

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAEL NATAN SOEK

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS
POR NANOPARTÍCULAS DE HEXACIANOFERRATO DE COBRE

CURITIBA

2015

RAFAEL NATAN SOEK

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS
POR NANOPARTÍCULAS DE HEXACIANO FERRATO DE COBRE

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Química, no
curso de Pós-Graduação em Química, Setor de
Ciências Exatas da Universidade Federal do
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

Coorientador: Prof. Dr. Herbert Winnischofer

CURITIBA

2015

S681c

Soek, Rafael Natan

Construção e caracterização de eletrodos modificados por nanopartículas de hexacianoferrato de cobre/ Rafael Natan Soek. – Curitiba, 2015.
95 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2015.

Orientador: Marcio Vidotti – Co-orientador: Herbert Winnischofer.
Bibliografia: p. 77-92.

1. Compostos de metais de transição. 2. Eletrodos. 3. Nanopartículas. 4. Filmes finos multifolhados. 5. Reflexão. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vidotti, Marcio. III. Winnischofer, Herbert. IV. Título.

CDD: 541.3724

TERMO DE APROVAÇÃO

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS POR
NANOPARTÍCULAS DE HEXACIANOFERRATO DE COBRE

por


RAFAEL NATAN SOEK

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

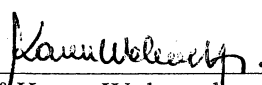
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:


Orientador:



Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Karen Wohnrath
Dep. de Química – UEPG



Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara
Dep. de Química – UEPG

Curitiba, 26 de março de 2015.

*Dedico essa dissertação ao amor da minha
vida, Carla G. de Albuquerque, a minha
família e a todos meus amigos.*

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marcio Vidotti, e co-orientador, Prof. Dr. Herbert Winnischofer, pelo conhecimento, tanto científico como pessoal, compartilhado; pelo incessante apoio e aconselhamento.

À Professora Karen Wohnrath e ao Professor Sérgio Toshio Fujiwara, pelo aceite de compor a banca de defesa deste trabalho; por toda ajuda na construção desta dissertação.

Ao Professor Fábio Souza Nunes e ao Professor Aldo Zarbin, pela arguição e contribuições ofertadas como membros da banca de qualificação.

À Carla, minha energia e futuro, por toda ajuda. Pelo ombro amigo; pelo colo reconfortante; pelo companheirismo insubstituível.

A toda minha família, em especial a Angela e Gerson, meus pais, por toda educação e carinho.

Aos professores do Departamento de Química da UFPR que, de alguma forma, ajudaram e enriqueceram meu conhecimento científico, em especial ao Prof. Harley Paiva Martins Filho e à Prof.^a Eliza Souza Orth, os quais, devido à grande dedicação, enriqueceram meu fascínio pela ciência.

Aos velhos amigos, os quais, mesmo alheios aos assuntos acadêmicos e científicos, prestam apoio inconsciente nos mais diversos momentos.

Aos novos amigos. Fran, exímio exemplo de comprometimento, dedicação e companheirismo. Pelo cigarro desestressante e conversas reconfortantes; Renan, pela velha espectroscopia, que sempre valente viverá enquanto nossos corações fortes e ritmados baterem; Leandro – nosso grande churrasqueiro, pelas maravilhosas coca-colas geladas nas manhãs, tardes, noites, madrugadas de trabalho; Raquel, pelas boas conversas, discussões e incontáveis ajudas ao decorrer de minha iniciação científica e mestrado; Helô, pelo imenso companheirismo, como também pelas esclarecedoras discussões e ajudas a cerca da querida microscopia; Ana Luiza, sempre calma e educada com os companheiros de laboratório, uma ótima companhia para qualquer situação; Amandinha, desde o terceirão, passando pela graduação e mestrado, sempre amiga, uma companhia indispensável; ao Valmir & Sirlon, inseparáveis amigos que imensamente animaram os dias de árduo trabalho.

À Ariane, por toda ajuda prestada, portadora de imensa paciência e dedicação, vista a imensa emoção vivenciada na confecção de eletrodos por *LbL*.

A todos os colegas de laboratório, pela companhia desde a iniciação científica, pelas discussões científicas e, também, pelos momentos de descontração.

À Karine Naidek e ao Bruno Campos da Silva pela grande ajuda prestada ao decorrer destes dois anos.

Ao centro de microscopia eletrônica da UFPR, em especial à Rosangela, ao Gustavo e ao Rodrigo, pelas imagens de SEM, TEM e AFM.

Ao CNPq, à CAPES e à Fundação Araucária pelos projetos de fomento, necessários para o desenvolvimento científico e intelectual brasileiro.

“...Our posturings, our imagined self-importance, the delusion that we have some privileged position in the universe, are challenged by this point of pale light. Our planet is a lonely speck in the great enveloping cosmic dark. In our obscurity – in all this vastness – there is no hint that help will come from elsewhere to save us from ourselves.”

*__Carl Sagan, *Pale Blue Dot: a vision of the Human Future in Space*, 1997.*

Resumo

Os hexacianometalatos de metais de transição são uma classe distinta de compostos, conhecidos principalmente por formarem sólidos estendidos portadores de cavidades zeolíticas capazes de comportar diferentes moléculas em seu interior. Devido à atividade eletrocatalítica de tais materiais, eletrodos modificados por Azul da Prússia (AP) e análogos possuem a capacidade de quantificar H_2O_2 em baixos valores de potencial, minimizando o efeito de possíveis interferentes. Dessa maneira, a alta seletividade de tais dispositivos chama atenção pela sua aplicabilidade. Neste trabalho, nanopartículas (NPs) de hexacianoferrato(II) de cobre ($\text{Cu}(\text{hcf}(\text{II}))$) foram sintetizadas e caracterizadas, visando a confecção de eletrodos modificados pela técnica de camada por camada (*LbL*). A suspensão contendo as NPs de $\text{Cu}(\text{hcf}(\text{II}))$ foi caracterizada por espectroscopia no ultravioleta-visível e potencial Zeta. Constatou-se que as NPs possuem um excesso de cargas superficiais negativo, Potencial- $\zeta = -38,4$ mV, necessário para a construção de eletrodos pela técnica de *LbL* e estabilização da suspensão. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelaram que o tamanho médio das NPs é de 15 ± 2 nm quando dispersas, como também foi observado aglomerados com microestruturas porosas. Análises de difração de Raio-X de pó mostraram que o material possui estrutura cristalina cúbica do tipo face centrada, concordante com o grupo espacial $Fm\bar{3}m$, analogamente ao AP. A partir de análises quantitativas por espectroscopia no ultravioleta-visível, verificou-se que a estequiometria média dos materiais é $\text{K}_{1,310}\text{Cu}_{1,345}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, evidenciando a importância de íons K^+ na estabilização de cargas na estrutura cristalina do $\text{Cu}(\text{hcf}(\text{II}))$. Eletrodos modificados por *LbL* foram confeccionados com sucesso, sendo que um perfil eletroquímico inédito foi observado para estes sistemas. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e de força atômica revelam que os filmes possuem boa homogeneidade. A partir de análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier por reflectância especular observou-se comportamento anisotrópico nos filmes modificados pela técnica de *LbL*, característica nunca antes reportado na literatura.

Palavras-chave: hexacianoferrato de cobre, layer-by-layer, análogo de Azul da Prússia, eletrocatalise, reflectância especular.

Abstract

The Prussian Blue (PB) and its analogues are a distinct class of compounds known to form extended solids that have zeolitic cavities capable of bear different kinds of molecules. Because of the electrocatalytic activity of such materials, PB analogues modified electrodes are capable for H₂O₂ quantization in low potentials values, thus avoiding many interfering. Therefore, the high selectivity of such devices draws attention to their applicability, since a wide variety of biosensors can be built. In this work, copper hexacyanoferrate(II) (Cu_{hcf}(II)) nanoparticles (NPs) were synthesized and characterized, aiming the construction of Layer-by-Layer (*LbL*) modified electrodes. The suspension containing the NPs was characterized by Uv-Vis spectroscopy and Zeta Potential. It was found that the NPs have an excess of negative surface charge, ζ -potential = -38,4 mV, required to the construction of *LbL* modified electrodes and electrostatic stabilization of the suspension. Transmission electron microscopy images showed that the NPs have a mean size of $15,07 \pm 2,35$ nm when dispersed, but also revealed that they tend to agglomerate to form microporous structures. The X-ray diffraction powder analysis showed that the material has a face cubic centered type crystal structure, with $Fm\bar{3}m$ spatial group, like PB. Through ultra-violet spectroscopy the average stoichiometric K_{1,310}Cu_{1,345}[Fe(CN)₆] for the material was determined, indicating that K⁺ ions are important in the charge balance of the Cu_{hcf}(II). *LbL* modified electrodes were successfully assembled and showed a novel electrochemical behavior. Scanning electron microscopy and atomic force microscopy images showed that the film has a good homogeneity throughout the whole electrode. Specular reflectance Fourier transform infrared spectroscopy analysis revealed an anisotropic behavior of the *LbL* modified electrodes with Cu_{hcf}(II), never reported before in the literature.

Key-words: copper hexacyanoferrate, layer-by-layer, Prussian Blue analogue, electrocatalysis, specular reflectance.

Lista de Figuras

- Figura 1.** Esquema ilustrativo do aumento gradativo da área superficial de um mesmo volume de material com relação à largura de suas partículas..... 19
- Figura 2.** Cella unitária do AP resolvida por Ludi. Íons cianeto e águas não coordenadas foram omitidos como forma de manter a clareza da imagem (● = Fe^{III}; ○ = Fe^{II}; ⊙ = H₂O). Imagem adaptada da referência 18. 21
- Figura 3.** Esquema (A) tridimensional da cela unitária de estrutura cúbica do Cu₄hcf(II), como também (B) uma visão superior mostrando a coordenação dos átomos de N a átomos de Cu e dos átomos de C a átomos de Fe. Linhas tracejadas indicam ligantes CN em ponte no interior da cela unitária. Raios atômicos são arbitrários. 24
- Figura 4.** Representação esquemática da mudança de cor de uma janela a partir da oxidação/redução do Cu₄hcf(II). 25
- Figura 5.** Esquema da estruturação de um filme formado pela técnica de *LbL* alternando, por exemplo, camadas de um polieletrólito catiônico e partículas de carga superficial negativa. Na figura, camadas eletroativas se comunicam a partir do fenômeno conhecido como “salto eletrônico” (do inglês, *electron hopping*). Imagem adaptada da referência 77. 28
- Figura 6.** Fluxograma com os passos principais para a síntese do Cu₄hcf(II) e as caracterizações feitas das NPs e dos eletrodos modificados pela técnica de *LbL*. 33
- Figura 7.** Espectros eletrônicos dos precursores (-Δ-) hcf(II) 1 mmol L⁻¹ e (-○-) Cu²⁺ 1 mmol L⁻¹ e da suspensão formada pelo sólido (-□-) Cu₄hcf(II), todos em água. 39
- Figura 8.** (A) Espectros Uv-Vis do (-Δ-) precursor hcf(II) e do (-□-) sobrenadante após centrifugação e separação do Cu₄hcf(II). (B) Espectros Uv-Vis do sobrenadante (-□-) antes e (-○-) depois do tratamento com hidrazina. 41
- Figura 9.** (A) Espectros na região do Uv-Vis para construção da (B) curva analítica para análise da concentração de hcf(II) nos sobrenadantes para as reações de formação do Cu₄hcf(II). 42
- Figura 10.** Representação (A) da dupla camada de uma partícula que possui carga negativa superficial e (B) o gráfico de energia potencial de interação entre duas partículas. Imagem adaptada da referência 98. 44

Figura 11. Gráficos de potencial Zeta para suspensões de NPs de $Cu_{4}hcf(II)$: (A) logo após a síntese na ausência de um excesso de KCl sem passar pela etapa de lavagem, (B) precipitadas pela adição de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, centrifugadas, lavadas e redispersas e (C) sintetizadas com um excesso de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, separadas por centrifugação, lavadas e redispersas.	45
Figura 12. Representação idealizada da superfície de uma partícula de $Cu_{4}hcf(II)$ com ligantes CN^{-} terminais não coordenados concedendo caráter negativo superficial à partícula. Na figura, íons Fe^{2+} são ligados aos íons Cu^{2+} por ligantes CN^{-} em ponte (de maneira linear na forma $-Fe-C-N-Cu-$) que estão sendo representados como linhas cheias com intuito de manter a clareza da imagem. As linhas que desvanecem simbolizam que a estrutura estende-se tridimensionalmente.	47
Figura 13. Imagens de TEM das NPs de $Cu_{4}hcf(II)$ em três diferentes magnificações: (A) 10000, (B) 25000 e (C) 50000 vezes. (D) Histograma construído utilizando uma população de 320 partículas indicando a largura média das NPs.	48
Figura 14. (A) XRD de pó das NPs de $Cu_{4}hcf(II)$, medido a partir de radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). (B) Representação da cela unitária do $Cu_{4}hcf(II)$ de estrutura CFC explicitando as dimensões $a=b=c$ da cela.	49
Figura 15. À esquerda, espectro FTIR do pó prensado em partilha de KBr (A) das NPs de $Cu_{4}hcf(II)$ e do (B) $K_{4}hcf(II) \cdot 3H_{2}O$; à direita, ampliação da região interna selecionada pelas retas tracejadas.	52
Figura 16. Espectros Raman (A) do sólido $K_{4}hcf(II) \cdot 3H_{2}O$ e (B) ampliado da região interna delimitada pelas linhas tracejadas em (A). Espectros Raman (C) das NPs de $Cu_{4}hcf(II)$ e (D) ampliado da região interna delimitada pelas linhas tracejadas em (C). ($\lambda_{0} = 632,8 \text{ nm}$)	57
Figura 17. Comparação entre os espectros vibracionais Raman (abaixo) ($\lambda_{0} = 632,8 \text{ nm}$) e FTIR (acima) das partículas de $Cu_{4}hcf(II)$ na região de (A) alta e (B) baixa frequência. No espectro Raman, linhas sólidas correspondem a dados experimentais enquanto linhas tracejadas a curvas simuladas.	58
Figura 18. Estrutura do polieletrólito PDDA.	59
Figura 19. Espectros vibracionais por reflectância especular dos filmes com diferentes números de bicamadas $ITO/(PDDA/Cu_{4}hcf(II)-1mM)_{x}$, onde X é 2, 5, 15 e 30, sendo apresentados em ordem crescente de número de bicamadas de cima para baixo.	60

