2010**, *114*, 12290-12299.
13. Martin, C. S.; Dadamos, T. R. L.; Teixeira, M. F. S., Development of an Electrochemical Sensor for Determination of Dissolved Oxygen by Nickel-Salen Polymeric Film Modified Electrode. *Sensor Actuat B-Chem* **2012**, *175*, 111-117.
14. Martin, C. S.; Machini, W. B. S.; Teixeira, M. F. S., Electropolymerization Using Binuclear Nickel(II) Schiff Base Complexes Bearing N4O4 Donors as Supramolecular Building Blocks. *Rsc Adv* **2015**, *5*, 39908-39915.
15. Belghoul, B.; Welterlich, I.; Maier, A.; Toutianoush, A.; Rabindranath, A. R.; Tieke, B., Supramolecular Sequential Assembly of Polymer Thin Films Based on Dimeric, Dendrimeric, and Polymeric Schiff-Base Ligands and Metal Ions. *Langmuir* **2007**, *23*, 5062-5069.
16. Jia, Y.; Li, J. B., Molecular Assembly of Schiff Base Interactions: Construction and Application. *Chem Rev* **2015**, *115*, 1597-1621.
17. Schiff, H., Mittheilungen Aus Dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine Neue Reihe Organischer Basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1864**, *131*, 118-119.

18. Qin, W. L.; Long, S.; Panunzio, M.; Biondi, S., Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. *Molecules* **2013**, *18*, 12264-12289.
19. Clarke, R. M.; Storr, T., The Chemistry and Applications of Multimetallic Salen Complexes. *Dalton T* **2014**, *43*, 9380-9391.
20. Kumar, S.; Dhar, D. N.; Saxena, P. N., Applications of Metal Complexes of Schiff Bases-a Review. *J Sci Ind Res India* **2009**, *68*, 181-187.
21. Abu-Dief, A. M.; Mohamed, I. M. A., A Review on Versatile Applications of Transition Metal Complexes Incorporating Schiff Bases. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences* **2015**, *4*, 119-133.
22. Cozzi, P. G., Metal-Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects. *Chem Soc Rev* **2004**, *33*, 410-421.
23. Garnovskii, A. D.; Nivorozhkin, A. L.; Minkin, V. I., Ligand Environment and the Structure of Schiff-Base Adducts and Tetracoordinated Metal-Chelates. *Coordin Chem Rev* **1993**, *126*, 1-69.
24. Ferrari, M. B.; Capacchi, S.; Pelosi, G.; Reffo, G.; Tarasconi, P.; Albertini, R.; Pinelli, S.; Lunghi, P., Synthesis, Structural Characterization and Biological Activity of Helicin Thiosemicarbazone Monohydrate and a Copper(II) Complex of Salicylaldehyde Thiosemicarbazone. *Inorg Chim Acta* **1999**, *286*, 134-141.
25. Canpolat, E.; Kaya, M., Studies on Mononuclear Chelates Derived from Substituted Schiff-Base Ligands (Part 2): Synthesis and Characterization of a New 5-Bromosalicylidene-P-Aminoacetophenoneoxime and Its Complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *J Coord Chem* **2004**, *57*, 1217-1223.
26. Yildiz, M.; Dulger, B.; Koyuncu, S. Y.; Yapici, B. M., Synthesis and Antimicrobial Activity of Bis(Imido) Schiff Bases Derived from Thiosemicarbazide with Some 2-Hydroxyaldehydes and Metal Complexes. *J Indian Chem Soc* **2004**, *81*, 7-12.
27. Jia, Y. J.; Gou, F. L.; Fang, R.; Jing, H. W.; Zhu, Z. P., Salen-Bridged D-Pi-a Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chinese J Chem* **2014**, *32*, 513-520.
28. Wang, W. Y.; Li, R. F.; Hua, X.; Zhang, R., Methanol Electrooxidation on Glassy Carbon Electrode Modified with Bimetallic Ni(II)Co(II)Salen Complexes Encapsulated in Mesoporous Zeolite A. *Electrochim Acta* **2015**, *163*, 48-56.
29. Zhang, Y. K.; Li, J. L.; Wang, X. D.; Ye, F.; Yang, J., Electrochemical Deposition of Poly[N,N'-Ethylene-Bis(Salicylideneiminato)-Nickel(II)] Nanobelts as Electrode Materials for Supercapacitors. *J Appl Polym Sci* **2014**, *131*.
30. Taha, Z. A.; Ajlouni, A. M.; Al Momani, W., Structural, Luminescence and Biological Studies of Trivalent Lanthanide Complexes with N,N'-Bis(2-Hydroxynaphthylmethylidene)-1,3-Propanediamine Schiff Base Ligand. *J Lumin* **2012**, *132*, 2832-2841.
31. Atakol, O.; Nazir, H.; Arici, C.; Durmus, S.; Svoboda, I.; Fuess, H., Some New Ni-Zn Heterodinuclear Complexes: Square-Pyramidal Nickel(II) Coordination. *Inorg Chim Acta* **2003**, *342*, 295-300.
32. Kurtaran, R.; Yildirim, L. T.; Azaz, A. D.; Namli, H.; Atakol, O., Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Biological Activity of a Novel Heterotetranuclear Complex: [NiPb(Scn)(2)(Dmf)(H2o)](2), Bis- {[Mu-N,N'-Bis(Salicylidene)-1,3-Propanediaminato-Aqua-Nickel(II)](Thiocyanato)(Mu-Thiocyanato)(Mu-N,N'-Dimethylformamide)Lead(II)}. *J Inorg Biochem* **2005**, *99*, 1937-1944.
33. Kormali, E.; Kilic, E., N,N'-Disalicylidene-1,3-Diaminopropane as a Selective Chelating Titrant for Copper(II). *Talanta* **2002**, *58*, 793-802.
34. Ardasheva, L. P.; Vovk, G. V.; Pchelova, L. G.; Shagisultanova, G. A., Anodic Electrochemical Polymerization of Complexes [Ni(Salpn-1,3)] and [Cu(Salpn-1,3)]. *Russ J Appl Chem+* **2004**, *77*, 1962-1966.

35. Linstead, R. P., 212. Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Colouring Matters. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1934**, 1016-1017.
36. Braun, A.; Tcherniac, J., The Products of the Action of Acet-Anhydride on Phthalamide. *Ber Dtsch Chem Ges* **1907**, *40*, 2709-2714.
37. Nemykin, V. N.; Lukyanets, E. A., Synthesis of Substituted Phthalocyanines. *Arkivoc* **2010**, 136-208.
38. Chen, X. C.; Thomas, J.; Gangopadhyay, P.; Norwood, R. A.; Peyghambarian, N.; McGrath, D. V., Modification of Symmetrically Substituted Phthalocyanines Using Click Chemistry: Phthalocyanine Nanostructures by Nanoimprint Lithography. *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 13840-13843.
39. Gao, Y. N.; Chen, Y. L.; Li, R. J.; Bian, Y. Z.; Li, X. Y.; Jiang, J. Z., Nonperipherally Octa(Butyloxy)-Substituted Phthalocyanine Derivatives with Good Crystallinity: Effects of Metal-Ligand Coordination on the Molecular Structure, Internal Structure, and Dimensions of Self-Assembled Nanostructures. *Chem-Eur J* **2009**, *15*, 13241-13252.
40. Sastre, A.; delRey, B.; Torres, T., Synthesis of Novel Unsymmetrically Substituted Push-Pull Phthalocyanines. *J Org Chem* **1996**, *61*, 8591-8597.
41. Sorokin, A. B., Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis. *Chem Rev* **2013**, *113*, 8152-8191.
42. Saini, R.; Mahajan, A.; Bedi, R. K.; Aswal, D. K.; Debnath, K., Solution Processed Films and Nanobelts of Substituted Zinc Phthalocyanine as Room Temperature Ppb Level Cl-2 Sensors. *Sensor Actuat B-Chem* **2014**, *198*, 164-172.
43. Rodriguez-Mendez, M. L.; Parra, V.; Apetrei, C.; Villanueva, S.; Gay, M.; Prieto, N.; Martinez, J.; de Saja, J. A., Electronic Tongue Based on Voltammetric Electrodes Modified with Materials Showing Complementary Electroactive Properties. Applications. *Microchim Acta* **2008**, *163*, 23-31.
44. Cai, X.; Zhang, Y. X.; Qi, D. D.; Jiang, J. Z., Density Functional Theory Study on the Semiconducting Properties of Metal Phthalocyanine Compounds: Effect of Axially Coordinated Ligand. *J Phys Chem A* **2009**, *113*, 2500-2506.
45. Santos, L. F.; Faria, R. M.; Del Cano, T.; de Saja, J. A.; Constantino, C. J. L.; Amorim, C. A.; Mergulhao, S., Observation of Persistent Photoconductivity in Vanadyl Phthalocyanine. *J Phys D Appl Phys* **2008**, *41*.
46. Ke, M. R.; Huang, J. D.; Weng, S. M., Comparison between Non-Peripherally and Peripherally Tetra-Substituted Zinc (II) Phthalocyanines as Photosensitizers: Synthesis, Spectroscopic, Photochemical and Photobiological Properties. *J Photoch Photobio A* **2009**, *201*, 23-31.
47. Volpati, D.; Alessio, P.; Zanfolim, A. A.; Storti, F. C.; Job, A. E.; Ferreira, M.; Riul, A.; Oliveira, O. N.; Constantino, C. J. L., Exploiting Distinct Molecular Architectures of Ultrathin Films Made with Iron Phthalocyanine for Sensing. *J Phys Chem B* **2008**, *112*, 15275-15282.
48. Zucolotto, V.; Ferreira, M.; Cordeiro, M. R.; Constantino, C. J. L.; Moreira, W. C.; Oliveira, O. N., Electroactive Layer-by-Layer Films of Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine. *Synthetic Met* **2003**, *137*, 945-946.
49. Gaffo, L.; Constantino, C. J. L.; Moreira, W. C.; Aroca, R. F.; Oliveira, O. N., Atomic Force Microscopy and Micro-Raman Imaging of Mixed Langmuir-Blodgett Films of Ytterbium Bisphthalocyanine and Stearic Acid. *Langmuir* **2002**, *18*, 3561-3566.
50. Tanaka, A. A.; Fierro, C.; Scherson, D.; Yeager, E. B., Electrocatalytic Aspects of Iron Phthalocyanine and Its Mu-Oxo Derivatives Dispersed on High Surface-Area Carbon. *J Phys Chem-Us* **1987**, *91*, 3799-3807.