Figura 20. (A) Deconvolução da banda próxima a 2100 cm^{-1} para o filme ITO/(PDDA/Cu hcf (II)-1mM) ₃₀ . (B) Espectro vibracional FTIR por reflectância especular de eletrodo ITO modificado pela técnica de <i>casting</i> com o precursor hcf (II).....	62
Figura 21. Esquematização simplificada da análise de FTIR por reflectância especular com luz polarizada.....	63
Figura 22. Espectros FTIR por reflectância especular de eletrodos modificados com Cu hcf (II) por LbL, sendo eles (A) ITO/(PDDA/Cu hcf (II)-1mM) ₁₅ e (B) ITO/(PDDA/Cu hcf (II)-1mM) ₃₀ , e (C) por eletrodeposição de Cu hcf (II) por voltametria cíclica, obtidos (preto) sem polarização e com polarização (azul) perpendicular (s-) e (vermelho) paralelo (p-) a normal do substrato.	64
Figura 23. Esquema da organização das partículas nos filmes formados por LbL, indicando a presença de um campo elétrico interno diferenciado na direção p-, utilizado para explicar a anisotropia observada nos espectros com luz polarizada.	65
Figura 24. Voltamogramas cíclicos da resposta eletroquímica do eletrodo modificado por LbL, ITO/(PDDA/Cu hcf (II)) ₅ . A voltametria foi realizada em KCl 0,1 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ . Linhas sólidas correspondem ao primeiro e último ciclo, enquanto linhas pontilhadas a ciclos intermediários. Em todas as voltametrias setas curvas indicam o sentido de varredura, enquanto setas retas indicam que se o sinal aumenta ou diminui ao decorrer do experimento.	66
Figura 25. (A) Segundo e (B) vigésimo ciclo dos voltamogramas de caracterização dos filmes (preto) ITO/(PDDA/Cu hcf (II)) ₅ e (vermelho) ITO/(PDDA/Cu hcf (II)) ₁₀ . Dados coletados em KCl 0,1 mol L ⁻¹ acidificado com HCl 0,1 mol L ⁻¹ até pH = 3, todos com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	68
Figura 26. Voltametrias cíclicas de dois filmes formados por LbL com mesmo número de bicamadas e mesma concentração dos precursores, ITO/(PDDA/Cu hcf (II)) ₅ , em diferentes eletrólitos, (A) KCl 0,1 M, pH ≈ 6,7, e (B) KCl 0,1 M acidificado com HCl 0,1 mol L ⁻¹ até pH = 3, sendo apresentado o (Preto) segundo ciclo e o (Vermelho) vigésimo ciclo de cada análise, todos com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	69
Figura 27. (A) Espectros FTIR por reflectância especular e (B) voltamogramas do filme ITO/(PDDA/Cu hcf (II)-1mM) ₁₅ , (preto) antes e (vermelho) após o ensaio eletroquímico.....	70

Figura 28. Voltamogramas cíclicos das respostas eletroquímicas do filme ITO/(PDDA/Cu hcf (II)-1mM) ₅ . A voltametria foi realizada em NaCl 0,1 M, com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	71
Figura 29. Imagens de SEM-FEG do eletrodo modificado por <i>LbL</i> , ITO/(PDDA/Cu hcf (II)-5mM) ₁₅ , em magnificações diferentes, à esquerda 1000 vezes e à direita 10000 vezes.	71
Figura 30. Média de quatro espectros EDS pontuais (A) sobre os gomos e (B) regiões sem os gomos, para o filme ITO/(PDDA/Cu hcf (II)-5mM) ₁₅ . Curvas em vermelho foram simuladas.	72
Figura 31. (A) Imagens de AFM 2D e 3D do eletrodo ITO sem modificação, juntamente com análise de rugosidade linear sobre a linha 1. (B) Imagens de AFM 2D e 3D do eletrodo modificado ITO/(PDDA/Cu hcf (II)) ₁₅ , juntamente com análise de rugosidade linear sobre a linha 2.	74
Figura 32. (A) Espectro Raman do sólido K ₃ [Fe(CN) ₆]. (B) Ampliação da região interna delimitada pelas linhas tracejadas em (A). ($\lambda_0 = 632,8$ nm).....	93
Figura 33. Espectro vibracional por reflectância especular do perfil encontrado para filmes formados por <i>LbL</i> com o Cu hcf (III). No caso, trata-se do filme ITO/(PDDA/Cu hcf (III)-5mM) ₁₅	94
Figura 34. Voltametria cíclica do filme formado por <i>LbL</i> com Cu hcf (III), ITO/(PDDA/Cu hcf (III)-5mM) ₅ . Ensaio feito em KCl 0,1 M com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	95

Lista de Tabelas

Tabela 1. Trabalhos importantes sobre a estruturação e eletroquímica de filmes formados por <i>LbL</i>	29
Tabela 2. Trabalhos onde são encontradas as principais aplicações para eletrodos modificados por <i>LbL</i>	31
Tabela 3. Valores de absorbância em 321 nm para os sobrenadantes das reações de formação do $Cu_{hcf}(II)$, com e sem adição de KCl, seus respectivos valores de concentração de $hcf(II)$ (correções quanto as etapas de diluição já foram efetuadas) e as respectivas fórmulas químicas obtidas.....	42
Tabela 4. Parâmetros utilizados no cálculo do parâmetro de cela a e da largura média dos cristalitos l para o $Cu_{hcf}(II)$, obtidos da Figura 14(A).	50
Tabela 5. Modos vibracionais do $K_4hcf(II) \cdot 3H_2O$ e $Cu_{hcf}(II)$	54
Tabela 6. Diferença na frequência da banda de estiramento $\nu(CN)$ entre os espectros FTIR por transmitância e reflectância especular para o AP e análogos.	61

Lista de Abreviaturas e Siglas

AFM – microscopia de força atômica, do inglês *atomic force microscopy*;

AP – Azul da Prússia;

BP – Branco da Prússia;

CFC – estrutura cristalina cúbica tipo face centrada;

Cohcf – hexacianoferrato(II ou III) de cobalto;

Cuhcf(II) – hexacianoferrato(II) de cobre;

Cuhcf(III) – hexacianoferrato(III) de cobre;

EDS – espectroscopia de raios X por dispersão de energia, do inglês *energy dispersive spectroscopy*;

FTIR – espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*;

FWHM – largura à meia altura, do inglês *full width at half maximum*;

hcf(II) – íon hexacianoferrato(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$;

hcf(III) – íon hexacianoferrato(III), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;

ITO – óxido de índio dopado com estanho, do inglês *indium tin oxide*;

IVSE – efeito Stark interno de vibração, do inglês *internal vibrational Stark effect*;

LbL – método de deposição camada por camada, do inglês *layer-by-layer*;

LMCT – transferência de carga do ligante para o metal, do inglês *ligand to metal charge transfer*;

Nihcf – hexacianoferrato(II ou III) de níquel;

NPs – nanopartículas;

PDDA – poli(cloreto de dialildimetilamônio);

Ruhcf – hexacianoferrato de rutênio;

SEM-FEG – microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, do inglês *field emission gun scanning electron microscopy*;

TEM – microscopia eletrônica de transmissão, do inglês *transmission electron microscopy*;

Uv-Vis – ultravioleta-visível;

XRD – difração de raios X, do inglês *X-Ray diffraction*;

TB – Azul de *Turnbull*, do inglês *Turnbull's Blue*.

Lista de Símbolos

α – tensor de polarizabilidade;

\vec{E} – vetor campo elétrico;

E_A – energia potencial devido à atração entre partículas

E_B – barreira energética potencial de agregação

E_P – energia potencial total de um sistema de duas partículas carregadas

E_R – energia potencial devido à repulsão eletrostática entre partículas;

spectroscopy;

K_{ps} – constante do produto de solubilidade;

$\vec{\mu}$ – vetor momento dipolar;

Sumário

1. Introdução.....	18
1.1 Nanociência e Nanomateriais	18
1.2 O AP e seus Análogos	20
1.2.1 AP.....	20
1.2.2 Atividade eletrocatalítica do AP.....	21
1.2.3 Análogos do AP.....	22
1.2.4 O Cu^{II}	23
1.3 Métodos de imobilização.....	26
1.3.1 Princípios da deposição por LbL.....	27
1.3.2 Aplicações e vantagens de filmes formados por LbL.....	29
2. Objetivos Gerais e Específicos	32
2.1 Objetivos Gerais	32
2.2 Objetivos Específicos	32
3 Materiais e Métodos	33
3.1 Materiais	33
3.2 Síntese e Imobilização das NPs	33
3.3 Métodos de Caracterização.....	35
3.3.1 Espectroscopia FTIR	35
3.3.2 Espectroscopia Raman.....	35
3.3.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (Uv-Vis)	35
3.3.4 XRD.....	35
3.3.5 Potencial Zeta	35
3.3.6 Medidas eletroquímicas.....	36
3.3.7 TEM.....	36
3.3.8 SEM.....	36
3.3.9 AFM	37
4 Resultados e Discussão.....	38

4.1 Caracterização das NPs de $Cu_{hcf}(II)$	38
4.1.1 Espectroscopia Uv-Vis	38
4.1.2 Análise composicional por Uv-Vis	40
4.1.3 Potencial Zeta	43
4.1.4 TEM.....	47
4.1.5 XRD.....	48
4.1.6 Espectroscopia FTIR	51
4.1.7 Espectroscopia Raman.....	55
4.2 Eletrodos Modificados por <i>LbL</i>	59
4.2.1 FTIR por Reflectância Especular	59
4.2.2 FTIR por Reflectância Especular com Luz Polarizada	62
4.2.3 Estudos Eletroquímicos	65
4.2.4 SEM-FEG	71
4.2.5 AFM	73
5 Considerações Finais	75
Referências	77
Apêndices	93
Ensaio com $Cu_{hcf}(III)$	93

1. Introdução

1.1 Nanociência e Nanomateriais

Embora a nanociência e nanotecnologia sejam áreas que têm atraído muita atenção a partir do final do século XX, seus princípios e conceitos já estavam presentes na natureza desde muito antes. Um caso bastante conhecido e amplamente estudado devido potencial aplicabilidade é o Efeito de Lótus,¹ característica de superfícies com propriedades autolimpantes recorrentes de um caráter superhidrofóbico. Esse efeito pode ser visualizado nas folhas da planta que originou seu nome, a *Nelumbo nucifera*, ou Flor-de-Lótus. No caso desta, a microestruturação e a presença de nanocristais de cera na superfície de suas folhas são os fatores que levam ao caráter autolimpante.^{2; 3}

Seja nas asas de uma borboleta⁴ ou na solução coloidal do leite,⁵ a nanoestruturação na natureza corrobora a importância de se entender e manipular o mundo nanométrico. A partir do controle adequado das propriedades de materiais nesta escala, é possível a reinvenção de algumas áreas da ciência, bem como a criação ou aperfeiçoamento de produtos, dispositivos e tecnologias.

De maneira geral, um material pode ser definido como toda substância a qual lhe foi dada uma função. Nanomaterial, por sua vez, simplificada é definido por alguns pesquisadores como material que possui ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, mais exatamente entre 1 e 100 nm. Porém, uma definição mais cautelosa pode ser realizada levando em consideração discussões acerca do *tamanho crítico*, o qual é o tamanho no qual são observadas mudanças em uma ou mais propriedades de um material quando este apresenta ao menos uma de suas dimensões reduzidas abaixo deste valor.⁶ Um exemplo clássico são nanopartículas (NPs) metálicas de ouro, prata ou cobre que têm seus espectros eletrônicos dependentes do tamanho e forma de suas partículas quando as dimensões destas são reduzidas a escala nanométrica. Dessa forma, criteriosamente, pode-se definir nanomaterial como sendo material que possui pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, abaixo do tamanho crítico de alguma de suas propriedades.⁶

No domínio nanométrico, fenômenos de tamanho e de superfície tornam-se muito importantes, concedendo características interessantes a determinados materiais. Por exemplo, NPs de semicondutores quando suficientemente pequenas têm seus espectros de absorção e fotoluminescência dependentes de seu tamanho, fenômeno explicado com base nos conceitos

Introdução

de confinamento quântico.^{7; 8} Não somente o tamanho, mas também a forma destas partículas influencia em suas propriedades.⁹

Outras áreas do conhecimento, principalmente aquelas que se baseiam no estudo de fenômenos de interface, como a eletroquímica e catálise, tiveram grandes avanços após o aprofundamento dos conhecimentos gerados pela nanociência e nanotecnologia. Muitos dos fenômenos que estas tentam entender e manipular diretamente afetam a eficiência, por exemplo, de dispositivos eletrocromicos. Na Figura 1, é esquematizado o progressivo aumento da área superficial de um material em resposta à diminuição da largura da aresta de suas partículas. Mantendo-se o volume de material constante, é possível observar o aumento da área superficial, e por consequência o aumento, também, da razão superfície/volume. Dessa forma, o tempo de resposta e eficiência eletrocromica de dispositivos eletrocromicos baseados em nanomateriais podem ser amplamente potencializados devido a esse aumento da razão superfície/volume, o qual expõe muito mais o material à solução eletrolítica, fazendo com que a compensação de cargas nos processos de oxirredução seja muito mais efetiva.¹⁰

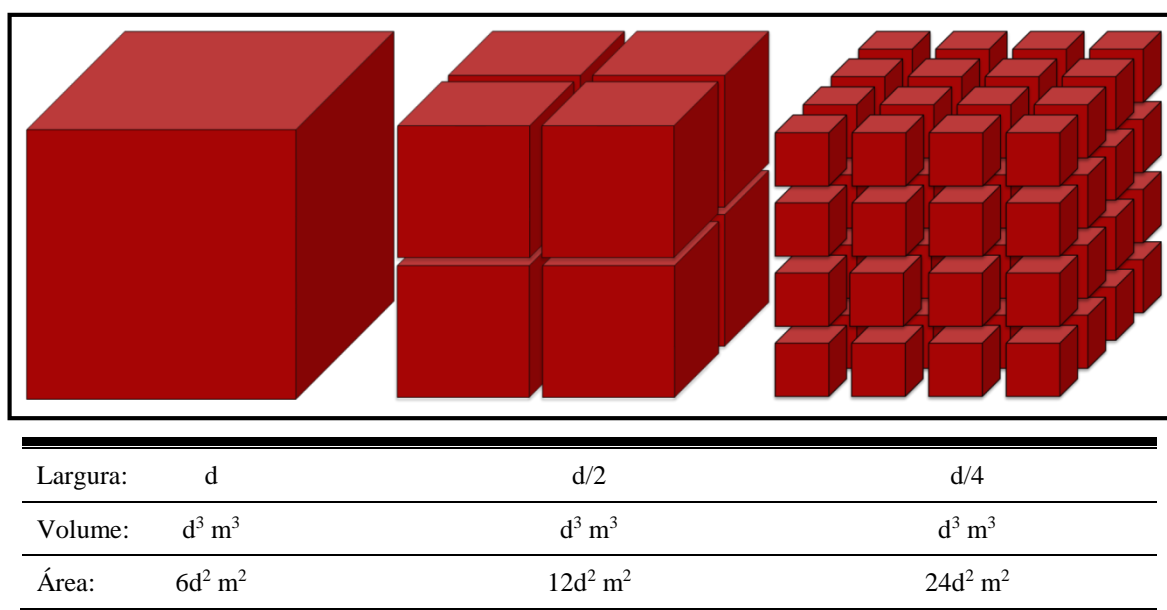


Figura 1. Esquema ilustrativo do aumento gradativo da área superficial de um mesmo volume de material com relação à largura de suas partículas.

Nas áreas de eletrocatalise e eletrocromismo, o Azul da Prússia (AP) e seus análogos são compostos bastante famosos historicamente e atraem a atenção de pesquisadores devido à variedade de materiais deles derivados e suas aplicabilidades.

1.2 O AP e seus Análogos

1.2.1 AP

O AP é um sólido altamente insolúvel em meio aquoso, produto da reação entre o íon complexo hexacianoferrato(II) ($hcf(II)$) e sais de ferro(III). No entanto, os estados de oxidação dos íons de ferro nos precursores pouco importam; desde que sejam diferentes, a reação sempre resultará no AP. Durante muito tempo achou-se que o sólido formado entre a reação do hexacianoferrato(III) ($hcf(III)$) com o ferro(II) resultava em um produto diferente, o então conhecido Azul de *Turnbull's* (TB). Porém, através de estudos de espectroscopia Mössbauer^{11; 12; 13} de ^{57}Fe chegou-se a conclusão que o AP e o TB se tratavam do mesmo composto, o hexacianoferrato(II) de ferro(III).¹⁴ A razão para isso é o fenômeno conhecido como oscilação de valência, o qual foi primeiramente proposto por Robin, em 1962.¹⁵ Baseado na teoria do campo ligante, ele atribuiu a intensa coloração azul apresentada pelo AP a essa transferência de carga entre os íons de ferro do sólido.

A intensa e duradoura coloração azul apresentada pelo AP levou este a ser um dos primeiros pigmentos sintéticos amplamente utilizado por indústrias de tintas, impressoras, têxteis, entre outras.¹⁶ Junto com sua aplicabilidade industrial crescente, o AP também trouxe muitos questionamentos à comunidade científica no século XIX, a qual, estimulada pelo grande mercado industrial, empenhou-se para determinar as características físicas e químicas desse material. Décadas foram necessárias para que suas propriedades estruturais e eletrônicas fossem plenamente entendidas.¹⁶

Classicamente, duas formas eram conhecidas para o AP, as quais foram nomeadas devido à estabilidade coloidal que as partículas apresentavam após sua síntese. O AP insolúvel era obtido quando excesso de $FeCl_3$ era utilizado, o que ocasionava na floculação e sedimentação do sólido azul-escuro. Quando excesso de $hcf(II)$ era utilizado, o AP “solúvel” era obtido na forma de um sol, o qual permanecia estável durante meses. Keggin e Milles¹⁷, em 1936, foram os primeiros a resolver a estrutura cristalina do AP “solúvel” e insolúvel. Eles propuseram que ambos os sólidos possuíam estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada, $Fm\bar{3}m$, porém com fórmulas químicas distintas: enquanto o AP insolúvel correspondia a fórmula $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, o AP solúvel correspondia a $KFe[Fe(CN)_6]$. Décadas mais tarde, Ludi e colaboradores¹⁸, em 1973, e Herren e colaboradores¹⁹, em 1980, propuseram uma estrutura menos organizada, com um quarto dos sítios de $hcf(II)$ desocupados e a presença de quatorze a

dezesseis moléculas de água por célula unitária, Figura 2. As consequências dessa mudança serão discutidas posteriormente.

O entendimento da estrutura do AP foi importante para explicar as suas propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas, como também as de seus análogos.

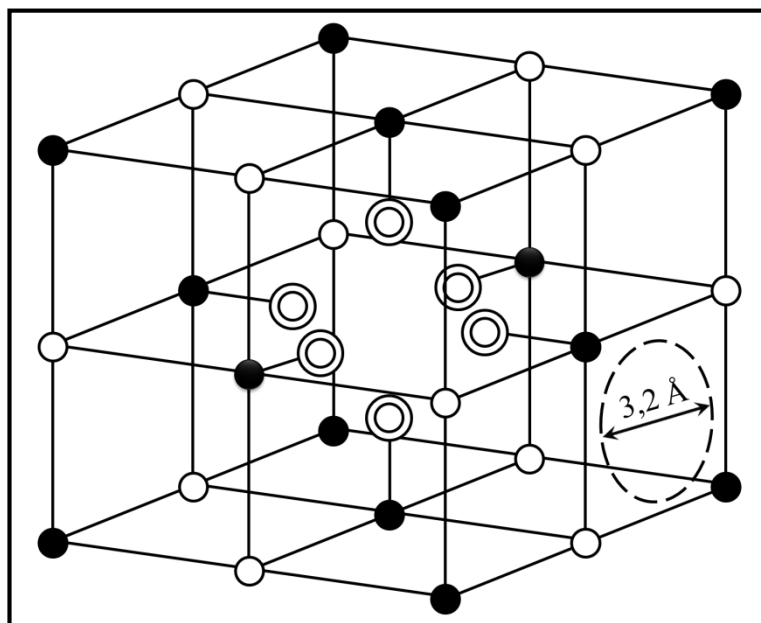
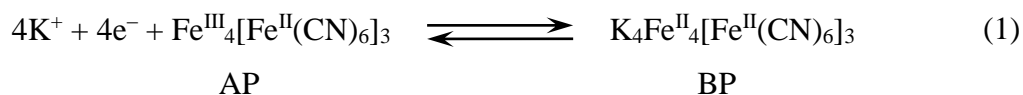


Figura 2. Cella unitária do AP resolvida por Ludi. Íons cianeto e águas não coordenadas foram omitidos como forma de manter a clareza da imagem (● = Fe^{III}; ○ = Fe^{II}; ⊙ = H₂O). Imagem adaptada da referência 18.

1.2.2 Atividade eletrocatalítica do AP

A ação eletrocatalítica desempenhada pelo AP foi descoberta por Itaya e colaboradores²⁰ no início da década de 1980. Em seu trabalho foi mostrado que este sólido, quando na sua forma reduzida, o Branco da Prússia (BP), possuía um efeito catalítico na redução do oxigênio molecular. Nesta forma, ambos os íons ferro se encontram no estado de oxidação +2, Equação 1. Outro avanço importante, descrito no mesmo trabalho, foi a identificação da atividade catalítica do AP frente à oxidação do peróxido de hidrogênio, um dos subprodutos de uma série de reações enzimáticas biológicas.²⁰ Esta propriedade do AP foi extensivamente estudada^{20; 21; 22} pois possibilitou a detecção seletiva do H₂O₂ em baixos potenciais (0,0 V vs Ag/AgCl/Cl⁻²¹), tornando-o um excelente candidato como agente mediador em biossensores.



Apesar do AP possuir exímias propriedades eletrocatalíticas, sua atividade eletroquímica está diretamente associada a sua estrutura zeolítica,²⁰ a qual possui canais com diâmetro de aproximadamente 3,2 Å²³, Figura 2. Para que a eletroatividade desse material seja assegurada, é necessário que exista um fluxo de cátions através de sua matriz de tal forma que o balanço de cargas durante processos de oxirredução seja eficientemente efetuado. Consequentemente, íons com raio hidrodinâmico maior que 1,6 Å, como é o caso do Na⁺ (1,83 Å²⁴), têm dificuldade, até mesmo são impedidos, de efetuar esses processos de compensação de cargas.²⁰ Outra desvantagem apresentada pelo AP é sua sensibilidade em meios alcalinos. Devido à alta afinidade dos centros de ferro(III) por íons hidroxila (OH⁻), em pHs acima de 6,4 é formado o Fe(OH)₃ ocasionando a dissolução do sólido.²⁵ Dessa forma, essas limitações restringem a utilização do AP em condições biológicas²⁶ ou na confecção de biossensores que trabalhem com enzimas que tenham atividade ótima em meio básico^{27; 28}, as quais são áreas de grande interesse na aplicação comercial.

Uma alternativa para se contornar esses problemas é o estudo de seus análogos. Neles os núcleos de ferro podem ser substituídos por outros metais de transição, com intuito de promover a distorção da estrutura cúbica para que uma estrutura mais desorganizada seja obtida, de forma a manter o caráter eletrocatalítico do material, sem que sua atividade seja perdida quando utilizado em ambientes que possuam alta concentração de íons Na⁺ ou pH elevado.

1.2.3 Análogos do AP

Uma vez apresentadas as características eletrocatalíticas do AP, um interesse crescente no estudo de sistemas análogos propagou-se no cenário científico, uma vez que facilmente pode ser realizada a troca de um ou ambos os núcleos metálicos nesse sistema, de forma a se obter novos compostos de propriedades diferenciadas, tornando-se assim uma prática viável de se estudar soluções para contornar as limitações apresentadas pelo AP.

De maneira geral, podemos nos referir a essa família de novos materiais pela fórmula genérica C_xM[']_w[M^{''}(CN)₆]_y•zH₂O, sendo C geralmente um cátion de metal alcalino responsável pela compensação de cargas na estrutura cristalina dos análogos, M['] e M^{''} cátions de metais de transição e x, w, y e z coeficientes estequiométricos.

Atualmente é possível encontrar uma grande variedade de trabalhos utilizando análogos do AP. Por exemplo, já foi retratada a atividade eletrocatalítica do hexacianoferrato(II) de cobalto (*Cohcf*) frente à oxidação de ácido ascórbico,²⁹ NADH,³⁰ Guanina e DNA.³¹ É possível também modificar as propriedades espectroscópicas deste material através do controle

da estequiometria e natureza do cátion C inserido em sua estrutura. Matsuda e colaboradores³² mostraram que é possível, através de um simples processo de sinterização, intercalar reversivelmente Na⁺ ou K⁺ na estrutura do *Cohcf*(II) promovendo mudanças na estrutura cristalina do material, ocasionando, assim, alteração em propriedades como a coloração e susceptibilidade magnética desse.

No caso do hexacianoferrato de níquel (*Nihcf*), estudos mostram sua eficiência electrocatalítica na oxidação de dopamina³³ e, quando associado ao polipirrol, a redução de H₂O₂.³⁴ Para o hexacianoferrato de rutênio (*Ruhcf*), mais recentemente, pesquisadores têm mostrado resultados quanto à oxidação de alcoóis, sulfetos e a redução de H₂O₂.³⁵

Neste trabalho, o interesse está no análogo hexacianoferrato de cobre (*Cuhcf*). Para esse material, estudos mostraram sua aplicabilidade em diversas áreas de pesquisa, como no desenvolvimento de dispositivos electrocrômicos,³⁶ biossensores,^{37; 38} eletrodos íon-seletivos,³⁹ armazenamento de energia⁴⁰ e de hidrogênio,⁴¹ entre outras.

1.2.4 O Hexacianoferrato(II) de Cobre (*Cuhcf*(II))

No *Cuhcf*(II), os íons de ferro(III) de *spin* alto ligados aos átomos de nitrogênio são substituídos por íons de cobre(II), Figura 3. Através dessa mudança, espera-se que haja uma maior desorganização na estrutura cristalina do sólido, devido à tendência do íon cobre(II) sofrer distorção. Dados na literatura sugerem que os canais do *Cuhcf* são maiores que do AP, com valor aproximado de 1,8 Å⁴², possibilitando que cátions de metais alcalinos maiores que K⁺ possam difundir na estrutura, sem perda da eletroatividade.

Observando cautelosamente a estrutura cristalina do *Cuhcf*(II) e considerando que esta é formada por átomos de Cu no centro e nas arestas e Fe nos vértices e faces, interligados por pontes cianeto, chegamos a fórmula química $4 \cdot \text{Cu}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{2-}$, a qual não possui um balanço de cargas estabelecido.