51. Kozawa, A.; Zilionis, V. E.; Brodd, R. J., Oxygen and Hydrogen Peroxide Reduction at a Ferric Phthalocyanine-Catalyzed Graphite Electrode. *J Electrochem Soc* **1970**, *117*, 1470-&.
52. Coates, M.; Nyokong, T., Characterization of Glassy Carbon Electrodes Modified with Carbon Nanotubes and Iron Phthalocyanine through Grafting and Click Chemistry. *Electrochim Acta* **2013**, *91*, 158-165.
53. Metz, J.; Schneider, O.; Hanack, M., Synthesis and Properties of Substituted (Phthalocyaninato)Iron and (Phthalocyaninato)Cobalt Compounds and Their Pyridine Adducts. *Inorg Chem* **1984**, *23*, 1065-1071.
54. Stymne, B.; Sauvage, F. X.; Wettermark, G., A Spectroscopic Study of Complexation of Phthalocyanines with Pyridine. *Spectrochim Acta A* **1980**, *36*, 397-402.
55. Zucolotto, V.; Ferreira, M.; Cordeiro, M. R.; Constantino, C. J. L.; Balogh, D. T.; Zanatta, A. R.; Moreira, W. C.; Oliveira, O. N., Unusual Interactions Binding Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine and Poly(Allylamine Hydrochloride) in Layer-by-Layer Films. *J Phys Chem B* **2003**, *107*, 3733-3737.
56. Alessio, P.; Rodriguez-Mendez, M. L.; Saez, J. A. D.; Constantino, C. J. L., Iron Phthalocyanine in Non-Aqueous Medium Forming Layer-by-Layer Films: Growth Mechanism, Molecular Architecture and Applications. *Phys Chem Chem Phys* **2010**, *12*, 3972-3983.
57. Alessio, P.; Pavinatto, F. J.; Oliveira, O. N.; Saez, J. A. D.; Constantino, C. J. L.; Rodriguez-Mendez, M. L., Detection of Catechol Using Mixed Langmuir-Blodgett Films of a Phospholipid and Phthalocyanines as Voltammetric Sensors. *Analyst* **2010**, *135*, 2591-2599.
58. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; Medhi, O. K., *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed.; Pearson Education: Delhi, India, 2006, p xviii, 808 p.
59. Zilbermann, I.; Maimon, E.; Cohen, H.; Meyerstein, D., Redox Chemistry of Nickel Complexes in Aqueous Solutions. *Chem Rev* **2005**, *105*, 2609-2626.
60. Tasker, S. Z.; Standley, E. A.; Jamison, T. F., Recent Advances in Nickel Catalysis. *Nature* **2014**, *509*, 299-309.
61. Shaw, W. J.; Helm, M. L.; DuBois, D. L., A Modular, Energy-Based Approach to the Development of Nickel Containing Molecular Electrocatalysts for Hydrogen Production and Oxidation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2013**, *1827*, 1123-1139.
62. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; Grassi, M. T., *Fundamentos De Química Analítica*; Pioneira Thomson Learning, 2006.
63. Kadish, K. M.; Bottomley, L. A.; Cheng, J. S., Electrochemical Characterization of Iron(II) and Iron(I) Phthalocyanine-Amine Derivatives. *J Am Chem Soc* **1978**, *100*, 2731-2737.
64. Westerink, B. H. C.; Timmerman, W., Do Neurotransmitters Sampled by Brain Microdialysis Reflect Functional Release? *Anal Chim Acta* **1999**, *379*, 263-274.
65. Nalewajko, E.; Wiszowata, A.; Kojlo, A., Determination of Catecholamines by Flow-Injection Analysis and High-Performance Liquid Chromatography with Chemiluminescence Detection. *J Pharmaceut Biomed* **2007**, *43*, 1673-1681.
66. Fernandez-Espejo, E.; Armengol, J. A.; Flores, J. A.; Galan-Rodriguez, B.; Ramiro, S., Cells of the Sympathoadrenal Lineage: Biological Properties as Donor Tissue for Cell-Replacement Therapies for Parkinson's Disease. *Brain Res Rev* **2005**, *49*, 343-354.
67. Yao, H.; Fukiyama, K.; Takada, Y.; Fujishima, M.; Omae, T., Neurogenic Hypertension in the Guillain-Barre-Syndrome. *Jpn Heart J* **1985**, *26*, 593-596.
68. Gerlo, E. A. M.; Sevens, C., Urinary and Plasma-Catecholamines and Urinary Catecholamine Metabolites in Pheochromocytoma - Diagnostic-Value in 19 Cases. *Clin Chem* **1994**, *40*, 250-256.

69. Rosano, T. G.; Swift, T. A.; Hayes, L. W., Advances in Catecholamine and Metabolite Measurements for Diagnosis of Pheochromocytoma. *Clin Chem* **1991**, *37*, 1854-1867.
70. Wightman, R. M.; May, L. J.; Michael, A. C., Detection of Dopamine Dynamics in the Brain. *Anal Chem* **1988**, *60*, A769-&.
71. Damier, P.; Hirsch, E. C.; Agid, Y.; Graybiel, A. M., The Substantia Nigra of the Human Brain - II. Patterns of Loss of Dopamine-Containing Neurons in Parkinson's Disease. *Brain* **1999**, *122*, 1437-1448.
72. Mathiyarasu, J.; Senthilkumar, S.; Phani, K. L. N.; Yegnaraman, V., Selective Detection of Dopamine Using a Functionalised Polyaniline Composite Electrode. *J Appl Electrochem* **2005**, *35*, 513-519.
73. Heinz, A.; Przuntek, H.; Winterer, G.; Pietzcker, A., Clinical Course of Dopamine-Induced Psychoses under Continuous Dopaminergic Therapy and the Implications for the Dopamine Hypothesis of Schizophrenia. *Nervenarzt* **1995**, *66*, 662-669.
74. Newcomb, M.; Chandrasena, R. E. P., Highly Reactive Electrophilic Oxidants in Cytochrome P450 Catalysis. *Biochem Bioph Res Co* **2005**, *338*, 394-403.
75. Mo, J. W.; Ogorevc, B., Simultaneous Measurement at Dopamine and Ascorbate at Their Physiological Levels Using Voltammetric Microprobe Based on Overoxidized Poly(1,2-Phenylenediamine)-Coated Carbon Fiber. *Anal Chem* **2001**, *73*, 1196-1202.
76. Glod, B. K.; Stanczak, K. I.; Wozniak, A.; Pakszys, W., Determination of Catecholamines and the Total Antioxidant Potential of Blood Plasma by Use of an Improved Rphplc-Ed Assay. *Acta Chromatogr* **2004**, *14*, 142-148.
77. Cui, H. F.; Ye, J. S.; Chen, Y.; Chong, S. C.; Sheu, F. S., Microelectrode Array Biochip: Tool for in Vitro Drug Screening Based on the Detection of a Drug Effect on Dopamine Release from Pc12 Cells. *Anal Chem* **2006**, *78*, 6347-6355.
78. Parsons, L. H.; Kerr, T. M.; Weiss, F., Simple Microbore High-Performance Liquid Chromatographic Method for the Determination of Dopamine and Cocaine from a Single in Vivo Brain Microdialysis Sample. *J Chromatogr B* **1998**, *709*, 35-45.
79. Monsaingeon, M.; Perel, Y.; Simonnet, G.; Corcuff, J. B., Comparative Values of Catecholamines and Metabolites for the Diagnosis of Neuroblastoma. *Eur J Pediatr* **2003**, *162*, 397-402.
80. Neubecker, T. A.; Coombs, M. A.; Quijano, M.; O'Neill, T. P.; Cruze, C. A.; Dobson, R. L. M., Rapid and Selective Method for Norepinephrine in Rat Urine Using Reversed-Phase Ion-Pair High-Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. *J Chromatogr B* **1998**, *718*, 225-233.
81. Goridis, C.; Rohrer, H., Specification of Catecholaminergic and Serotonergic Neurons. *Nat Rev Neurosci* **2002**, *3*, 531-541.
82. Wang, H. Y.; Sun, Y.; Tang, B., Study on Fluorescence Property of Dopamine and Determination of Dopamine by Fluorimetry. *Talanta* **2002**, *57*, 899-907.
83. Hard, D. L.; Bhatnagar, R. K.; Molina, J. R.; Anderson, L. L., Secretion of Dopamine and Norepinephrine in Hypophyseal Portal Blood and Prolactin in Peripheral Blood of Holstein Cattle. *Domest Anim Endocrin* **2001**, *20*, 89-100.
84. Cannazza, G.; Di Stefano, A.; Mosciatti, B.; Braghiroli, D.; Baraldi, M.; Pinnen, F.; Sozio, P.; Benatti, C.; Parenti, C., Detection of Levodopa, Dopamine and Its Metabolites in Rat Striatum Dialysates Following Peripheral Administration of L-Dopa Prodrugs by Mean of Hplc-Ec. *J Pharmaceut Biomed* **2005**, *36*, 1079-1084.
85. Vanderhoorn, F. A. J.; Boomsma, F.; Tveld, A. J. M. I.; Schalekamp, M. A. D. H., Improved Measurement of Urinary Catecholamines by Liquid-Liquid-Extraction, Derivatization and High-Performance Liquid-Chromatography with Fluorometric Detection. *J Chromatogr-Biomed* **1991**, *563*, 348-355.

86. Siren, H.; Karjalainen, U., Study of Catecholamines in Patient Urine Samples by Capillary Electrophoresis. *J Chromatogr A* **1999**, *853*, 527-533.
87. Zhu, R. H.; Kok, W. T., Determination of Catecholamines and Related Compounds by Capillary Electrophoresis with Postcolumn Terbium Complexation and Sensitized Luminescence Detection. *Anal Chem* **1997**, *69*, 4010-4016.
88. Atta, N. F.; Galal, A.; Karagozler, A. E.; Russell, G. C.; Zimmer, H.; Mark, H. B., Electrochemistry and Detection of Some Organic and Biological Molecules at Conducting Poly(3-Methylthiophene) Electrodes. *Biosens Bioelectron* **1991**, *6*, 333-341.
89. Ali, S. R.; Parajuli, R. R.; Balogun, Y.; Ma, Y. F.; He, H. X., A Nonoxidative Electrochemical Sensor Based on a Self-Doped Polyaniline/Carbon Nanotube Composite for Sensitive and Selective Detection of the Neurotransmitter Dopamine: A Review. *Sensors-Basel* **2008**, *8*, 8423-8452.
90. Yu, Z. W.; He, M. H.; Sun, P.; Zhang, W.; Chang, L., Crystal Structure of Trinuclear Nickel(II) Complex with Schiff Base Ligand of N,N'-Bis(Salicylidene)-1,3-Diiminopropane. *J Chem Crystallogr* **2009**, *39*, 885-889.
91. Martin, C. S.; Gouveia-Caridade, C.; Crespilho, F. N.; Constantino, C. J. L.; Brett, C. M. A., Nickel-N,N'-Bis(Salicylidene)-1,3-Propanediamine (Ni-Salpn) Film-Modified Electrodes. Influence of Electrodeposition Conditions and of Electrode Material on Electrochemical Behaviour in Aqueous Solution. *Electrochim Acta* **2015**, *178*, 80-91.
92. Dadamos, T. R. L.; Teixeira, M. F. S., Electrochemical Sensor for Sulfite Determination Based on a Nanostructured Copper-Salen Film Modified Electrode. *Electrochim Acta* **2009**, *54*, 4552-4558.
93. Ainsworth, E. A.; Gillespie, K. M., Estimation of Total Phenolic Content and Other Oxidation Substrates in Plant Tissues Using Folin-Ciocalteu Reagent. *Nat. Protocols* **2007**, *2*, 875-877.
94. Maximino, M. D.; Martin, C. S.; Paulovich, F. V.; Alessio, P., Layer-by-Layer Thin Film of Iron Phthalocyanine as a Simple and Fast Sensor for Polyphenol Determination in Tea Samples. *Journal of Food Science* **2016**, *81*, C2344-C2351.
95. Sammon, J. W., A Nonlinear Mapping for Data Structure Analysis. *IEEE Transactions on Computers* **1969**, *C-18*, 401-409.
96. Jiao, T. F.; Li, X. H.; Zhang, Q. R.; Duan, P. F.; Zhang, L.; Liu, M. H.; Luo, X. Z.; Li, Q. R.; Gao, F. M., Interfacial Assembly of a Series of Trigonal Schiff Base Amphiphiles in Organized Molecular Films. *Colloid Surface A* **2012**, *407*, 108-115.
97. Jiao, T. F.; Xing, R. R.; Zhang, Q. R.; Lv, Y. P.; Zhou, J. X.; Gao, F. M., Self-Assembly, Interfacial Nanostructure, and Supramolecular Chirality of the Langmuir-Blodgett Films of Some Schiff Base Derivatives without Alkyl Chain. *J Nanomater* **2013**.
98. Ferreira, M.; Caetano, W.; Itri, R.; Tabak, M.; Oliveira, O. N., Characterization Techniques to Investigate Molecular-Level Interactions in Langmuir and Langmuir-Blodgett. *Quim Nova* **2005**, *28*, 502-510.
99. Jiao, T. F.; Liu, M. H., Supramolecular Assemblies and Molecular Recognition of Amphiphilic Schiff Bases with Barbituric Acid in Organized Molecular Films. *J Phys Chem B* **2005**, *109*, 2532-2539.
100. Hemakanthi, G.; Dhathathreyan, A., Synthesis of Nickel Sulfide Using Langmuir-Blodgett Films of Nickel Complex of 2-Hydroxy-5-Nitro-N-Benzylidene Hexadecylamine Monolayers at Air/Water Interface. *Chem Phys Lett* **2001**, *334*, 245-249.
101. Jiao, T.; Liu, M., Substitution Controlled Molecular Orientation and Nanostructure in the Langmuir-Blodgett Films of a Series of Amphiphilic Naphthylidene-Containing Schiff Base Derivatives. *J Colloid Interf Sci* **2006**, *299*, 815-822.