A primeira alternativa para contornar esse problema seria assumir a presença de defeitos na estrutura cristalina na forma de unidades de *hcf*(II) ausentes, duas por cela unitária, contendo moléculas de água coordenadas aos íons de Cu²⁺, semelhante a estrutura proposta por Ludi e colaboradores,⁴³ Figura 2. Um aspecto interessante nesta situação seria a mudança da mobilidade iônica na estrutura do material, uma vez que a difusão de íons não aconteceria necessariamente através dos canais provenientes da estrutura cristalina, mas também por meio das vacâncias de *hcf*(II), sendo este o caminho mais favorável para difusão de íons com grande raio hidrodinâmico.

A segunda alternativa seria a inserção de outros cátions, representados como A^{n+} na Figura 3, nos interstícios da estrutura zeolítica do sólido de forma a promover o balanço de cargas no sistema. Nesse caso, os cátions podem ser tanto íons de metais alcalinos, quanto o próprio Cu^{2+} . Esses íons, quando comparados aos íons metálicos coordenados, possuem uma maior mobilidade de forma que sua difusão em processos eletroquímicos é esperada, como também a natureza desses pode conferir propriedades sinérgicas ao material. Como um exemplo da importância destes íons não coordenados, Guadagnini e colaboradores⁴⁴ mostraram que o $Cuhcf(II)$ pode ser enriquecido com íons Cu^{2+} através de um processo simples de voltametria de varredura linear, obtendo assim eletrodos modificados com uma forma de $Cuhcf(II)$ rica em cobre que possuem um melhor desempenho frente a eletrocatalise do H_2O_2 .

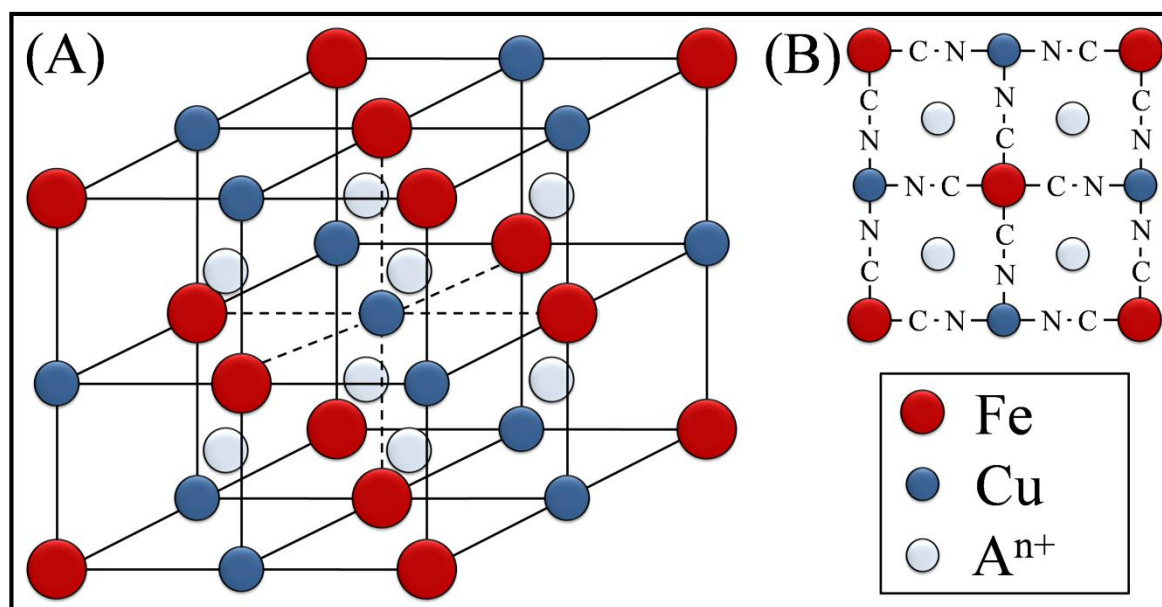


Figura 3. Esquema (A) tridimensional da cela unitária de estrutura cúbica do $Cu_hcf(II)$, como também (B) uma visão superior mostrando a coordenação dos átomos de N a átomos de Cu e dos átomos de C a átomos de Fe. Linhas tracejadas indicam ligantes CN em ponte no interior da cela unitária. Raios atômicos são arbitrários.

A valência do ferro presente no hexacianoferrato de cobre influencia diretamente suas propriedades, principalmente eletrônicas. Quando passamos da sua forma reduzida, portadora de intensa coloração avermelhada, para oxidada, o sólido passa a ter uma coloração levemente amarelada. Nesta reação, os núcleos de ferro com estado de oxidação $2+$, $Cu_hcf(II)$, passam para $3+$, formando o hexacianoferrato(III) de cobre ($Cu_hcf(III)$). Essa mudança no estado de oxidação é reversível e pode ser obtida através da aplicação de um potencial externo, de maneira que é possível manipular facilmente a coloração do material. Esse fenômeno é conhecido como eletrocromismo, propriedade a qual chama atenção por sua aplicabilidade tecnológica. Para que um sistema possa ser considerado eletrocromico, este deve mostrar distintas mudanças de

coloração reversíveis quando submetido a uma reação de oxirredução, podendo essas variações ocorrer entre transparente para colorido, como também a mudança entre cores. Algumas vantagens da utilização de materiais análogos ao AP frente a dispositivos baseados em cristais líquidos são: alto contraste, independência em relação ao ângulo de visão, estabilidade a raios ultravioleta e estabilidade e ampla operação em várias faixas de temperatura.⁴⁵ Exemplos de aplicações destes materiais seriam a confecção de janelas, espelhos retrovisores automotivos e displays inteligentes. A Figura 4 ilustra idealmente o controle da iluminação de um ambiente através da utilização de janelas eletrocromicas. À esquerda, o sistema é submetido a valores de potencial maiores que 1,0 V suficientes para que haja a formação do $Cu_{hcf}(III)$, material que não apresenta bandas de absorção na região visível do espectro, dando origem a janelas praticamente transparentes. Uma vez desejado, é possível mudar o potencial aplicado ao sistema ocasionando a conversão do material para sua forma reduzida, a qual apresenta intensa absorção na região do azul/verde, resultando em janelas de coloração avermelhadas.



Figura 4. Representação esquemática da mudança de cor de uma janela a partir da oxidação/redução do $Cu_{hcf}(II)$.

Como já comentado anteriormente, o AP e análogos são materiais nanoporosos de natureza zeolítica. Anos de discussão levaram ao refinamento da estrutura cristalina desses materiais comprovando a presença de defeitos na forma de unidades ausentes de $hcf(II)$ ou $hcf(III)$. Essas vacâncias, aliadas à estrutura zeolítica, possibilitam tanto uma difusão mais eficiente, quanto um maior armazenamento de moléculas e íons diversos na estrutura de tais materiais, tornando-os excelentes candidatos na construção de baterias⁴⁰, dispositivos para armazenamento de H_2 ⁴⁶ e sistemas íons-seletivos³⁹. Recentemente, Wessells e colaboradores⁴⁰ mostraram a possibilidade da utilização do $Cu_{hcf}(II)$ para construção de baterias de extrema longevidade, alta capacidade e eficiência e baixíssimo custo. Jiménez-Gallegos e colaboradores⁴⁶ observaram que o $Cu_{hcf}(III)$ possui alta capacidade no armazenamento de H_2 quando comparado a outros análogos do AP similares. Eles explicaram que esse fenômeno é

devido à presença de vacâncias ordenadas na estrutura do material, levando a uma estrutura cristalina cúbica tipo primitiva, $Pm\bar{3}m$, a qual possui maior espaço livre em seu interior.

Além de possíveis defeitos e distorções causados pela troca de íons Fe^{3+} por Cu^{2+} , a diminuição do tamanho das partículas do AP e seus análogos leva a melhora do desempenho electrocrômico e electrocatalítico desses materiais^{36; 47; 48}. Ao passo que a dimensão das partículas diminuem, um aumento drástico na proporção de átomos da superfície/ átomos do interior é observado. Como processos electroquímicos de transferência de carga e massa são extremamente dependentes de fatores de superfície, conseqüentemente esse drástico acréscimo da área superficial das NPs reflete no aumento da eficiência de dispositivos baseados em nanomateriais quando comparados aos mesmos utilizando os materiais em seu estado *bulk*. Dessa forma, além da síntese, cuidados devem ser tomados também na etapa de imobilização, a qual deve ser feita evitando que processos de coalescência ocorram, aumentando o tamanho das partículas.

1.3 Métodos de imobilização de NPs

Acompanhando o avanço no desenvolvimento e aprimoramento dos mais diferenciados nanomateriais, muitas metodologias de imobilização vêm sendo estudadas para suprir as diferentes dificuldades que surgem em decorrência de necessidades apresentadas por esses materiais. Dessa forma, a imobilização de NPs em um substrato também é uma etapa importante na construção de dispositivos nanoestruturados. A grande dificuldade desta etapa é, justamente, incorporá-las junto ao substrato sem prejudicar o seu caráter nanométrico, impedindo que se aglomerem. Outro exemplo reside no caso de biomateriais. Nestes, há a necessidade de que a imobilização seja efetuada em condições específicas de pressão, temperatura, força iônica e pH, uma vez que as atividades características apresentadas por biomoléculas são fortemente dependentes de suas estruturas quaternária, terciária e/ou secundária que, por sua vez, são dependentes das condições do ambiente. Em outras palavras: a imobilização deve ser conduzida em condições brandas (geralmente temperatura e pressão ambiente e pH próximo a sete) para que não ocorra a desnaturação do material biológico.

Como forma de contornar estes obstáculos, diversos métodos de imobilização podem ser encontrados na literatura, alguns envolvendo reações químicas e outros simplesmente fenômenos físicos. As mais comumente utilizadas são: deposição electroforética (EPD)⁴⁹, deposição electrostática camada por camada (*LbL*)^{36; 50}, deposição física de vapor (DFV)⁵¹, *casting* e *spin coating*⁵².

Dentre as metodologias citadas, o *LbL* tem recebido grande atenção no cenário científico por ser uma técnica simples, versátil e de baixo custo.^{50; 53; 54}

1.3.1 Princípios da deposição por *LbL*

Os estudos da formação de filmes auto-organizados tiveram início com os trabalhos de K. B. Blodgett e I. Langmuir^{55; 56; 57}, os quais desenvolveram uma técnica onde filmes finos formados sobre espelho da água podem, em seguida, ser delicadamente transferidos para substratos sólidos. Essa técnica ficou bastante famosa e leva o nome de seus desenvolvedores, método de Langmuir-Blodgett (LB).

Iler, décadas depois, ampliou os estudos de Langmuir quanto à formação de monocamadas a partir de interações eletrostáticas⁵⁸, mostrando a possibilidade da construção de estruturas organizadas em multicamadas utilizando espécies portadoras de cargas opostas, no caso, boemita e micropartículas coloidais de sílica.⁵⁹

Em estudos mais recentes Tillman e colaboradores⁶⁰ extensivamente trabalharam na formação de filmes auto-organizados em multicamadas utilizando moléculas orgânicas, podendo ou não conter grupos funcionais específicos, via adsorção covalente, ancoradas sobre substratos sólidos. Nessa metodologia se faz necessário, além da afinidade da primeira camada pelo substrato, a afinidade entre as moléculas que virão a formar as camadas subsequentes. A principal vantagem apresentada pelos filmes formados por esta técnica é a alta estabilidade devido à afinidade entre as espécies formadoras. Porém, a principal desvantagem é exatamente a necessidade de afinidade específica para que ligações sejam formadas, fator que limita o número de moléculas que podem ser utilizadas, como também dificulta a expansão desta técnica para materiais nano e micro estruturados.

Decher e colaboradores, ampliando os conceitos utilizados por Iler, descreveram uma metodologia muito mais simples e versátil para a formação de filmes auto-organizados. Seus estudos basearam-se na interação eletrostática de polieletrólitos com cargas superficiais opostas.^{61; 62} Entretanto, não tardou para que esse conceito fosse expandido para outros sistemas, podendo ser utilizado na imobilização de dendrímeros^{63; 64}, NPs metálicas^{64; 65} e de semicondutores⁶⁶, como também componentes biológicos como enzimas⁶⁷, proteínas^{68; 69}, DNA⁶⁸.

A Figura 5 traz uma representação da estruturação de um filme formado pela técnica de *LbL* sobre um substrato plano. Simplificadamente, através de interações eletrostáticas a sequencial adsorção de espécies portadoras de cargas opostas origina um filme com certo grau

de orientação, o qual pode facilmente ter sua espessura controlada a partir do número de bicamadas formadas. Além dessa configuração, a técnica pode ser expandida para a formação de filmes sobre micro e NPs de diferentes geometrias.⁷⁰ Sistemas mais complexos podem ser estudados utilizando uma maior diversidade de polieletrólitos/materiais como agentes formadores das bicamadas, salientando que essa é uma rota simples e direta quando se busca a obtenção de compósitos com propriedades sinérgicas.

Experimentalmente, a formação dos filmes por *LbL* é geralmente feita através de sucessivas imersões de um substrato sólido em soluções/suspensões contendo os agentes formadores das camadas. Cada par de camadas recebe a nomenclatura de bicamada, Figura 5. Na maioria dos casos, a formação de filmes por essa técnica é majoritariamente governada através de interações eletrostáticas entre espécies portadoras de um excesso de carga superficial. Porém, outros fatores provaram ser importantes na estabilização das estruturas, como forças de van der Waals⁷¹, ligações de hidrogênio^{72; 73; 74} e fenômenos de interpenetração entre camadas^{75; 76}. Manipulando esses fatores secundários à formação das bicamadas, além de contornar certas dificuldades na formação dos filmes, é possível obter filmes heteroestruturados com propriedades específicas, boa estabilidade e homogeneidade. Dessa forma, uma vez salientado o interesse da aplicação de eletrodos modificados por *LbL*, é interessante estudar os mecanismos envolvidos na compensação de carga e transporte de massa nestes sistemas.

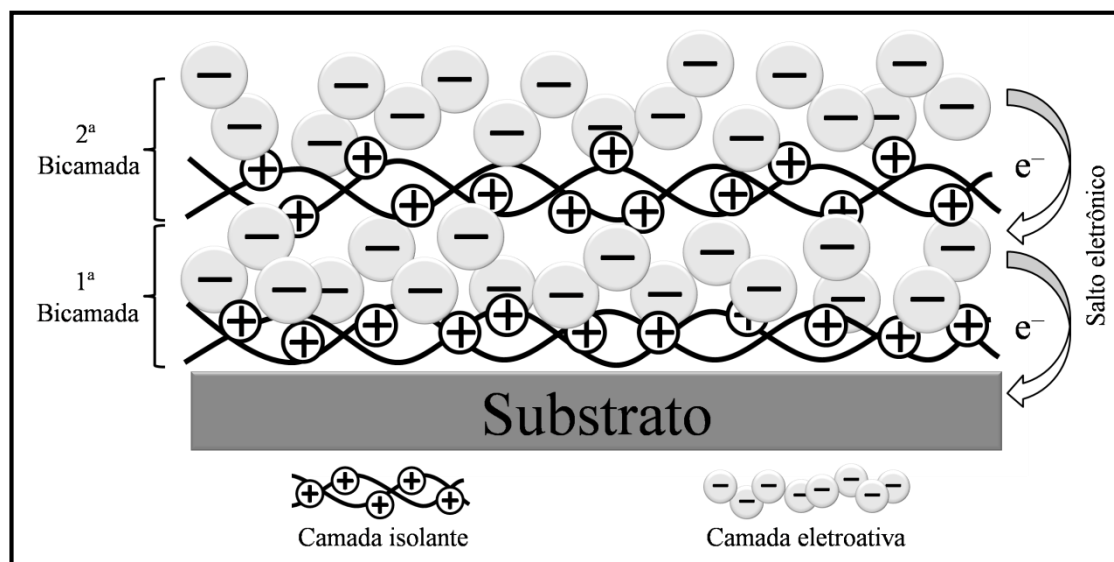


Figura 5. Esquema da estruturação de um filme formado pela técnica de *LbL* alternando, por exemplo, camadas de um polieletrólito catiônico e partículas de carga superficial negativa. Na figura, camadas eletroativas se comunicam a partir do fenômeno conhecido como “salto eletrônico” (do inglês, *electron hopping*). Imagem adaptada da referência 77.

Dentre os mecanismos de transporte de cargas não convencionais utilizados atualmente para explicar os fenômenos observados em filmes formados por *LbL*, Crespilho e colaboradores⁷⁷, em seu excelente trabalho de revisão, descreve os grandes avanços que Schlenoff e colaboradores^{75; 76} obtiveram em seus estudos acerca do entendimento mais aprofundado destes sistemas. Os resultados de Schlenoff demonstram que, quando camadas de materiais eletroativos são distanciadas da superfície do eletrodo através da intercalação de bicamadas isolantes, é observada a dispersão desse material eletroativo para as vizinhanças, podendo atingir distâncias de até 2,5 bicamadas. Além disso, também foi demonstrado que o transporte de elétrons através das bicamadas a partir do fenômeno conhecido como “salto eletrônico” (do inglês, *electron hopping*), Figura 5, é facilitado através da interpenetração entre camadas, sendo que pelo menos quatro bicamadas isolantes são necessárias para isolar completamente uma camada eletroativa de outra. Outra constatação feita em seus experimentos é de que não foi evidenciada a presença de íons salinos na estrutura dos filmes; essa constatação é particularmente interessante uma vez que ela será retomada nas discussões a certa da constituição dos filmes estudados neste trabalho.

Além dos estudos de Schlenoff, Crespilho salienta muitos outros que foram realizados sobre a eletroquímica de filmes formados por *LbL*. Os trabalhos mais abrangentes acerca do tema descritos em sua revisão estão reunidos na Tabela 1.⁷⁷

Tabela 1. Trabalhos importantes sobre a estruturação e eletroquímica de filmes formados por *LbL*.

Assunto pesquisado	Referência
Eletroquímica de filmes orgânicos ultrafinos	78
Transferência de elétrons entre camadas adjacentes	79
Transferência eletrônica e reações de oxirredução seletivas	80
Seletividade em sistemas formados por <i>LbL</i>	81
Transporte iônico através de polieletrólitos	82
Transporte seletivos de íons e moléculas através de membranas formadas por <i>LbL</i>	83

Dentre os trabalhos apresentados na Tabela 1, LindholmSethson⁷⁸ demonstrou como obter parâmetros físicos importantes de filmes formados sobre substratos sólidos a partir da resposta desses frente a medidas de impedância eletroquímica. Leite e colaboradores⁷⁹ estudaram a comunicação eletrônica entre camadas a partir do fenômeno de supressão de

fluorescência. Os autores comprovaram que a transferência eletrônica entre duas camadas eletronicamente ativas é possível mesmo quando estas são separadas por várias bicamadas eletronicamente inertes, sendo que quatro bicamadas são necessárias para impedir o processo de transferência eletrônica. Pardo-Yissar et al.⁸⁰ e Calvo et al.⁸¹ demonstraram que a natureza positiva ou negativa da camada mais externa em eletrodos modificados por *LbL* pode ser utilizada para controlar a seletividade de reações de oxirredução que se dão em suas superfícies. Garcia-Morales et al.⁸² e Tieke et al.⁸³ evidenciaram a possibilidade da utilização de eletrodos estruturados em camadas para confecção de sistemas onde o transporte seletivo de íons e moléculas pode ser obtido quando estuda-se a natureza estrutural das espécies formadoras das camadas.

1.3.2 Aplicações e vantagens de filmes formados por *LbL*

A adsorção de materiais em um substrato através de interações eletrostáticas para formação de estruturas auto-organizadas em camadas é um procedimento simples e direto que observa imensa aplicabilidade devido, principalmente, a sua versatilidade. Neste contexto, o destaque recebido atualmente pelos eletrodos modificados através da técnica de *LbL* fica evidente, uma vez que a utilização desta permite a obtenção de dispositivos com distintas propriedades sinérgicas e apreciável ordenação a partir do controle de diferentes parâmetros, como a natureza dos materiais utilizados, funcionalização do polieletrólito suporte, número e sequência das bicamadas, entre outros.⁷⁷ Além disso, como a auto-organização das estruturas pode ser efetuada em condições amenas de pressão e temperatura, a técnica de *LbL* encontra grande aplicabilidade na nanociência e nanotecnologia, em especial na confecção de dispositivos biológicos.⁵³

A Tabela 2 resumidamente traz exemplos de trabalhos envolvendo a formação de estruturas modificadas a partir da técnica de *LbL*, onde é possível observar a vasta gama de propriedades interessantes que podem ser obtidas através da arquitetura de sistemas auto-organizados em camadas. Além dessas, estruturas modificadas por *LbL* também abrangem estudos em catálise⁶⁷, armazenamento de energia⁸⁴ e entrega controlada de fármacos^{67; 85; 86}.

Além das propriedades eletroquímicas de eletrodos modificados por *LbL* até então discutidas, a possível orientação originada do sucessivo processo de formação auto-organizado das bicamadas é uma característica de interesse tanto científico como tecnológico, uma vez que essa estruturação ordenada pode levar a eletrodos com característica anisotrópicas. Porém, poucos estudos são encontrados na literatura que fazem um tratamento mais sistemático das

consequências desta ordenação nas propriedades dos filmes formados. Dessa forma, no presente trabalho, além da busca por propriedades sinérgicas através da modificação de eletrodos através da técnica de *LbL*, é objetivado o estudos mais aprofundados com relação a ordenação dessas estruturas auto-organizadas.

Tabela 2. Trabalhos onde são encontradas as principais aplicações para eletrodos modificados por *LbL*.

Composição	Aplicação estudada	Vantagens observadas	Ref
PB-NPs/LPEI	Eletrocromismo	Alto desempenho; promissor na utilização em displays flexíveis e na entrega controlada de fármacos	47
PB-NPs/PANI	Eletrocromismo	Alto contraste; dispositivos eletrocromicos multicoloridos	48
PVA/az6ac	Sistemas de transporte seletivos	Boa seletividade no transporte de cátions; alta eficiência de dessalinização de água	87
PDADMA/PSS; PAH/PSS; PVA/PVS	Sistemas de transporte seletivo	Transporte seletivo de íons e moléculas aromáticas; potencial aplicação em dispositivos de dessalinização	83
Cu $hcf(II)$ -NPs/PAH/GOx	Biossensores	Eletroatividade em diferentes eletrólitos; alta sensibilidade frente à redução de H ₂ O ₂	37
PVS/PAMAM-Au@Cohcf/GOx	Biossensores	Técnica inovadora com boa versatilidade; atividade eletrocatalítica frente à redução de H ₂ O ₂	88
(SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc) ₂ (SiPy ⁺ Cl ⁻ /GOx/Nf)	Biossensores	Excelente atividade eletrocatalítica frente ao H ₂ O ₂ ; bons limites de detecção, boa sensibilidade e rápido tempo de resposta	89

2. Objetivos Gerais e Específicos

2.1 Objetivos Gerais

É objetivada a síntese química e caracterização de NPs do análogo $Cu_{hcf}(II)$, como também efetuar sua imobilização pela técnica de *LbL*, visando um entendimento mais amplo das características estruturais e físico químicas tanto do análogo livre, como quando imobilizado em filmes auto-organizados.

2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Sintetizar quimicamente as NPs de $Cu_{hcf}(II)$, avaliando os fatores que levam a estabilização de suas suspensões coloidais;
- ❖ Avaliar, através das técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (XRD), características estruturais do material;
- ❖ Caracterizar as partículas através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), de forma a avaliar a natureza nanométrica e estruturação das mesmas;
- ❖ Efetuar a modificação de eletrodos pela técnica de *LbL*;
- ❖ Caracterizar os eletrodos modificados por medidas espectroscópicas de FTIR por reflectância especular, avaliando as consequências da organização em camadas nos espectros vibracionais das espécies imobilizadas.
- ❖ Conduzir estudos voltamétricos para avaliar as propriedades eletroquímicas dos filmes formados;
- ❖ Aliar os resultados espectroscópicos, de difração e eletroquímicos objetivando um melhor entendimento da natureza da eletroatividade do $Cu_{hcf}(II)$;
- ❖ Caracterizar os eletrodos modificados pelas técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), KCl (Sigma-Aldrich), poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDDA), de massa molecular média de 200000 a 350000 g mol^{-1} , (Sigma-Aldrich), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Synth), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Synth), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Synth) e KBr anidro (Aldrich) foram de grau analítico. Água desionizada obtida em equipamento Millipore, sistema de água Milli-Q, resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, foi utilizada no decorrer de todos os experimentos.

3.2 Síntese e Imobilização das NPs

Como forma de simplificar o entendimento dos procedimentos utilizados neste trabalho, um fluxograma foi construído com as principais etapas de síntese do $\text{Cu}hcf(\text{II})$ e as caracterizações feitas ao longo do projeto, Figura 6.

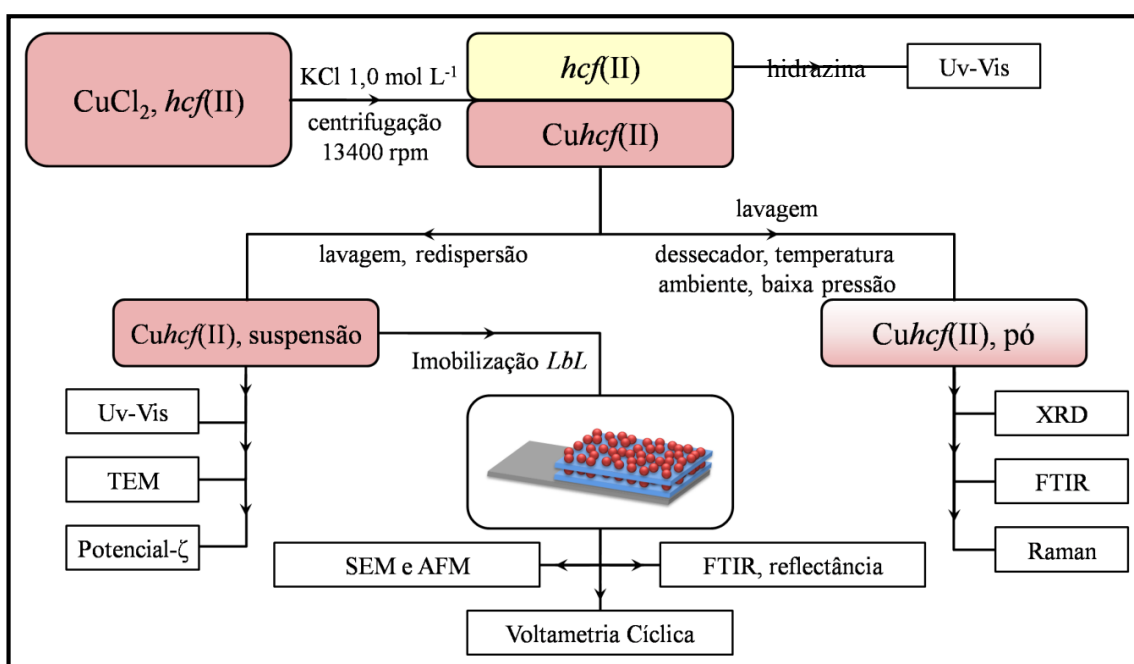


Figura 6. Fluxograma com os passos principais para a síntese do $\text{Cu}hcf(\text{II})$ e as caracterizações feitas das NPs e dos eletrodos modificados pela técnica de LbL.