102. Jiao, T. F.; Liu, M. H., Supramolecular Assemblies of a New Series of Gemini-Type Schiff Base Amphiphiles at the Air/Water Interface: In Situ Coordination, Interfacial Nanoarchitectures, and Spacer Effect. *Langmuir* **2006**, *22*, 5005-5012.
103. Guo, P. Z.; Liu, M. H., In Situ Coordination and Supramolecular Chirality of Some Achiral Benzothiazole-Derived Schiff Bases Fabricated at Air/Water Interface. *Chem Lett* **2012**, *41*, 1199-1200.
104. Goldsby, K. A.; Blaho, J. K.; Hoferkamp, L. A., Oxidation of Nickel(II) Bis(Salicylaldimine) Complexes - Solvent Control of the Ultimate Redox Site. *Polyhedron* **1989**, *8*, 113-115.
105. Alessio, P.; Constantino, C. J. L.; Aroca, R. F.; Oliveira, O. N., Surface-Enhanced Raman Scattering: Metal Nanostructures Coated with Langmuir-Blodgett Films. *J Chil Chem Soc* **2010**, *55*, 469-478.
106. VilasBoas, M.; Freire, C.; deCastro, B.; Christensen, P. A.; Hillman, A. R., New Insights into the Structure and Properties of Electroactive Polymer Films Derived from [Ni(Salen)]. *Inorg Chem* **1997**, *36*, 4919-4929.
107. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2001, p xxi, 833 p.
108. Borisov, A. N.; Shchukarev, A. V.; Shagisultanova, G. A., A New Conducting Polymer Based on the Complex of Cu(II) with N,N'-Bis(3-Methoxysalicylidene)-1,3-Propylenediamine. *Russ J Appl Chem+* **2009**, *82*, 1242-1250.
109. Vasil'eva, S. V.; Chepurnaya, I. A.; Logvinov, S. A.; Gaman'kov, P. V.; Timonov, A. M., Redox Processes in the Films of Palladium and Nickel Polymer Complexes with Schiff Bases. *Russ J Electrochem+* **2003**, *39*, 310-313.
110. Shagisultanova, G. A.; Orlova, I. A.; Borisov, A. N., Synthesis and Properties of Photoactive and Electroactive Polymers Based on Transition Metal Complexes. *J Photoch Photobio A* **1997**, *103*, 249-255.
111. Vilas-Boas, M.; Freire, C.; de Castro, B.; Christensen, P. A.; Hillman, A. R., Spectroelectrochemical Characterisation of Poly[Ni(Saltme)]-Modified Electrodes. *Chem-Eur J* **2001**, *7*, 139-150.
112. Lin-Vien, D., *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*; Academic Press: Boston, 1991, p xvi, 503 p.
113. Donald L. Pavia; George S. Kriz; Gary M. Lampman; Vyvyan, J. R., *Introdução À Espectroscopia*, 4 ed., 2010.
114. Novoa, N.; Soto, J. P.; Henriquez, R.; Manzur, C.; Carrillo, D.; Hamon, J. R., A Facile Access to New Polymethylmethacrylate-Anchored Ferrocene Substituted Nickel(II) Unsymmetrical Schiff Base Complexes: Synthesis and Characterization. *J Inorg Organomet P* **2013**, *23*, 1247-1254.
115. Barwiolek, M.; Szlyk, E.; Surdykowski, A.; Wojtczak, A., New Nickel(II) and Copper(II) Complexes with Unsymmetrical Schiff Bases Derived from (1r,2r)-Cyclohexanediamine and the Application of Cu(II) Complexes for Hybrid Thin Layers Deposition. *Dalton T* **2013**, *42*, 11476-11487.
116. Casalbore-Miceli, G.; Beggiato, C.; Camaioni, N.; Fichera, A. M., Influence of Water and Electrolyte Included in the Polymer on the Rectifying Properties of the Junction N-Doped Silicon/Poly(4,4'-Dipentoxo-2,2'-Bithiophene). *Synthetic Met* **1998**, *94*, 179-183.
117. Ourari, A.; Aggoun, D., Synthesis and Spectral Analysis of N-Substituted Pyrrole Salicylaldehyde Derivatives-Electropolymerization of a New Nickel(II)-Schiff Base Complex Derived from 6-[3'-N-Pyrrolpropoxy]-2-Hydroxyacetophenone and 1,2-Diaminoethane. *J Iran Chem Soc* **2015**, *12*, 1893-1904.
118. Debe, M. K., *Optical Probes of Organic Thin Films: Photons-in, Photons-Out*; Pergamon Press, 1987.

119. Pahontu, E.; Ilies, D. C.; Shova, S.; Paraschivescu, C.; Badea, M.; Gulea, A.; Rosu, T., Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Antimicrobial Activity of Copper(II) Complexes with the Schiff Base Derived from 2-Hydroxy-4-Methoxybenzaldehyde. *Molecules* **2015**, *20*, 5771-5792.
120. Vilas-Boas, M.; Freire, C.; de Castro, B.; Hillman, A. R., Electrochemical Characterization of a Novel Salen-Type Modified Electrode. *J Phys Chem B* **1998**, *102*, 8533-8540.
121. Akinbulu, I. A.; Nyokong, T., Fabrication and Characterization of Single Walled Carbon Nanotubes-Iron Phthalocyanine Nano-Composite: Surface Properties and Electron Transport Dynamics of Its Self Assembled Monolayer Film. *New J Chem* **2010**, *34*, 2875-2886.
122. Adebayo, A. I.; Nyokong, T., Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Properties of Manganese, Nickel and Iron Octakis-(2-Diethylaminoethanethiol)-Phthalocyanine. *Polyhedron* **2009**, *28*, 2831-2838.
123. Agboola, B.; Ozoemena, K. I.; Nyokong, T., Synthesis and Electrochemical Characterisation of Benzylmercapto and Dodecylmercapto Tetra Substituted Cobalt, Iron, and Zinc Phthalocyanines Complexes. *Electrochim Acta* **2006**, *51*, 4379-4387.
124. Obirai, J.; Rodrigues, N. P.; Bedioui, F.; Nyokong, T., Synthesis, Spectral and Electrochemical Properties of a New Family of Pyrrole Substituted Cobalt, Iron, Manganese, Nickel and Zinc Phthalocyanine Complexes. *J Porphyr Phthalocya* **2003**, *7*, 508-520.
125. Armijo, F.; Goya, M. C.; Reina, M.; Canales, M. J.; Arevalo, M. C.; Aguirre, M. J., Electrocatalytic Oxidation of Nitrite to Nitrate Mediated by Fe(II) Poly-3-Aminophenyl Porphyrin Grown on Five Different Electrode Surfaces. *J Mol Catal a-Chem* **2007**, *268*, 148-154.
126. Arici, M.; Arican, D.; Ugur, A. L.; Erdogmus, A.; Koca, A., Electrochemical and Spectroelectrochemical Characterization of Newly Synthesized Manganese, Cobalt, Iron and Copper Phthalocyanines. *Electrochim Acta* **2013**, *87*, 554-566.
127. Shao, J. G.; Richards, K.; Rawlins, D.; Han, B. C.; Hansen, C. A., Synthesis, Electrochemistry, Spectroelectrochemistry and Catalytic Properties in Ddt Reductive Dechlorination of Iron(II) Phthalocyanine, 2,3- and 3,4-Tetrapyrrolineporphyrine Complexes. *J Porphyr Phthalocya* **2013**, *17*, 317-330.
128. Battisti, D.; Aroca, R., Reversible Adsorption on a Single Langmuir-Blodgett Monolayer. *J Am Chem Soc* **1992**, *114*, 1201-1204.
129. Camp, P. J.; Jones, A. C.; Neely, R. K.; Speirs, N. M., Aggregation of Copper(II) Tetrasulfonated Phthalocyanine in Aqueous Salt Solutions. *J Phys Chem A* **2002**, *106*, 10725-10732.
130. Vlaskin, V. I.; Dimitriev, O. P.; Kazantseva, Z. I.; Nabok, A. V., Association of Some Phthalocyanines: From Solutions to Thin Films. *Thin Solid Films* **1996**, *286*, 40-44.
131. Pauporte, T.; Bedioui, F.; Lincot, D., Nanostructured Zinc Oxide-Chromophore Hybrid Films with Multicolored Electrochromic Properties. *J Mater Chem* **2005**, *15*, 1552-1559.
132. Rodriguez-Mendez, M. L.; Gorbunova, Y.; de Saja, J. A., Spectroscopic Properties of Langmuir-Blodgett Films of Lanthanide Bis(Phthalocyanine)S Exposed to Volatile Organic Compounds. Sensing Applications. *Langmuir* **2002**, *18*, 9560-9565.
133. Gutierrez, N.; Rodriguez-Mendez, M. L.; de Saja, J. A., Array of Sensors Based on Lanthanide Bisphthalocyanine Langmuir-Blodgett Films for the Detection of Olive Oil Aroma. *Sensor Actuat B-Chem* **2001**, *77*, 437-442.
134. Aroca, R.; Bolourchi, H.; Battisti, D.; Najafi, K., Gas-Adsorption and Electrical-Properties of 2 Langmuir-Blodgett Layers of Cerium Bisphthalocyanine. *Langmuir* **1993**, *9*, 3138-3141.