Para síntese das NPs de $\text{Cu}hcf(\text{II})$, foi realizada, sob vigorosa agitação, a rápida adição de 10,0 mL de uma solução aquosa de CuCl_2 em 10 mL de uma solução aquosa de $\text{K}_4hcf(\text{II}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ambas em concentração de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$.³⁷

Volumes iguais da suspensão de $\text{Cu}hcf(\text{II})$ recém sintetizado e de uma solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foram transferidos para eppendorfs para centrifugação sob rotação de 13400 rpm, de modo a executar a separação do produto do sobrenadante. Espectros foram obtidos deste para verificar a presença de $hcf(\text{II})$ ou $hcf(\text{III})$, como também fazer uma análise quantitativa de $hcf(\text{II})$ com intuito de se determinar a composição aproximada do $\text{Cu}hcf(\text{II})$ sintetizado. O precipitado obtido foi lavado com água através da sua redispersão neste solvente para então ser novamente separado através de centrifugação. O sólido obtido então pode ser redisperso em água, obtendo-se uma suspensão estável, ou levado ao dessecador para secagem, sob baixa pressão e temperatura ambiente, para obtenção do material na forma de pó, o qual pode ser submetido a análises de XRD e espectroscopia Raman e FTIR.

A partir das suspensões de $\text{Cu}hcf(\text{II})$ foi possível realizar: a dispersão das partículas em grades para análise de TEM; análises de potencial Zeta como forma de verificar as cargas superficiais da NPs; a modificação de eletrodos de ITO (Delta Technologies, resistência $\leq 12 \Omega \text{ cm}^{-2}$, previamente limpos sob ultrassom por 5 minutos em KOH 0,1 M e, posteriormente, por mais 5 minutos em água desionizada) através da técnica de *LbL*, utilizando uma metodologia modificada baseada no trabalho de Baioni et al.³⁷, a qual consistiu em: 1º, submersão do eletrodo em uma solução de PDDA 10 mg mL^{-1} durante 5 min; a 2ª e 4ª etapas são de limpeza em água desionizada, onde o eletrodo é mantido durante 3 min; 3ª, imersão na suspensão das NPs durante 5 min. Ao final destas quatro etapas ocorre a formação de uma bicamada. Sucessivas bicamadas podem ser feitas com intuito de aumentar a espessura do filme. Uma vez modificados, como forma de caracterização dos filmes formados, foi possível realizar análises por espectroscopia FTIR por reflectância especular, ensaios eletroquímicos e medidas microscópicas por AFM e SEM.

A título de organização, a nomenclatura adotada para os filmes é o nome do substrato seguido por barra, entre parênteses e separados por barra os dois componentes que formam uma bicamada, seguido por um índice subscrito correspondendo ao número de bicamadas. Por exemplo, filmes formados sobre ITO, de cinco bicamadas de PDDA e NPs de $\text{Cu}hcf(\text{II})$ sintetizadas a partir de precursores com concentrações de 1 mmol L^{-1} , seriam intitulados como:



As especificações de cada uma das técnicas de caracterização utilizadas estão apresentadas separadamente a seguir.

3.3 Métodos de Caracterização

3.3.1 Espectroscopia FTIR

As análises de FTIR de pó dos materiais estudados foram feitas em um espectrofotômetro Bomem, Hartmann & Braun MB-Serie, com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando suporte de KBr anidro prensada sob pressão de 7 toneladas.

Os espectros de FTIR dos filmes formados por *LbL* sobre ITO foram obtidos a partir da técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Especular, usando um espectrofotômetro Vertex, com resolução de 2 cm^{-1} , com auxílio do acessório de ângulo rasante A518/Q de reflectância especular a 80° em relação a normal. Os espectros polarizados foram coletados utilizando-se um polarizador F-350 MIR, cristais ópticos KRS-5 (TlBr-TlI) e um suporte rotatório A-110, em ângulos de 0 e 90° . Eletrodos ITO não modificados foram utilizados para obtenção do branco.

3.3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio ótico de resolução espacial de $1\ \mu\text{m}$ (lente de 50x). Duas linhas de excitação foram utilizadas, laser de He-Ne ($632,8\text{ nm}$) e Ar (514 nm), fazendo-se 10 acumulações por espectro.

3.3.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (Uv-Vis)

As análises de espectroscópicas Uv-Vis dos precursores e das suspensões de *Cu_hcf(II)* foram feitas em um espectrofotômetro Agilent 8453, com resolução de $1,0\text{ nm}$, lâmpadas de deutério e tungstênio, utilizando-se cubeta de quartzo de caminho ótico de $1,0\text{ cm}$.

3.3.4 XRD

Os ensaios de XRD de pó foram obtidos utilizando o equipamento Shimadzu, LabX XRD-6000, com resolução de θ de $0,02$ graus, utilizando suporte de vidro e tempos de coleta de $0,6\text{ s}$, potencial de 40 V e corrente de 30 A .

3.3.5 Potencial Zeta

As análises de potencial Zeta das suspensões de NPs foram realizadas em um Zetasizer Nano ZS90, utilizando espalhamento de luz eletroforético (Electrophoretic Light Scattering)

com resolução de $0,12 \mu\text{m cm V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Como fonte luminosa foi utilizado laser de He-Ne (632,8 nm), com máximo de 4,0 mW.

3.3.6 Medidas eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos dos eletrodos modificados pela técnica de *LbL* foram conduzidos em um potenciostato Autolab, PGSTAT-30, em célula de três eletrodos, utilizando eletrodos de ITO com área delimitada de 1 cm^2 , contraeletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl/Cl⁻ saturado.

Eletrodos de ITO podem ser modificados por voltametria cíclica fazendo sua ciclagem com uma janela de potencial de 0,0 a 0,8 V e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} durante 25 ciclos, utilizando como eletrólito uma solução de $\text{K}_4\text{hcf(III)}$ e CuCl_2 ambos na concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

3.3.7 TEM

As imagens obtidas a partir da técnica de TEM foram obtidas no CME, em um microscópio JEOL, JEM 1200-EX II, utilizando-se grade de cobre de 400 *mesh* (Ted Pella, Inc.), revestidos com filme de FORMVARTM e carbono amorfo de aproximadamente 10 nm de espessura, com potencial de funcionamento de 120 kV.

O procedimento utilizado para a dispersão das amostras nas grades constituiu em, primeiramente, resfriá-las utilizando uma mistura fria à aproximadamente -2 C° . Sobre as grades resfriadas uma gota da suspensão das NPs foi repousada durante 5 min ou até evidenciado seu congelamento. Em seguida, as grades com as amostras foram deixadas secar sob temperatura e pressão ambiente, durante uma noite. Em seguida, essas foram transferidas para um dissecador onde foram secas à temperatura ambiente e baixa pressão por mais um dia.

3.3.8 SEM

As imagens obtidas a partir da técnica de SEM dos eletrodos modificados por *LbL* foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME), em um microscópio FEITM, QuantaTM 450 FEG, com potencial de 5 kV, *spot size* de 3 mm, distância de trabalho de 10 mm e acessório de desaceleração de feixe entre 1,0 e 4,0 kV, nenhum tratamento prévio foi efetuado nos eletrodos.

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada utilizando potencial de 12 kV, com *spot size* de 6,0 mm e distância de trabalho de 10,0 mm.

3.3.9 AFM

As imagens obtidas a partir da técnica de AFM dos eletrodos modificados pela técnica de *LbL* foram realizadas no CME, em um microscópio Shimadzu, SPM 9500 J3, com velocidades de varredura entre 0,5 e 0,7 Hz e deslocamento em Z de x8 ou x16, em modo contato.

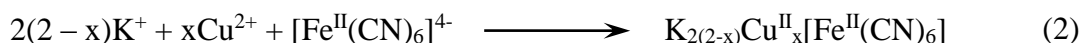
4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização das NPs de $Cu_{hcf}(II)$

A síntese do $Cu_{hcf}(II)$ a partir da mistura das soluções aquosas de $CuCl_2$ e $K_4hcf(II)$ é rápida e numa única etapa, e a formação do mesmo é bastante evidente devido à mudança na coloração da mistura de um amarelo pouco intenso para avermelhada bastante intensa. A suspensão das partículas é estável e não apresenta sinais de floculação e sedimentação no tempo de observação de até seis meses. Como para os análogos $Cohcf(II)$ e III , $Nihcf(II)$ e III) e o próprio AP, foi observado que suspensões estáveis de NPs só são obtidas quando $hcf(II)$ em excesso é utilizado em suas sínteses; além disso, o aumento da força iônica do meio através da adição de grandes quantidades de sal ($NaCl$ ou KCl) à suspensão provoca a agregação e sedimentação das NPs.

4.1.1 Espectroscopia Uv-Vis

A coloração levemente amarelada da solução dos reagentes se deve ao precursor $hcf(II)$. No espectro deste na região do Uv-Vis, Figura 7, não há presença de bandas significativamente intensas entre 400 e 1100 nm. São observados um ombro próximo a 321 nm, relacionado à transição $d \rightarrow d$ proibida por Laporte⁹⁰, $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$, e uma intensa absorção na região do ultravioleta abaixo de 300 nm, composta principalmente pela transição de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT).⁹¹ A solução contendo o precursor $CuCl_2$, devido sua baixa concentração, não apresenta coloração aparente. Somente quando a intensidade na região do infravermelho próximo é ampliada cinquenta vezes é possível observar a banda com máximo em 800 nm, relacionada à transição $d \rightarrow d$ do complexo hexaaquocobre(II), responsável pela coloração azul característica de soluções de $Cu(II)$. A equação 2 descreve a reação de formação do sólido.



Com a adição de $CuCl_2$ à solução contendo $hcf(II)$ há a formação do $Cu_{hcf}(II)$, evidenciada pela rápida mudança na coloração do sistema. Uma banda alargada e intensa centrada em aproximadamente 480 nm é observada, Figura 7, a qual confere coloração avermelhada a suspensão do sólido e classicamente é associada à oscilação de valência, $Cu^{II}Fe^{II} \rightleftharpoons Cu^IFe^{III}$, entre os íons de ferro e cobre⁹². No entanto, não há estudos mais

aprofundados que sustentem essa afirmação, logo, sendo uma caracterização comparativa ao fenômeno que ocorre no AP. A presença do ombro em 321 nm é, provavelmente, proveniente de precursores em excesso que não reagiram.

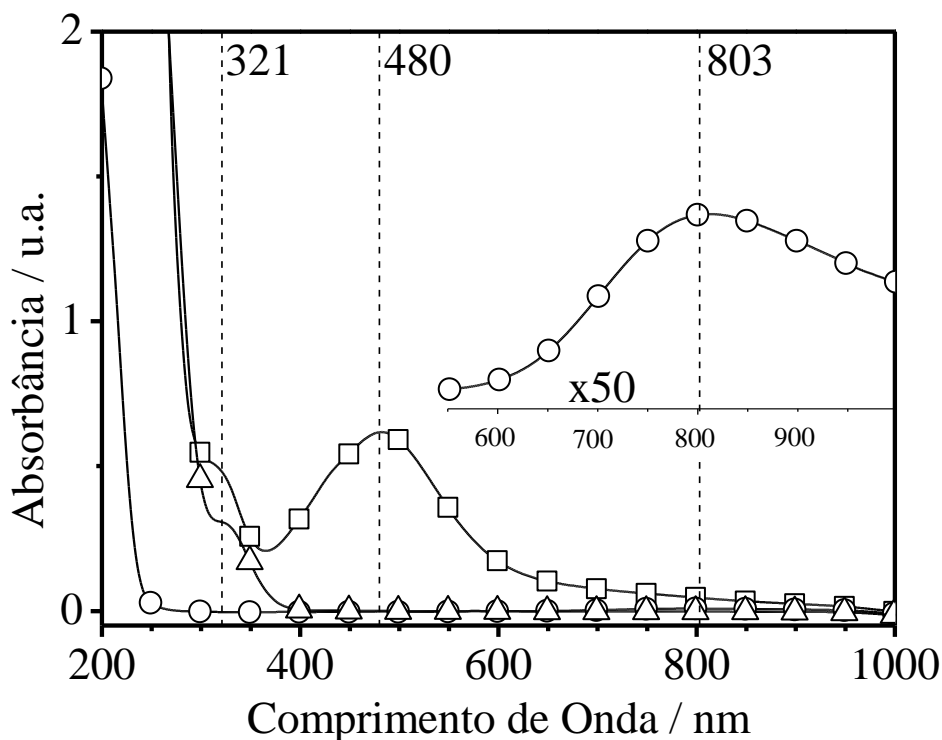


Figura 7. Espectros eletrônicos dos precursores ($-\Delta-$) $hcf(II)$ 1 mmol L^{-1} e ($-\circ-$) Cu^{2+} 1 mmol L^{-1} e da suspensão formada pelo sólido ($-\square-$) $\text{Cu}hcf(II)$, todos em água.

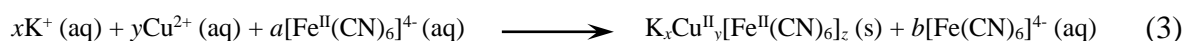
Na literatura é encontrado que a reação para formação dos análogos de cobre pode ocorrer tanto na presença de íons de metais alcalinos (K^+ e Na^+) como forma de estabilização de cargas na estrutura cristalina do composto,⁹³ como também na ausência destes. No último caso, íons Cu^{2+} seriam os responsáveis pela estabilização.^{92; 94}

A determinação da composição química do sólido é de grande importância, uma vez que diferenças nessa podem influenciar a estabilidade e atividade eletrocatalítica dos materiais. Para o AP, durante muitos anos discussões foram conduzidas quanto sua estrutura. Nos estudos pioneiros de Keggin e Miles¹⁷ duas estruturas distintas foram identificadas, conhecidas classicamente como as formas solúvel e insolúvel do AP. Ricci e Palleschi, comparando estudos mais recentes,²³ mostraram que uma maior estabilidade do AP é obtida quando eletrodos são modificados com AP solúvel.⁹⁵ Dessa forma, é plausível esperar diferente estabilidade e propriedades para análogos $\text{Cu}hcf(II)$ com composições distintas.