135. Simicglavaski, B.; Zecevic, S.; Yeager, E., Spectroscopic and Electrochemical Studies of Transition-Metal Tetrasulfonated Phthalocyanines .3. Raman-Scattering from Electrochemically Adsorbed Tetrasulfonated Phthalocyanines on Silver Electrodes. *J Am Chem Soc* **1985**, *107*, 5625-5635.
136. Spiro, T. G.; Streckas, T. C., Resonance Raman-Spectra of Heme Proteins - Effects of Oxidation and Spin State. *J Am Chem Soc* **1974**, *96*, 338-345.
137. Corio, P.; Rubim, J. C.; Aroca, R., Contribution of the Herzberg-Teller Mechanism to the Surface-Enhanced Raman Scattering of Iron Phthalocyanine Adsorbed on a Silver Electrode. *Langmuir* **1998**, *14*, 4162-4168.
138. Fuqua, P. D.; Dunn, B.; Zink, J. I., Optical Properties and Dimer Formation in Copper Phthalocyanine-Doped Sol-Gel Matrices. *J Sol-Gel Sci Techn* **1998**, *11*, 241-250.
139. Bertocello, P.; Peruffo, M., An Investigation on the Self-Aggregation Properties of Sulfonated Copper(Ii) Phthalocyanine (Cutspc) Thin Films. *Colloid Surface A* **2008**, *321*, 106-112.
140. Alessio, P., et al., Molecular Architecture and Electrical Properties in Evaporated Films of Cobalt Phthalocyanine. *J Nanosci Nanotechno* **2012**, *12*, 7010-7020.
141. Rubira, R. J. G.; Aoki, P. H. B.; Constantino, C. J. L.; Alessio, P., Supramolecular Architectures of Iron Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films: The Role Played by the Solution Solvents. *Applied Surface Science* **2017**, *416*, 482-491.
142. Kment, S.; Kluson, P.; Drobek, M.; Kuzel, R.; Gregora, I.; Kohout, M.; Hubicka, Z., Preparation of Thin Phthalocyanine Layers and Their Structural and Absorption Properties. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 5274-5279.
143. Enokida, T.; Hirohashi, R., Cobalt Phthalocyanine Crystal Synthesized at Low-Temperature. *Chem Mater* **1991**, *3*, 918-921.
144. Soliman, H. S.; El-Barry, A. M. A.; Khosifan, N. M.; El Nahass, M. M., Structural and Electrical Properties of Thermally Evaporated Cobalt Phthalocyanine (Copc) Thin Films. *Eur Phys J-Appl Phys* **2007**, *37*, 1-9.
145. Hassan, A. K.; Gould, R. D., Structural Studies of Thermally Evaporated Thin-Films of Copper Phthalocyanine. *Phys Status Solidi A* **1992**, *132*, 91-101.
146. Soliman, H. S.; El Nahass, M. M.; Farid, A. M.; Farag, A. A. M.; El Shazly, A. A., Structural and Transport Properties of Evaporated Iron Phthalocyanine (Fepc) Thin Films. *Eur Phys J-Appl Phys* **2003**, *21*, 187-193.
147. Gordan, O. D.; Friedrich, M.; Zahn, D. R. T., The Anisotropic Dielectric Function for Copper Phthalocyanine Thin Films. *Org Electron* **2004**, *5*, 291-297.
148. El-Nahass, M. M.; Zeyada, H. M.; Aziz, M. S.; El-Ghamaz, N. A., Structural and Optical Properties of Thermally Evaporated Zinc Phthalocyanine Thin Films. *Opt Mater* **2004**, *27*, 491-498.
149. Louis, J. S.; Lehmann, D.; Friedrich, M.; Zahn, D. R. T., Study of Dependence of Molecular Orientation and Optical Properties of Zinc Phthalocyanine Grown under Two Different Pressure Conditions. *J Appl Phys* **2007**, *101*.
150. Martin, C. S.; Teixeira, M. F. S., Electrochemical Properties of Oxo-Manganese Complex Biomimicking Enzyme Active Sites and Its Electrocatalytic Application for Dopamine Determination. *Electrocatalysis-Us* **2013**, *4*, 92-100.
151. Xue, K. H.; Tao, F. F.; Xu, W.; Yin, S. Y.; Liu, J. M., Selective Determination of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid at the Carbon Atom Wire Modified Electrode. *J Electroanal Chem* **2005**, *578*, 323-329.
152. Cheng, H. M.; Qiu, H. X.; Zhu, Z. W.; Li, M. X.; Shi, Z. J., Investigation of the Electrochemical Behavior of Dopamine at Electrodes Modified with Ferrocene-Filled Double-Walled Carbon Nanotubes. *Electrochim Acta* **2012**, *63*, 83-88.

153. Tran, N. L.; Kummel, A. C., A Density Functional Theory Study on the Binding of No onto Fepc Films. *J Chem Phys* **2007**, *127*.
154. Martin, C. S.; Teixeira, M. F. S., Electrochemical Properties of Oxo-Manganese Complex Biomimicking Enzyme Active Sites and Its Electrocatalytic Application for Dopamine Determination. *Electrocatalysis-Us* **2013**, *4*, 92-100.
155. Xue, K.-H.; Tao, F.-F.; Xu, W.; Yin, S.-Y.; Liu, J.-M., Selective Determination of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid at the Carbon Atom Wire Modified Electrode. *J Electroanal Chem* **2005**, *578*, 323-329.
156. Zucolotto, V.; Ferreira, M.; Cordeiro, M. R.; Constantino, C. J. L.; Moreira, W. C.; Oliveira Jr, O. N., Nanoscale Processing of Polyaniline and Phthalocyanines for Sensing Applications. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, *113*, 809-815.
157. Cheng, H.; Qiu, H.; Zhu, Z.; Li, M.; Shi, Z., Investigation of the Electrochemical Behavior of Dopamine at Electrodes Modified with Ferrocene-Filled Double-Walled Carbon Nanotubes. *Electrochim Acta* **2012**, *63*, 83-88.
158. Shen, X.-M.; Dryhurst, G., Iron- and Manganese-Catalyzed Autoxidation of Dopamine in the Presence of L-Cysteine: Possible Insights into Iron- and Manganese-Mediated Dopaminergic Neurotoxicity. *Chemical Research in Toxicology* **1998**, *11*, 824-837.
159. M. La; C. D. Chen; H. Li; C. Y. Yang, Modulation of Iron Catalytic Activity to Dopamine Oxidation through Additional Iron Ligation. *International Journal of Electrochemical Science* **2014**, *9*, 6870-6879
160. Walczak, M. M.; Dryer, D. A.; Jacobson, D. D.; Foss, M. G.; Flynn, N. T., Ph Dependent Redox Couple: An Illustration of the Nernst Equation. *Journal of Chemical Education* **1997**, *74*, 1195.
161. Medintz, I. L.; Stewart, M. H.; Trammell, S. A.; Susumu, K.; Delehanty, J. B.; Mei, B. C.; Melinger, J. S.; Blanco-Canosa, J. B.; Dawson, P. E.; Mattoussi, H., Quantum-Dot/Dopamine Bioconjugates Function as Redox Coupled Assemblies for in Vitro and Intracellular Ph Sensing. *Nat Mater* **2010**, *9*, 676-684.
162. Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O., *Electrochemistry : Principles, Methods, and Applications*; Oxford University Press: Oxford ; New York, 1993, p xxviii, 427 p.
163. Chiku, M.; Horisawa, K.; Doi, N.; Yanagawa, H.; Einaga, Y., Electrochemical Detection of Tyrosine Derivatives and Protein Tyrosine Kinase Activity Using Boron-Doped Diamond Electrodes. *Biosensors and Bioelectronics* **2010**, *26*, 235-240.
164. Chen, J.; Liu, Y.; Zhao, G.-C., A Novel Photoelectrochemical Biosensor for Tyrosinase and Thrombin Detection. *Sensors-Basel* **2016**, *16*, 135.
165. Zucolotto, V.; Ferreira, M.; Cordeiro, M. R.; Constantino, C. J. L.; Balogh, D. T.; Zanatta, A. R.; Moreira, W. C.; Oliveira, O. N., Unusual Interactions Binding Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine and Poly(Allylamine Hydrochloride) in Layer-by-Layer Films. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3733-3737.
166. Uzun, D.; Balaban Gündüzalp, A.; Hasdemir, E., Selective Determination of Dopamine in the Presence of Uric Acid and Ascorbic Acid by N,N'-Bis(Indole-3-Carboxaldimine)-1,2-Diaminocyclohexane Thin Film Modified Glassy Carbon Electrode by Differential Pulse Voltammetry. *J Electroanal Chem* **2015**, *747*, 68-76.
167. Keeley, G. P.; McEvoy, N.; Nolan, H.; Kumar, S.; Rezvani, E.; Holzinger, M.; Cosnier, S.; Duesberg, G. S., Simultaneous Electrochemical Determination of Dopamine and Paracetamol Based on Thin Pyrolytic Carbon Films. *Analytical Methods* **2012**, *4*, 2048-2053.
168. Alessio, P.; Rodriguez-Mendez, M. L.; De Saja Saez, J. A.; Constantino, C. J. L., Iron Phthalocyanine in Non-Aqueous Medium Forming Layer-by-Layer Films: Growth Mechanism, Molecular Architecture and Applications. *Phys Chem Chem Phys* **2010**, *12*, 3972-3983.

169. Yang, Y. J.; Guo, L.; Zhang, W., The Electropolymerization of Ctab on Glassy Carbon Electrode for Simultaneous Determination of Dopamine, Uric Acid, Tryptophan and Theophylline. *J Electroanal Chem* **2016**, *768*, 102-109.
170. Yan, X.-X.; Pang, D.-W.; Lu, Z.-X.; Lü, J.-Q.; Tong, H., Electrochemical Behavior of L-Dopa at Single-Wall Carbon Nanotube-Modified Glassy Carbon Electrodes. *J Electroanal Chem* **2004**, *569*, 47-52.
171. Babaei, A.; Taheri, A. R.; Aminikhah, M., Nanomolar Simultaneous Determination of Levodopa and Serotonin in a Novel Carbon Ionic Liquid Electrode Modified with Co(OH)₂ Nanoparticles and Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Electrochim Acta* **2013**, *90*, 317-325.
172. Shahrokhian, S.; Asadian, E., Electrochemical Determination of L-Dopa in the Presence of Ascorbic Acid on the Surface of the Glassy Carbon Electrode Modified by a Bilayer of Multi-Walled Carbon Nanotube and Poly-Pyrrole Doped with Tiron. *J Electroanal Chem* **2009**, *636*, 40-46.
173. Teixeira, M. F. S.; Marcolino-Júnior, L. H.; Fatibello-Filho, O.; Dockal, E. R.; Bergamini, M. F., An Electrochemical Sensor for L-Dopa Based on Oxovanadium-Salen Thin Film Electrode Applied Flow Injection System. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, *122*, 549-555.
174. Narayana, P. V.; Reddy, T. M.; Gopal, P.; Reddaiah, K.; Raghu, P., Development of Electrochemical Sensor Based on Poly (Xylenol Orange) Film Towards the Determination of L-Dopa and Its Simultaneous Resolution in the Presence of Uric Acid: A Cyclic Voltammetric Study. *Research Journal of Chemical Sciences* **2014**, *4*, 37-43.
175. Wang, J.; Zhou, Y.; Liang, J.; He, P. G.; Fang, Y. Z., Determination of Levodopa and Benserazide Hydrochloride in Pharmaceutical Formulations by Cze with Amperometric Detection. *Chromatographia* **2005**, *61*, 265-270.
176. Pérez-Ortiz, M.; Bollo, S.; Zapata-Urzúa, C.; Yáñez, C.; Álvarez-Lueje, A., Voltammetric Study and Direct Analytical Determination of the Antiparkinson Drug Benserazide. *Analytical Letters* **2011**, *44*, 1683-1698.
177. Ensafi, A. A.; Arabzadeh, A.; Karimi-Maleh, H., Sequential Determination of Benserazide and Levodopa by Voltammetric Method Using Chloranil as a Mediator. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, *21*, 1572-1580.
178. Zapata-Urzúa, C.; Pérez-Ortiz, M.; Bravo, M.; Olivieri, A. C.; Álvarez-Lueje, A., Simultaneous Voltammetric Determination of Levodopa, Carbidopa and Benserazide in Pharmaceuticals Using Multivariate Calibration. *Talanta* **2010**, *82*, 962-968.
179. Maurya, M. R.; Titinchi, S. J. J.; Chand, S.; Mishra, I. M., Zeolite-Encapsulated Cr(III), Fe(III), Ni(II), Zn(II) and Bi(III) Salpn Complexes as Catalysts for the Decomposition of H₂O₂ and Oxidation of Phenol. *J Mol Catal a-Chem* **2002**, *180*, 201-209.
180. Aranha, P. E.; dos Santos, M. P.; Romera, S.; Dockal, E. R., Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Studies of Tetradentate Schiff Base Chromium(III) Complexes. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1373-1382.
181. Bosnich, B., An Interpretation of Circular Dichroism and Electronic Spectra of Salicylaldimine Complexes of Square-Coplanar Diamagnetic Nickel(II). *J Am Chem Soc* **1968**, *90*, 627-&.
182. Alan, I.; Kriza, A.; Olar, R.; Stanica, N.; Badea, M., Spectral, Magnetic and Thermal Characterisation of New Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes with Schiff Base 5-Bromo-N,N'-Bis-(Salicylidene)-O-Tolidine. *J Therm Anal Calorim* **2013**, *111*, 1163-1171.
183. Mukherjee, P.; Biswas, C.; Drew, M. G. B.; Ghosh, A., Structural Variations in Ni(II) Complexes of Salen Type Di-Schiff Base Ligands. *Polyhedron* **2007**, *26*, 3121-3128.
184. Felicio, R. C.; Cavalheiro, E. T. G.; Dockal, E. R., Preparation, Characterization and Thermogravimetric Studies of (N,N'-Cis-1,2-Cyclohexylene

- Bis(Salicylideneaminato)]Cobalt(Ii) and [N,N'-(+/-)-Trans-1,2-Cyclohexylene Bis(Salicylideneaminato)]Cobalt(Ii). *Polyhedron* **2001**, *20*, 261-268.
185. Chinaglia, D. L.; Constantino, C. J. L.; Aroca, R. F.; Oliveira, O. N., Surface Modifications on Teflon Fep and Mylar C Induced by a Low Energy Electron Beam: A Raman and Ftir Spectroscopic Study. *Mol Cryst Liq Cryst* **2002**, *374*, 577-582.
186. Abdallah, S. M.; Zayed, M. A.; Mohamed, G. G., Synthesis and Spectroscopic Characterization of New Tetradentate Schiff Base and Its Coordination Compounds of Noon Donor Atoms and Their Antibacterial and Antifungal Activity. *Arab J Chem* **2010**, *3*, 103-113.
187. Aurangzeb, N.; Hulme, C. E.; Mcauliffe, C. A.; Pritchard, R. G.; Watkinson, M.; Garcideibe, A.; Bermejo, M. R.; Sousa, A., The Crystal-Structure of [Mn(Salpn)(Acetate)]2(H2o)3 - the 1st Example of a Manganese(Iii) Schiff-Base Polymeric Complex Containing a Dimeric Repeat Unit [Salpn = N,N'-Bis(Salicylidene)-1,3-Diaminopropane]. *J Chem Soc Chem Comm* **1992**, 1524-1526.
188. Shamkhy, E. T.; Al-Karkhi, I. H. T., Synthesis, Characterization and Spectroscopic Studies of a Novel 2-[(E)-[(2,4-Dichlorophenyl)Imino]Methyl]Phenol Schiff Base and Its Metal Complexes. *E-J Chem* **2012**, *9*, 1543-1549.
189. Zhang, Y. K.; Li, J. L.; Gao, F.; Kang, F. Y.; Wang, X. D.; Ye, F.; Yang, J., Electropolymerization and Electrochemical Performance of Salen-Type Redox Polymer on Different Carbon Supports for Supercapacitors. *Electrochim Acta* **2012**, *76*, 1-7.
190. Sauerbrey, G., Verwendung Von Schwingquarzen Zur Wagung Dunner Schichten Und Zur Mikrowagung. *Z Phys* **1959**, *155*, 206-222.
191. Vilas-Boas, M.; Santos, I. C.; Henderson, M. J.; Freire, C.; Hillman, A. R.; Vieil, E., Electrochemical Behavior of a New Precursor for the Design of Poly[Ni(Salen)]-Based Modified Electrodes. *Langmuir* **2003**, *19*, 7460-7468.
192. Sizov, V. V.; Novozhilova, M. V.; Alekseeva, E. V.; Karushev, M. P.; Timonov, A. M.; Eliseeva, S. N.; Vanin, A. A.; Malev, V. V.; Levin, O. V., Redox Transformations in Electroactive Polymer Films Derived from Complexes of Nickel with Salen-Type Ligands: Computational, Eqcm, and Spectroelectrochemical Study. *J Solid State Electr* **2015**, *19*, 453-468.

Anexo I - Caracterização do Complexo Ni-Salpn

Caracterização óptica e estrutural

Após a síntese, espectros de absorção na região do UV-Vis (Figura A1) das soluções do ligante *Salpn* e do complexo Ni-*Salpn* dissolvidos em DCM, como também da solução aquosa do sal precursor ($\text{Ni}(\text{Ac})_2$), foram obtidos para comparação e confirmação da obtenção do complexo.

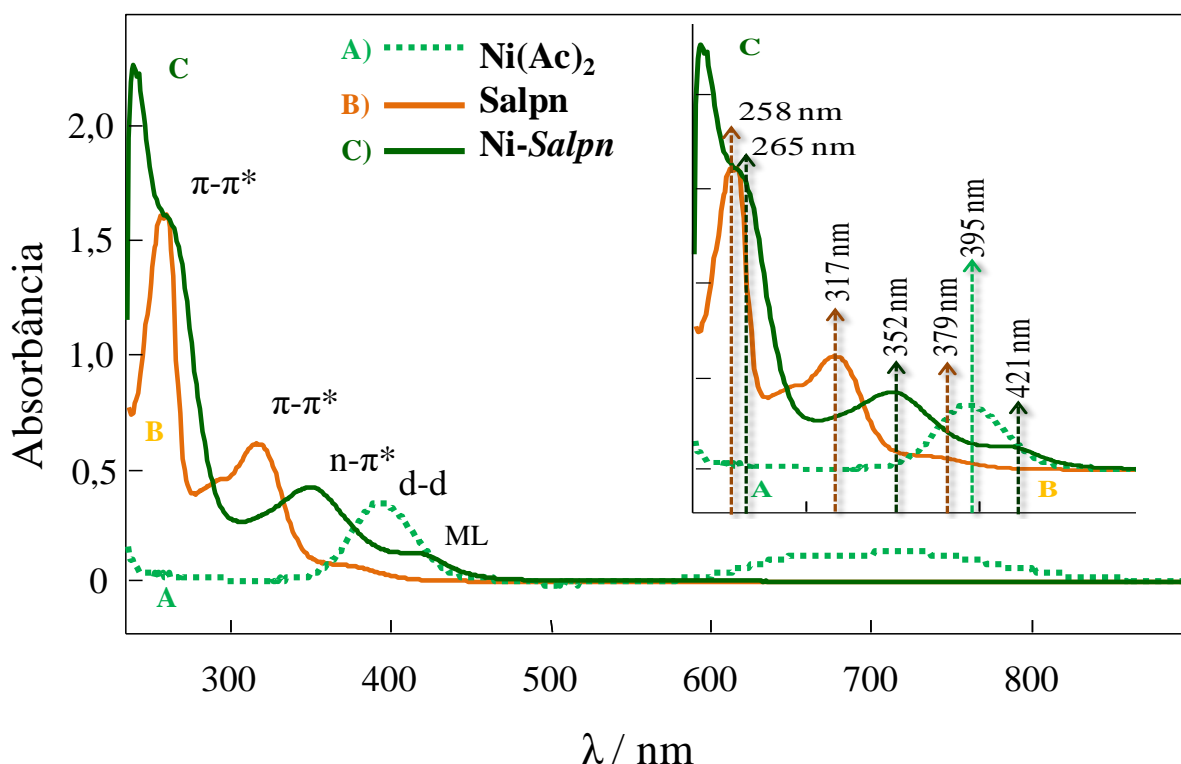


Figura A1: espectro de absorção no UV-vis para (A) 10^{-5} mol L^{-1} de $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ em solução aquosa (absorção ampliada em 5 x) e para (B) 10^{-4} mol L^{-1} do ligante *Salpn* e (C) $5,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} do complexo Ni-*Salpn* dissolvidos em DCM. A Figura em detalhe indica os respectivos comprimentos de onda observados para cada espectro de absorção obtido.

O espectro obtido para o ligante *Salpn* apresentou três bandas de absorção características dos compostos aromáticos contendo ligações iminas (bases de *Schiff*)¹⁷⁹⁻¹⁸⁰. A banda de maior intensidade observada em 258 nm para os espectros do pode ser atribuída às transições π - π^* das duplas ligações presentes nos anéis aromáticos (grupo fenol) e as bandas de média (317 nm) e baixa (379 nm) intensidade podem ser atribuídas respectivamente às

transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ do grupo imina (C=N) ¹⁸⁰⁻¹⁸¹. O deslocamento das bandas para regiões de maior energia observado no espectro do complexo Ni-*Salpn* pode ser atribuído à inserção do cátion metálico níquel no centro de coordenação N₂O₂ do ligante *Salpn*. A transição referente ao grupo imina também apresenta deslocamento para regiões de maiores energias (317 nm → 240 nm e 379 nm → 265 nm). Os deslocamentos podem ser atribuídos ao efeito de sobreposição dos orbitais, decorrente da interação do metal níquel com os átomos de nitrogênio da ligação *Schiff* (C=N), aumentando as energias necessárias para ocorrer às transições eletrônicas características dessa ligação ¹⁸². As bandas de absorção em 352 nm e 421 nm, atribuídas respectivamente à transição metal-ligante do tipo $d\pi-\pi^*$ e à transição d-d do metal níquel, também indicam incorporação do metal níquel na estrutura do ligante ¹⁸²⁻¹⁸³.