4.1.2 Análise composicional por Uv-Vis

Uma vez demonstrada a importância de se obter informações quantitativas sobre a estequiometria dos sólidos, tentou-se, através dos espectros Uv-Vis dos sobrenadantes obtidos nas etapas de separação e lavagem, determinar a quantidade de *hcf*(II) que não reagiu nas sínteses do $\text{Cu}hcf(\text{II})$. A partir desse valor é possível estimar a estequiometria dos compostos. Para tanto, é necessário que seja assumido que praticamente todo Cu^{2+} tenha sido consumido na reação; uma vez que este é o agente limitante, e também tendo em vista o baixíssimo valor de K_{ps} (10^{-40}) para espécies tipo AP,⁹⁶ a aproximação é bastante aceitável. Além disso, a ampliação em cinquenta vezes da mesma região indicada na Figura 7 nos espectros dos sobrenadantes não revela a presença da banda característica dos complexos de Cu em 803 nm. Uma limitação da técnica a ser salientada é sua inaptidão em quantizar o número de águas na estrutura dos materiais, o que seria de grande ajuda para sustentar o modelo de uma estrutura cristalina com a presença de defeitos.

Levando em consideração a reação esquematizada pela Equação 3,



uma vez sabendo a quantidade de *hcf*(II) que não reagiu, é possível obter os valores dos coeficientes estequiométricos através da equação de balanço de cargas do sistema, Equação 4,

$$x + 2.y - 4.z = 0 \quad (4)$$

onde x é a quantidade de K^+ a ser calculada, y é a quantidade inicial de Cu^{2+} e z é a quantidade de *hcf*(II) consumida, a qual pode ser obtida pela quantidade de *hcf*(II) inicial a menos a quantidade no sobrenadante $b - a - b = z$.

Analisando-se as Equações 3 e 4, caso a reação seja feita com concentrações iguais de Cu^{2+} e *hcf*(II) e, hipoteticamente, na ausência de K^+ , espera-se obter uma concentração de *hcf*(II) no sobrenadante igual a metade de seu valor inicial. Entretanto, na presença de íons K^+ , quanto maior for o consumo destes para a formação de $\text{Cu}hcf(\text{II})$, menos *hcf*(II) estará presente no sobrenadante após a reação.

A partir da Figura 8(A) é possível observar os espectros Uv-Vis do precursor *hcf*(II) antes da reação e do sobrenadante obtido na etapa de centrifugação e separação do $\text{Cu}hcf(\text{II})$. A queda de intensidade do ombro em 321 nm revela o consumo de grande parte do *hcf*(II). Também é possível observar, no espectro do sobrenadante, a presença de uma nova banda

Resultados e Discussão

assimétrica próxima a 420 nm e ombros na região de 300 a 350 nm, característicos da espécie *hcf(III)*.

Considerando que o objetivo desta etapa é quantificar a concentração de *hcf(II)*, a presença do complexo de ferro(III) causa grande interferência, pois o mesmo possui bandas relativamente intensas na região abaixo de 400 nm. Como forma de contornar esse problema, foi feito o tratamento do sobrenadante com o agente redutor hidrazina para a conversão do *hcf(III)* em *hcf(II)*. Esse agente foi escolhido pelo fato de não possuir bandas em regiões acima de 300 nm, não causando, assim, interferência na medida. Na Figura 8(B) são mostrados os espectros Uv-Vis do sobrenadante antes e depois do tratamento com hidrazina. É nítida a diferença entre os espectros, uma vez que os ombros na região próxima a 300 nm e a banda em 420 nm não estão mais presentes, indicando que o processo de conversão foi bem sucedido.

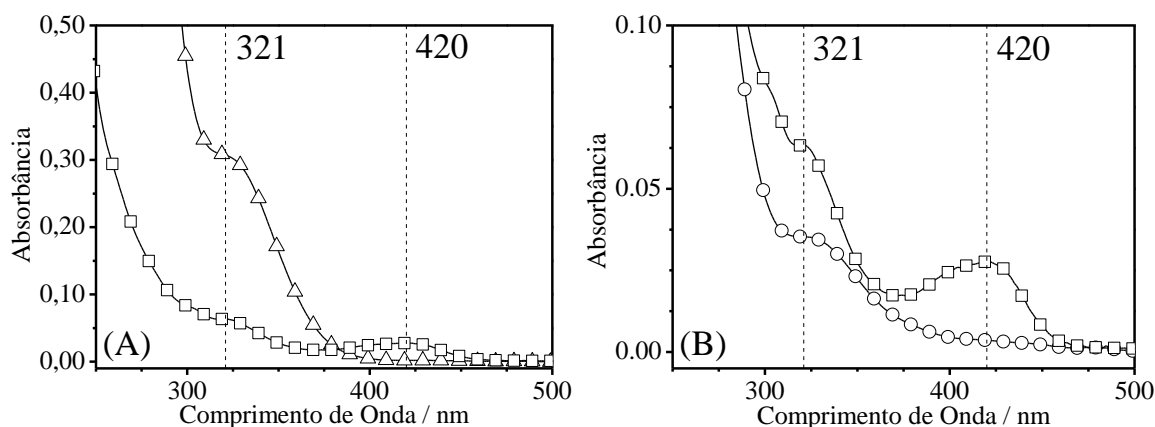


Figura 8. (A) Espectros Uv-Vis do (Δ) precursor *hcf(II)* e do (\square) sobrenadante após centrifugação e separação do $\text{Cu}hcf(II)$. (B) Espectros Uv-Vis do sobrenadante (\square) antes e (\circ) depois do tratamento com hidrazina.

Uma vez resolvido o problema da contaminação por *hcf(III)*, foram obtidos espectros de soluções de *hcf(II)* com concentrações variando de 0,050 até 0,500 mmol L⁻¹, Figura 9(A), com intuito de se construir uma curva analítica. O conjunto de dados obtidos a partir da absorção das espécies em 321 nm está apresentado na Figura 9(B). Uma boa linearidade foi obtida na região trabalhada, com coeficiente de correlação linear, r^2 , de 0,99978.

Tendo em vista que o *hcf(II)* possui K⁺ como contra íon ($\text{K}_4hcf(II) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), é esperado que parte desses cátions sejam utilizados na reação, considerando a necessidade da compensação de cargas na estrutura cristalina do material. Como são utilizados 1,0 mmol L⁻¹ de ambos os reagentes, CuCl₂ e *hcf(II)*, são esperados valores menores que 0,50 mmol L⁻¹ nas análises da concentração de *hcf(II)*.

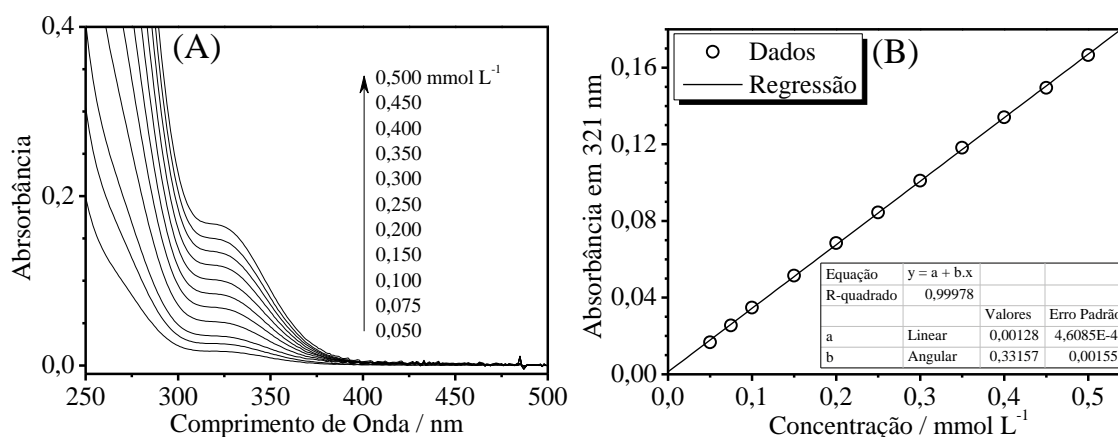


Figura 9. (A) Espectros na região do Uv-Vis para construção da (B) curva analítica para análise da concentração de *hcf*(II) nos sobrenadantes para as reações de formação do $\text{Cu}hcf(\text{II})$.

As amostras de 01 a 04 correspondem aos sobrenadantes obtidos a partir da síntese do $\text{Cu}hcf(\text{II})$ utilizando precursores com concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; nas amostras 03 e 04, um excesso de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl foi adicionado à reação para que fosse investigada a influência da concentração de cátions K^+ na síntese do material. A Tabela 3 apresenta os resultados de absorvância e concentração de *hcf*(II) nos sobrenadantes e as fórmulas químicas dos materiais analisados.

Tabela 3. Valores de absorvância em 321 nm para os sobrenadantes das reações de formação do $\text{Cu}hcf(\text{II})$, com e sem adição de KCl, seus respectivos valores de concentração de *hcf*(II) (correções quanto as etapas de diluição já foram efetuadas) e as respectivas fórmulas químicas obtidas.

Amostra	KCl	Abs. em 321 nm		Conc. de <i>hcf</i> (II) / mmol L^{-1}		Fórmula
		Duplicata	Média	Duplicata	Média	
01	Com	0,0210	0,0225	0,2381	0,2560	$\text{K}_{1,32}\text{Cu}_{1,34}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
		0,0240		0,2739		
0,0227		0,0226	0,2581	0,2569		
0,0225			0,2557			
03	Sem	0,0253	0,0256	0,1449	0,1469	$\text{K}_{1,66}\text{Cu}_{1,17}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
		0,0260		0,1490		
0,0269		0,0262	0,1547	0,1506		
0,0255			0,1464			

A partir dos resultados é possível observar que, como previsto, foram obtidas concentrações menores que $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ de *hcf*(II) em todas as amostras, como também, quando as reações são feitas na presença de uma maior concentração de K^+ , menores foram as concentrações de *hcf*(II) no sobrenadante. Uma vez obtidas as concentração de *hcf*(II), é

possível determinar a estequiometria dos materiais a partir das Equações 3 e 4. Chegamos, então, que a proporção K/Fe e Cu/Fe são, respectivamente, de aproximadamente 1,31 e 1,345, quando não há adição de KCl ao sistema, e 1,65 e 1,175, quando há a adição de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl.

Sendo assim, apesar das aproximações assumidas, o experimento comprova que há a presença de potássio na estrutura dos materiais. Como também fica claro que a concentração de K^+ no momento da formação dos materiais influencia em sua estequiometria final. O entendimento das questões composicionais levantadas neste capítulo pode ser de grande ajuda futuramente para o entendimento tanto de características estruturais como do comportamento eletroquímico dos materiais estudados. Como já discutido anteriormente, o AP solúvel e insolúvel possuem diferente estabilidade eletroquímica devido à, basicamente, suas diferenças composicionais, onde o material solúvel, que possui íons K^+ em sua estrutura, é o mais estável.

4.1.3 Potencial Zeta

O princípio utilizado para a construção de sistemas estruturados na forma de camadas a partir da técnica de *LbL* consiste, primariamente, na atração eletrostática entre espécies portadoras de cargas superficiais opostas. A partir deste conceito, a imobilização de partículas suficientemente pequenas que possuam excesso de carga superficial pode ser efetuada, como já comentado anteriormente. O potencial Zeta é uma técnica que indiretamente nos revela a carga superficial de partículas em suspensão a partir da mobilidade eletroforética destas quando submetidas a um campo elétrico externo.⁹⁷ Uma vez que um dos propósitos deste trabalho é a confecção de eletrodos modificados por NPs de *Cu₂(OH)₂(CO₃)*(II), esta técnica é uma ferramenta fundamental de caracterização para comprovar a carga superficial das partículas, como também elucidar questões acerca da natureza da alta estabilidade coloidal dos sistemas estudados.