Espectros de absorção na região do infravermelho médio foram obtidos para o ligante *Salpn* e para o complexo Ni-*Salpn*. A Figura A2 apresenta os respectivos espectros de FTIR e as atribuições das principais bandas dos compostos do tipo *Schiff* são listadas na Tabela A1.

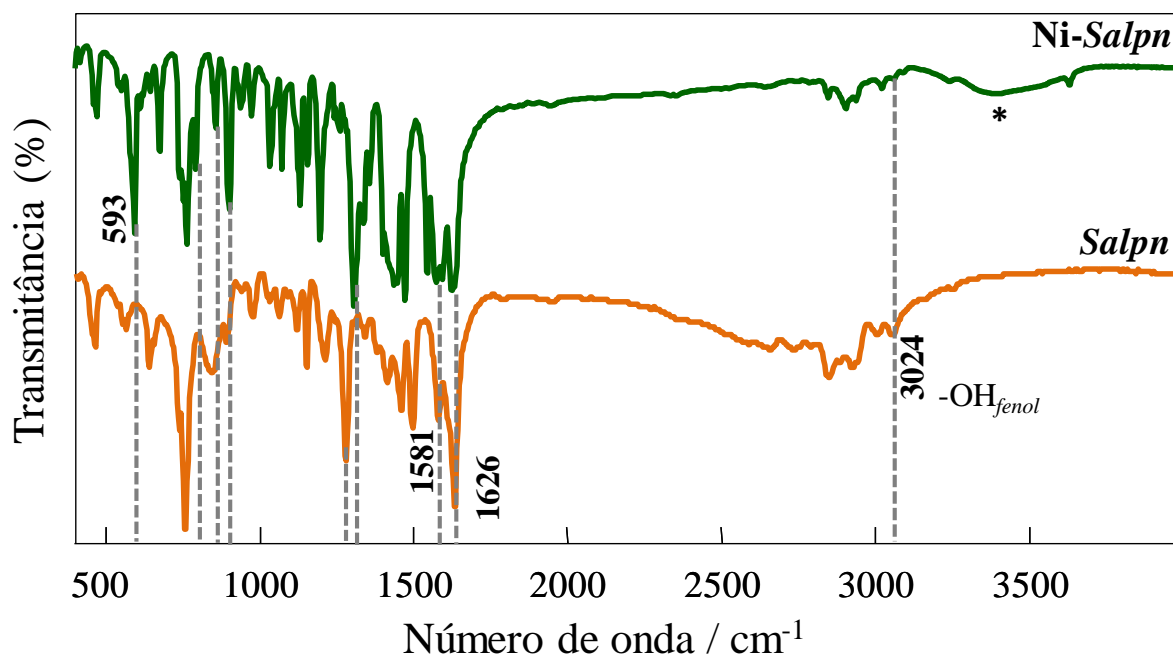


Figura A2: espectros de FTIR obtidos para o ligante *Salpn* e para o complexo Ni-*Salpn* em um intervalo espectral de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando pó disperso empastilhas de KBr (1:100). Resolução de 4 cm^{-1} e 128 *scans*. Espectros normalizados.

Tabela A1: atribuição das principais bandas vibracionais observadas nos espectros de

FTIR do ligante *Salpn* e do complexo Ni-*Salpn* ^{112, 179-180, 184}.

<i>Salpn</i> (cm ⁻¹)	Ni- <i>Salpn</i> (cm ⁻¹)	Atribuições
-	3632	Estiramento –OH ^a
-	3024	Estiramento –OH _{fenol}
1633, 1581	1626, 1575, 1546	Estiramento C=N e C=C
1496 – 1416	1473 – 1403	Deformação C-H
1378 – 1279	1358 – 1308	Estiramento C–O _{fenol}
1151-1119	1198-1133	Estiramento C–O _{fenol}
1060, 1031	1075, 1036	Deformação do anel aromático
-	902	Deformação do anel aromático
-	593	Estiramento Ni–N
-	423	Estiramento Ni–O

*estiramento –OH da molécula de água;

As bandas características dos complexos de *Schiff* (estiramentos C=C, C=N e C–O) foram observadas em ambos os espectros ^{179, 182, 184}. Dentre essas vibrações, deslocamentos para regiões de maiores frequências foram observados para os estiramentos C=N e C–O, os quais participam diretamente da coordenação do metal níquel ao centro de coordenação N₂O₂ do ligante *Salpn* ¹⁸⁰. As vibrações referentes ao anel aromático, tais como C=C e a deformação do anel foram pouco afetadas. No entanto, uma nova banda de alta intensidade em 902 cm⁻¹, também atribuída à deformação do anel ¹¹², pode ser atribuída a uma alteração de simetria do anel aromático após a formação do complexo. Além disso, duas bandas em baixa frequência foram observadas somente no espectro do complexo Ni-*Salpn*. A banda em 593 cm⁻¹ (alta intensidade) foi atribuída ao estiramento Ni–N ¹⁷⁹ e em 423 cm⁻¹ (baixa intensidade) ao estiramento Ni–O ¹⁷⁹, o que também confirma a formação do complexo Ni-*Salpn*.

Uma banda larga e de baixa intensidade em 3632 cm⁻¹ (indicada com * na Figura 2) foi atribuída ao estiramento –OH de moléculas de água adsorvidas ao complexo, uma vez que o material sintetizado apresenta água de hidratação/coordenação (Ni-*Salpn*.2H₂O), estando de

acordo com os resultados reportados na literatura ¹⁷⁹, e também evidenciado no estudo termogravimétrico.

De forma complementar a caracterização por FTIR, o ligante *Salpn* e o complexo Ni-*Salpn*, ambos em sua forma de pó, foram analisados por espectroscopia Raman utilizando as linhas de excitação de 514, 633, e 785 nm. A Figura 3 apresenta os espectros de espalhamento Raman obtidos, cujas principais bandas e as respectivas atribuições estão listadas na Tabela A2.

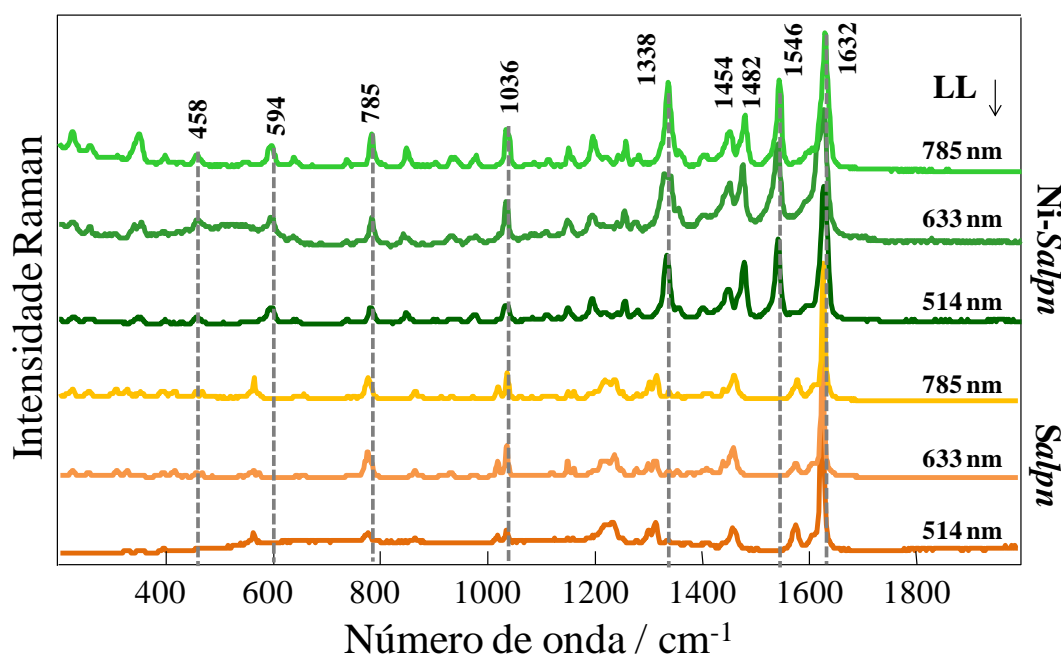


Figura A3: espectros de espalhamento Raman apresentados para o ligante *Salpn* e para o complexo Ni-*Salpn*, ambos na forma de pó, em um intervalo espectral de 500 a 2000 cm^{-1} utilizando linha de excitação de 514, 633, e 785 nm.

Os espectros Raman apresentaram semelhança em todos os lasers utilizados, variando apenas quando comparado o ligante com o complexo. As bandas características dos complexos de *Schiff* atribuídas aos estiramentos C=C, C=N e C–O também foram observadas nos espectros de espalhamento Raman ¹⁸². A banda de maior intensidade atribuída ao estiramento C=N apresentou deslocamentos pouco significativos, mantendo a intensidade relativa do espalhamento, o que indica que a coordenação do metal ao ligante, pouco afeta os estiramentos C=N.

Tabela A2: atribuição das principais bandas vibracionais observadas nos espectros de espalhamento Raman do ligante *Salpn* e do complexo *Ni-Salpn*^{112, 179}.

Laser 514 nm		Laser 633 nm		Laser 785 nm		Atribuições
<i>Salpn</i> (cm ⁻¹)	<i>Ni-Salpn</i> (cm ⁻¹)	<i>Salpn</i> (cm ⁻¹)	<i>Ni-Salpn</i> (cm ⁻¹)	<i>Salpn</i> (cm ⁻¹)	<i>Ni-Salpn</i> (cm ⁻¹)	
1631	1630	1632	1629	1634	1632	Estiramento C=N e C=C
1582	1544	1583	1543	1584	1546	
1464	1481, 1451	1464	1478, 1454	1466	1482, 1454	Deformação C-H fora do plano
1318	1336	1317	1331	1321	1338	^a C–O _{fenol}
1021	1035	1039	1037	1040	1036	Deformação do anel aromático
-	587	-	591	-	594	Estiramento Ni–N
-	458	-	459	-	458	Estiramento Ni–O

^aestiramento C–O do grupo fenol

Deslocamentos observados para as bandas atribuídas ao estiramento C=C (1543 – 1584 cm⁻¹) para regiões de menor frequência podem ser atribuídos à coordenação do cátion metálico níquel com os átomos de nitrogênio presentes na ligação imina, alterando a frequência de vibração dessa ligação. Além da coordenação, o cátion metálico níquel realiza ligações com os oxigênios do grupo fenol, assim o deslocamento do estiramento C–O para regiões de maiores frequências, como também o aumento da intensidade, podem ser atribuídos à formação das respectivas ligações.

A perda de simetria do ligante após a complexação também pode ser confirmada pelo deslocamento observado para a banda de deformação C–H fora do plano, pois a presença do metal altera a simetria da molécula, modificando os ângulos de ligações da “ponte propano” (ligação (–CH₂)₃ que separa as duas ligações C=N existentes no ligante), o que afeta o modo vibracional de deformação C–H fora do plano¹⁸⁵.

Análise termogravimétrica (TG e DTG)

A Figura A4 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TG) e de análise térmica diferencial (DTG) do ligante *Salpn* e do complexo *Ni-Salpn*, obtidas um analisador

termogravimétrico da marca Netzsch (modelo 209). As medidas foram realizadas em um intervalo de temperatura de ~ 30 °C (temperatura ambiente) a 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e N_2 como gás de arraste. As medidas termogravimétricas foram realizadas no laboratório do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job do DFQB da FCT/UNESP de Presidente Prudente-SP.

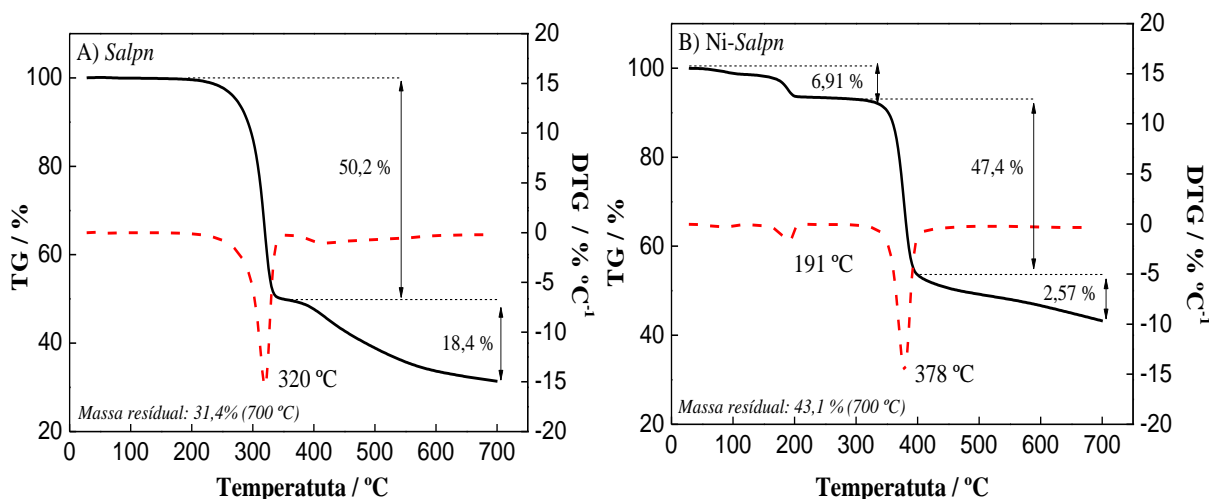


Figura A4: curvas de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTG) do (A) ligante *Salpn* e do (B) complexo *Ni-Salpn*.

A curva de TG para o complexo *Ni-Salpn* apresenta duas pequenas perdas de massa entre 100 e 300 °C (6,91 %) relacionada com a perda de água de hidratação/coordenação, com um máximo em 190 °C, observado na curva de DTG¹⁸⁶⁻¹⁸⁸. A perda de massa entre 350 e 400 °C está relacionada com a decomposição do ligante *Salpn* (47,4 %), com percentual de perda de massa próximo ao observado para as curvas de *Salpn* puro (50,2 %). O resíduo final de NiO foi de 11,7%, considerando que 31,4% dos resíduos são provenientes do ligante. Os materiais residuais observados foram provenientes do ligante *Salpn* comercial, que afirmam que o composto apresenta 99% de pureza, sendo então atribuída a formação de compostos intermediários com maiores temperaturas de decomposição. A alteração da temperatura de decomposição máxima de 320 °C para 378 °C também comprova a inserção do cátion metal níquel ao complexo *Salpn*⁹⁰.

Anexo II - Estabilidade Eletroquímica do Filme

Ni-Salpn em Solução Aquosa

O estudo da estabilidade eletroquímica do filme de Ni-Salpn em solução aquosa foi realizado no estágio de pesquisa desenvolvido junto ao Grupo de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Química da Universidade de Coimbra, sob a supervisão do Prof. Dr. Christopher M. A. Brett. Os estudos voltamétricos iniciais foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato IVIUM CompactStat.e controlado pelo programa IVIUMsof. A estabilidade do filme também foi avaliada utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (EQCM). As medidas de EIS foram realizadas utilizando o Solartron 1250 "Frequency Response Analyser", acoplado à interface eletroquímica Solartron 1286 (UK), controlados pelo programa ZPlot, com potencial de circuito aberto (open circuit potential - OCP) em um intervalo de frequência de 65 kHz a 0,1 Hz com obtenção de 10 pontos por década de frequência, e tempo de integração de 60 segundos. Os filmes de Ni-Salpn também foram eletrodepositados sobre AuQC (*gold quartz crystal*) com frequência central de 10 MHz e caracterizados em solução aquosa por voltametria cíclica utilizando uma EQCM da marca Gamry Instruments.

Voltametria cíclica

Os filmes de Ni-Salpn foram obtidos por eletrodeposição, porém apresentaram baixa estabilidade eletroquímica, sendo observada uma diminuição significativa de corrente com o aumento do número de ciclagens de potencial em solução aquosa (Figura A5). Após o 15º ciclo de potencial em solução aquosa os valores de corrente de pico são similares ao observado para eletrodo não recoberto.

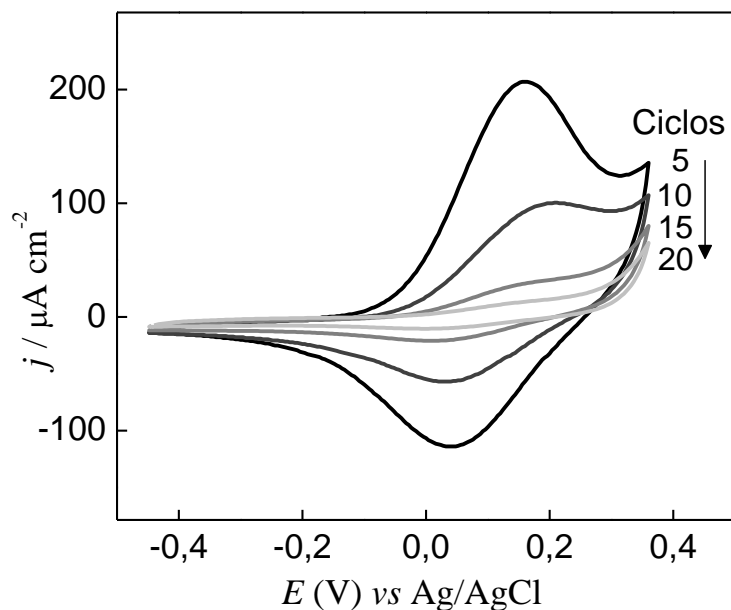


Figura A5: voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo (GC) modificado com os filmes Ni-Salpn em 0,1 KCl mol L⁻¹ a 25 mV s⁻¹.

O primeiro ciclo de potencial em solução aquosa apresentou altos valores de corrente quando comparado com o segundo ciclo, sugerindo uma possível formação de óxidos ou hidróxidos sobre a superfície do filme, o que pode provocar uma alteração na estrutura do filme de Ni-Salpn, e por consequência uma perda da atividade redox¹⁸⁹. Complementarmente, a difusão de íons do eletrólito suporte para o interior do filme pode provocar um “bloqueio” do processo redox, através da complexação dos centros de níquel com espécies provenientes da solução (íons cloreto, moléculas de água). No entanto, esses comportamentos ainda não foram discutidos na literatura e por isso, medidas de impedância eletroquímica e de gravimetria foram realizadas para melhor compreensão dos processos envolvidos.

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Após a formação dos filmes de Ni-Salpn, varreduras cíclicas foram realizadas em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ a 25 mV s⁻¹, e após intervalos de 5 ciclos aplicados espectros de impedância em circuito de potencial aberto (OCP) foram obtidos, como mostra a Figura A6.

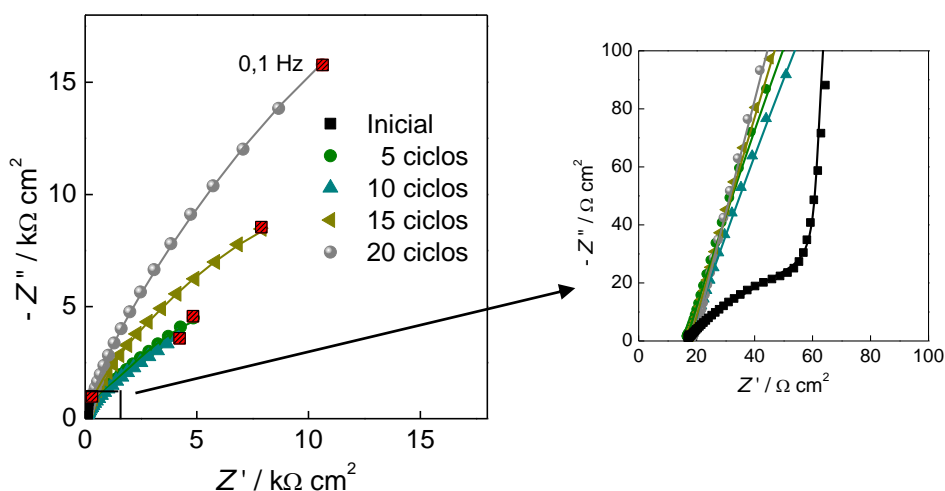


Figura A6: espectros de impedância eletroquímica (OCP) no plano complexo obtidos para o filme fino Ni-Salpn após sucessivas ciclagens de potencial em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 25 mV s^{-1} . Linhas contínuas representam as curvas de ajuste. Detalhe: ampliação da região de alta frequência.

Antes de iniciar as varreduras cíclicas, o espectro no plano complexo apresentou o perfil característico do circuito de Randles. No entanto, a partir do quinto ciclo de potencial uma mudança significativa foi observada. Através das curvas de ajustes, o circuito equivalente passa a estar relacionado apenas com o substrato de GC utilizado nesse caso, o qual corresponde a dois RCPE paralelos conectados em série, como apresenta a Figura A7.

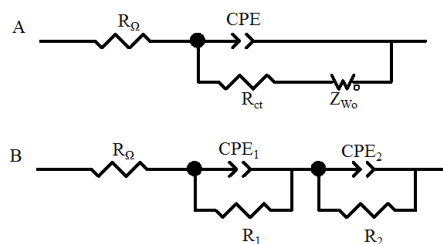


Figura A7: representação esquemática dos circuitos equivalentes obtidos para os ajustes aplicados nos espectros de impedância representados na Figura A6. A) Circuito de Randles e B) RCPE paralelos.

O aumento nos valores de impedância com as ciclagens de potencial e a diminuição dos valores de magnitude de corrente nos voltamogramas cíclicos (Figura A5) sugerem não somente perda de material, como também um possível bloqueio na transferência de carga, cujo processos redox deixam de ser observados. O bloqueio da transferência eletrônica pode estar relacionado com o armazenamento dos contra-íons dentro da estrutura do filme de Ni-

Salpn, passando a atuar como capacitor, dificultando a troca de carga e também minimizando o processo de difusão. A possível complexação dos centros metálicos com os íons presentes em solução não pode ser descartada.

O efeito do tempo de imersão em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (sem aplicação de potencial) também foi analisado com o intuito de investigar a inserção dos contra-íons na estrutura do filme de Ni-*Salpn*. O aumento do tempo de imersão em solução aquosa proporcionou um aumento nos valores dos diâmetros dos semicírculos, como apresenta a Figura A8, porém o perfil do espectro foi mantido.

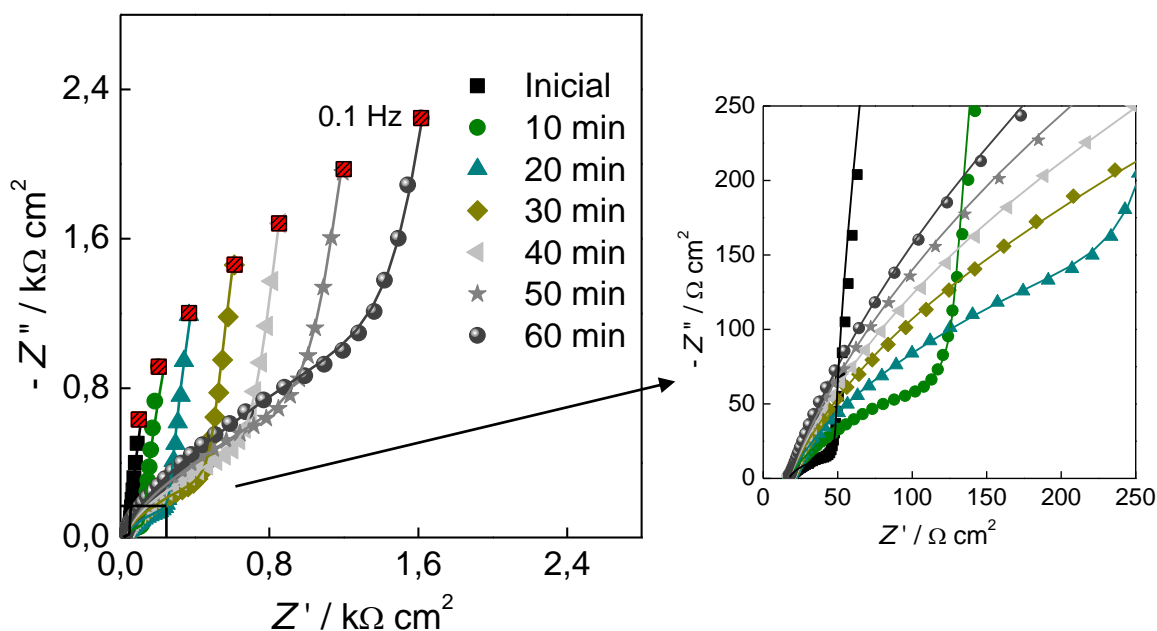


Figura A8: espectros de impedância eletroquímica (OCP) no plano complexo obtido para o filme de Ni-*Salpn* após diferentes tempos de imersão em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Enquanto os valores de R_{ct} aumentam com o tempo de imersão, os valores de CPE diminuem exponencialmente, como observado na Figura A9, o que pode ser atribuído à perda do filme devido à inserção dos contra-anions entre as colunas moleculares do filme de Ni-*Salpn* e complexação com os centros metálicos, ocasionando um bloqueio do centro redox. Isso sugere que a inserção dos íons do eletrólito suporte para o interior do filme é constante ao longo do tempo de imersão. Porém, não é o único fator para o bloqueio do processo redox,

dados que a perda de massa também possui grande influência, confirmada pelas medidas de EQCM (resultados discutidos abaixo).

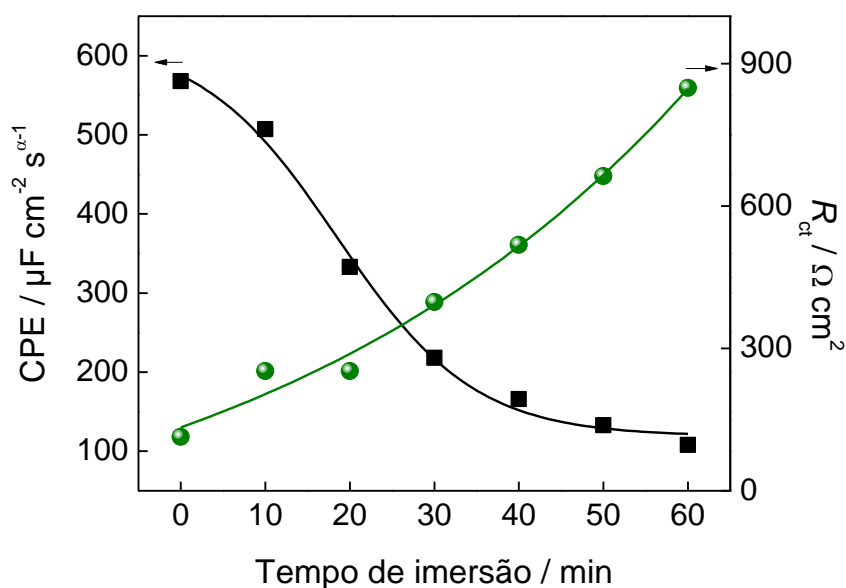


Figura A9: variação dos valores de CPE e R_{ct} em função do tempo de imersão em solução de KCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Estudo realizado com o eletrodo de GC modificado com Ni-Salpn.

Estudo gravimétrico

A técnica de EQCM é aplicada para se monitorar a dinâmica do processo de deposição de espécies sobre o cristal de quartzo. Nesse caso, a técnica foi utilizada para se monitorar a perda de massa do filme de Ni-Salpn durante as sucessivas ciclagens de potencial em solução aquosa. Assim, a variação da frequência com o tempo foi utilizada para se determinar a massa eletrodepositada. Os valores foram calculados utilizando-se a equação de Sauerbrey¹⁹⁰:

$$\Delta f = -\frac{2 f_0^2}{A \sqrt{\mu_q \rho_q}} \Delta m$$

onde f_0 é a frequência de ressonância (Hz), Δf variação da frequência (Hz), Δm variação de massa, A área ativa do cristal piezoelétrico, ρ_q é a densidade do quartzo ($2,648 \text{ g cm}^{-3}$), e μ_q o modo de cisalhamento do cristal ($2,947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$). Dessa forma, a equação pode ser simplificada para:

$$\Delta f = -2,91 \times 10^8 \Delta m$$

Nesse caso específico, o fator de correlação frequência/massa foi de $1,102 \text{ kHz por } 1 \mu\text{g}$.

Durante as ciclagens de potencial em solução aquosa, uma perda de massa de aproximadamente $6,59 \mu\text{g}$ após o 15º ciclo foi observada. Os estudos gravimétricos mostram uma perda de massa em cada ciclo de potencial, como pode ser observado na Figura A10. No entanto, um valor estável pode ser observado após o 10º ciclo de potencial, o que demonstra que a diminuição das correntes correspondentes aos processos redox pode estar relacionada com outros fatores além da perda de filme. Isto confirma as hipóteses discutidas na caracterização por EIS, a qual sugere que a inserção dos íons do eletrólito suporte para o interior do filme é constante ao longo do tempo de imersão em solução, porém não é o único fator para o bloqueio do processo redox, sendo a perda de massa também um fator para tal efeito.

O decréscimo dos valores de frequência observado durante a varredura anódica (acima de $+0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) foi atribuído à inserção dos ânions na estrutura do filme. O aumento durante a varredura catódica (abaixo de $+0,75 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) foi atribuído à extração do ânion (Figura 14B). Tal processo de inserção e extração é predominante e essencial para a manutenção da eletroneutralidade durante o processo redox ¹⁹¹⁻¹⁹².

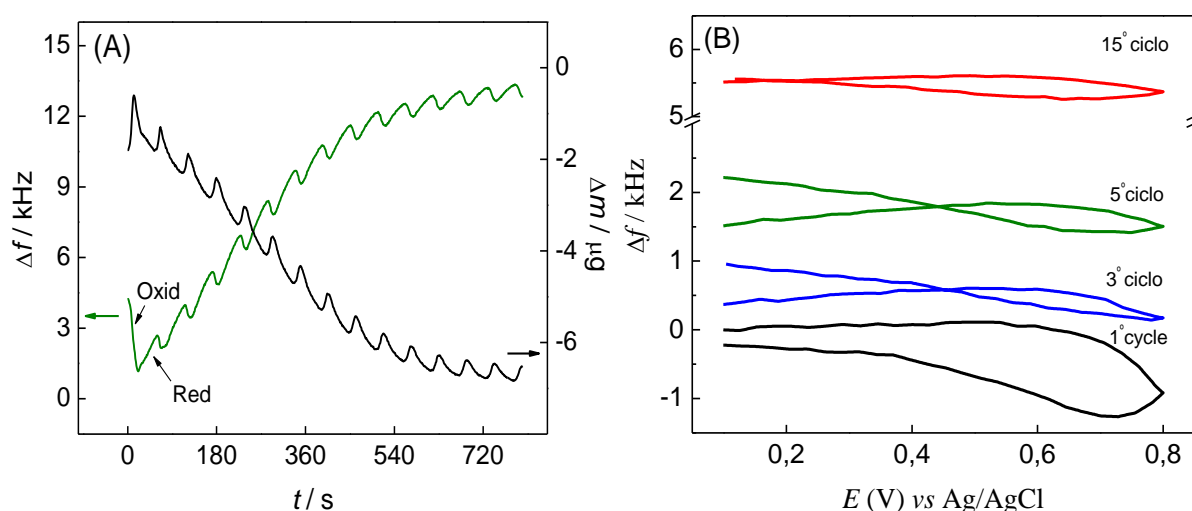


Figura A10: (A) variação de massa e de frequência durante a ciclagem de potencial em solução aquosa para o eletrodo de disco de Au modificado com filme de Ni-Salpn. (B) Variação de frequência em função do potencial aplicado em cada ciclo de potencial realizado em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

No primeiro ciclo de varredura o decréscimo de massa pode ser atribuído à inserção do contra-ânion provocando uma quebra das ligações entre os complexos de Ni-*Salpn* e conseqüentemente a perda de massa. No entanto, o decréscimo de massa se torna menor a cada ciclo de potencial, indicando a estabilização do filme. Após o 10º ciclo de potencial nenhuma variação significativa de frequência foi observada entre as sucessivas ciclagens. A variação observada está relacionada somente com o processo de inserção/extração dos contra-ânions na/da estrutura do filme. Isso indica que filmes mais finos são mais estáveis e não apresentam perda de massa, como também não são influenciados pelo processo de inserção/extração dos contra-ânions presentes em solução. Assim, de acordo com os resultados obtidos, o decréscimo nas correntes de oxidação e redução do filme de Ni-*Salpn* pode ser atribuído não somente à perda de massa, como também à coordenação com os contra-ânions no interior da estrutura dos filmes de Ni-*Salpn*.