Simplificadamente, dois efeitos principais são utilizados como forma de impedir a agregação de NPs: efeito estérico e repulsão eletrostática. Neste último, a estabilização é resultado de uma dupla camada de íons adsorvidos à superfície carregada das partículas, evitando agregação devido à barreira energética que é criada pela repulsão eletrostática entre elas. Essa dupla camada consiste de uma camada fixa de íons de carga contrária à da superfície da partícula (camada de Stern) e de uma camada móvel de íons (camada difusa), Figura 10(A).⁹⁸

Para que as NPs de um dado sistema coalesçam, é necessário que elas possuam energia suficiente para superar a barreira energética criada devido à repulsão eletrostática, representada como uma dupla seta na Figura 10(B), chamada de E_B . Nessa figura, é apresentado o perfil da

energia potencial E_P , linha tracejada, de um sistema simplificado de duas partículas, o qual principalmente possui contribuição das forças repulsivas eletrostáticas, E_R , e atrativas de van der Waals, E_A . Ao momento que as duas partículas se aproximam, a repulsão eletrostática entre elas eleva a energia potencial do sistema até o momento em que forças atrativas e repulsivas igualam-se, atingindo o máximo local, E_B . A partir deste ponto, uma futura aproximação faz com que as forças atrativas sejam predominantes, levando as partículas a coalescerem. De maneira geral, quanto maior a E_B , mais estável é a suspensão coloidal. Uma vez que essa barreira está intimamente ligada à dupla camada, fatores que reduzam a espessura desta, como o aumento da concentração de partículas ou o aumento da força iônica do meio, são os principais agentes que promovem a agregação e sedimentação das NPs em sistemas estabilizados puramente por repulsão eletrostática.⁹⁸

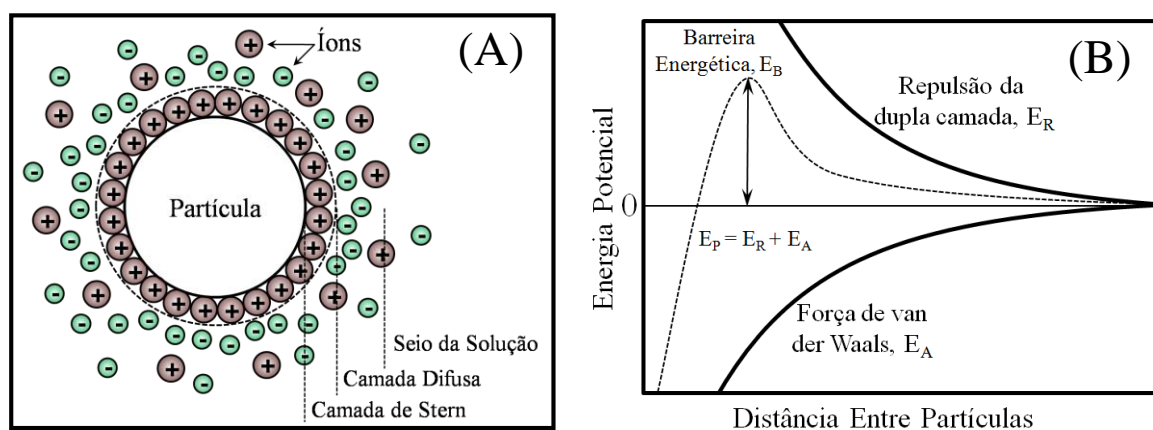


Figura 10. Representação (A) da dupla camada de uma partícula que possui carga negativa superficial e (B) o gráfico de energia potencial de interação entre duas partículas. Imagem adaptada da referência 98.

Experimentalmente foi constatado uma alta estabilidade para as suspensões de NPs de $Cu_{hcf}(II)$. Ao longo de seis meses de estocagem, nenhum precipitado aparente foi observado. Uma vez que nenhum passivante tradicional foi adicionado na síntese das NPs, acredita-se que um efeito majoritariamente eletrostático repulsivo é o responsável por essa estabilidade. Além disso, foi observado também que suspensões estáveis de espécies $M'_n[M''(CN)_6]_m$ ($M' = Fe^{2+}$, Co^{2+} , Cu^{2+} ou Ni^{2+} e $M'' = Fe^{2+}$ ou Fe^{3+}) podem ser obtidas quando um excesso de $[M''(CN)_6]^{n-}$ é utilizado durante a síntese. Caso seja utilizado um excesso de M'^{m+} de forma que a razão $M'^{m+}/[M''(CN)_6]^{n-}$ seja maior ou igual a aproximadamente 1,5, a floculação e sedimentação das partículas ocorre. Desse modo, fica evidente de que o $hcf(II)$ é importante para explicar a estabilização não somente das NPs de $Cu_{hcf}(II)$, mas também da série de análogos $M'_n[M''(CN)_6]_m$.

Para averiguar a carga superficial das NPs estudadas e tentar determinar sua natureza, tendo em vista que a composição variável do $Cu_{hcf}(II)$ pode ter influência sobre a estabilidade da suspensão de suas NPs, foram conduzidas análises de potencial Zeta utilizando suspensões de NPs de $Cu_{hcf}(II)$ sintetizadas em duas condições diferentes: ausência e presença de um excesso de KCl. Na primeira condição, foram submetidas à análise duas amostras: uma suspensão de NPs logo após a síntese, sem passar pela etapa de lavagem, Figura 11(A), e uma suspensão de NPs redispersas após a etapa de lavagem, Figura 11(B). Já na segunda condição, visto que a presença de um excesso de KCl durante a síntese leva a precipitação das NPs, somente a análise de amostras após a etapa de lavagem foi possível, Figura 11(C).

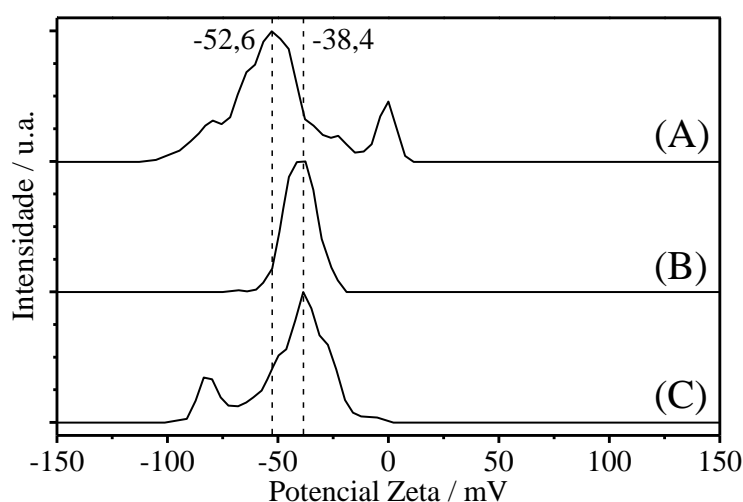


Figura 11. Gráficos de potencial Zeta para suspensões de NPs de $Cu_{hcf}(II)$: (A) logo após a síntese na ausência de um excesso de KCl sem passar pela etapa de lavagem, (B) precipitadas pela adição de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, centrifugadas, lavadas e redispersas e (C) sintetizadas com um excesso de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, separadas por centrifugação, lavadas e redispersas.

É possível observar que as partículas nas três amostras analisadas possuem um excesso de cargas superficiais negativas, evidenciadas pelos valores negativos de potencial Zeta. Dentre elas, aquela que não foi submetida à lavagem possui o maior valor modular de potencial, $-52,6 \text{ mV}$, indicando uma maior carga superficial. Para as outras duas amostras, suspensões de NPs sintetizadas na ausência ou na presença de um excesso de KCl e submetidas a etapa de lavagem, pode ser observada uma grande semelhança entre os valores de potencial Zeta. Ambas apresentam um valor próximo a -38 mV , cerca de 14 mV menor quando comparadas a primeira amostra descrita.

Os resultados até então apresentados estão de acordo com os aspectos experimentais da síntese do AP e seus análogos, onde suspensões coloidais estáveis são obtidas quando excesso de $hcf(II)$ ou $hcf(III)$ é utilizado, como já comentado anteriormente. O maior valor de potencial Zeta para a amostra que não foi submetida à etapa de lavagem indica que o $hcf(II)$

possui importância na estabilização das NPs de $Cu_{hcf}(II)$. Nestas condições de análise, o $hcf(II)$ utilizado em excesso para formação do $Cu_{hcf}(II)$ ainda está presente no momento da medida. Provavelmente, a maior carga observada é derivada da adsorção de íons $hcf(II)$ à superfície das partículas, o que conseqüentemente confere uma maior estabilidade à suspensão. Entretanto, a adsorção desses não é exclusivamente a fonte das cargas negativas superficiais nas partículas. Após estas serem lavadas e redispersas, elas ainda apresentam um valor negativo de potencial considerável, apesar de menor, o que indica a presença de cargas negativas superficiais em menor quantidade.

Como já demonstrado anteriormente, a estequiometria do $Cu_{hcf}(II)$ é dependente da concentração de íons K^+ durante sua síntese, os quais são parcialmente responsáveis pelo balanço de cargas na estrutura cristalina do material. Dessa forma, é plausível considerar que exista alguma relação entre a estequiometria do material e o excesso de cargas superficiais em suas partículas. Porém, tendo em vista a semelhança entre os valores de potencial Zeta observados experimentalmente para as amostras de partículas com diferentes estequiometrias, ambas lavadas e redispersas, Figura 11(B) e (C), temos indícios de que a natureza do excesso de cargas negativas superficiais é independente da estequiometria do $Cu_{hcf}(II)$.

Além das hipóteses já discutidas, é reportado na literatura que, quando sintetizadas na presença de ultrassom, NPs de $Cu_{hcf}(II)$ possuem um excesso de carga superficial negativa devido a espécies CN^- , não coordenadas a íons metálicos, adsorvidas na superfície das partículas.³⁶ Uma vez que neste trabalho as NPs não foram sintetizadas na presença de ultrassom, é improvável de que íons CN^- sejam os responsáveis pelo excesso de cargas superficiais. Concordantemente, análises por espectroscopia Raman, que serão discutidas posteriormente, não evidenciaram a presença desses íons CN^- livres para as partículas aqui descritas. Desta forma exclui-se a possibilidade de que as cargas superficiais sejam derivadas da presença de espécies CN^- livres adsorvidas.

Com base no que foi discutido até o momento, conclui-se que o caráter negativo superficial evidenciado para NPs de $Cu_{hcf}(II)$ é independente da estequiometria do material e dependente, porém não é exclusivamente originado, de espécies $hcf(II)$ adsorvidas em sua superfície. Além disso, através de análises espectroscópicas se excluiu a possibilidade da presença de espécies CN^- livres adsorvidas. Dessa forma, a carga superficial negativa observada deve ser intrínseca ao material.

A alta energia superficial apresentada por superfícies sólidas origina-se do fato de que no limite superficial de uma partícula uma alta densidade de defeitos estruturais está presente, como crescimento descontínuo do cristalito, heterogeneidade química, átomos com número de

coordenação incompleto, entre outros. Assim, tais defeitos podem ser utilizados para explicar a causa do excesso de cargas superficiais nas partículas de $\text{Cu}hcf(\text{II})$. Considerando que as NPs desse material são sintetizadas utilizando $hcf(\text{II})$ em excesso, o crescimento dessas é limitado pela disponibilidade de íons Cu^{2+} em solução. Uma vez consumidos, conseqüentemente, a compensação de cargas dos ligantes CN^- terminais não pode ser efetuada. Dessa maneira, a superfície das partículas deve, inevitavelmente, possuir unidades de $hcf(\text{II})$ com sítios não coordenados, Figura 12, resultando no excesso superficial de cargas observado nas análises de potencial Zeta.

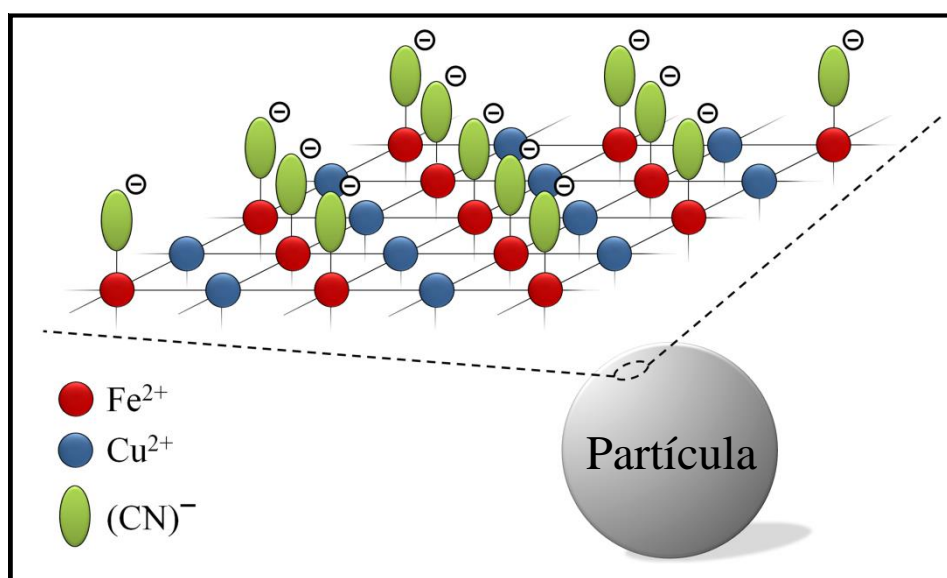


Figura 12. Representação idealizada da superfície de uma partícula de $\text{Cu}hcf(\text{II})$ com ligantes CN^- terminais não coordenados concedendo caráter negativo superficial à partícula. Na figura, íons Fe^{2+} são ligados aos íons Cu^{2+} por ligantes CN^- em ponte (de maneira linear na forma $-\text{Fe}-\text{C}-\text{N}-\text{Cu}-$) que estão sendo representados como linhas cheias com intuito de manter a clareza da imagem. As linhas que desvanecem simbolizam que a estrutura estende-se tridimensionalmente.

4.1.4 TEM

Uma vez discutido a origem da estabilidade coloidal das NPs de $\text{Cu}hcf(\text{II})$, imagens de TEM foram obtidas para as NPs sintetizadas a partir de precursores na concentração de 1 mmol L^{-1} , precipitadas com $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, lavadas e redispersas, Figura 13(A-C). É possível confirmar que as partículas do $\text{Cu}hcf(\text{II})$ encontram-se em tamanho nanométrico. A partir do histograma montado, Figura 13(D), chegou-se que o valor médio do diâmetro das partículas de $15 \pm 2 \text{ nm}$. Também fica evidente a partir das imagens que existem tanto partículas dispersas, Figura 13(B), como também aglomerados com tamanho na ordem de $0,5 \mu\text{m}$, Figura 13(C); fato plausível, visto que não é utilizado passivante como forma de conter a agregação.

Resultados e Discussão

Entretanto, mesmo com a formação dessas microestruturas, não é constatado experimentalmente a redução de sua estabilidade coloidal, uma vez que a sedimentação das mesmas não ocorre mesmo após grande período de estocagem.

Tanto o valor de diâmetro médio obtido, quanto à aglomeração das partículas para a formação de estruturas porosas estão de acordo com dados previamente publicados na literatura.^{36; 40; 99} Além disso, análises de difração de elétrons foram conduzidas para avaliar a cristalinidade das NPs, porém sua sensibilidade frente ao feixe de elétrons de alta energia impossibilitou a obtenção de dados confiáveis.

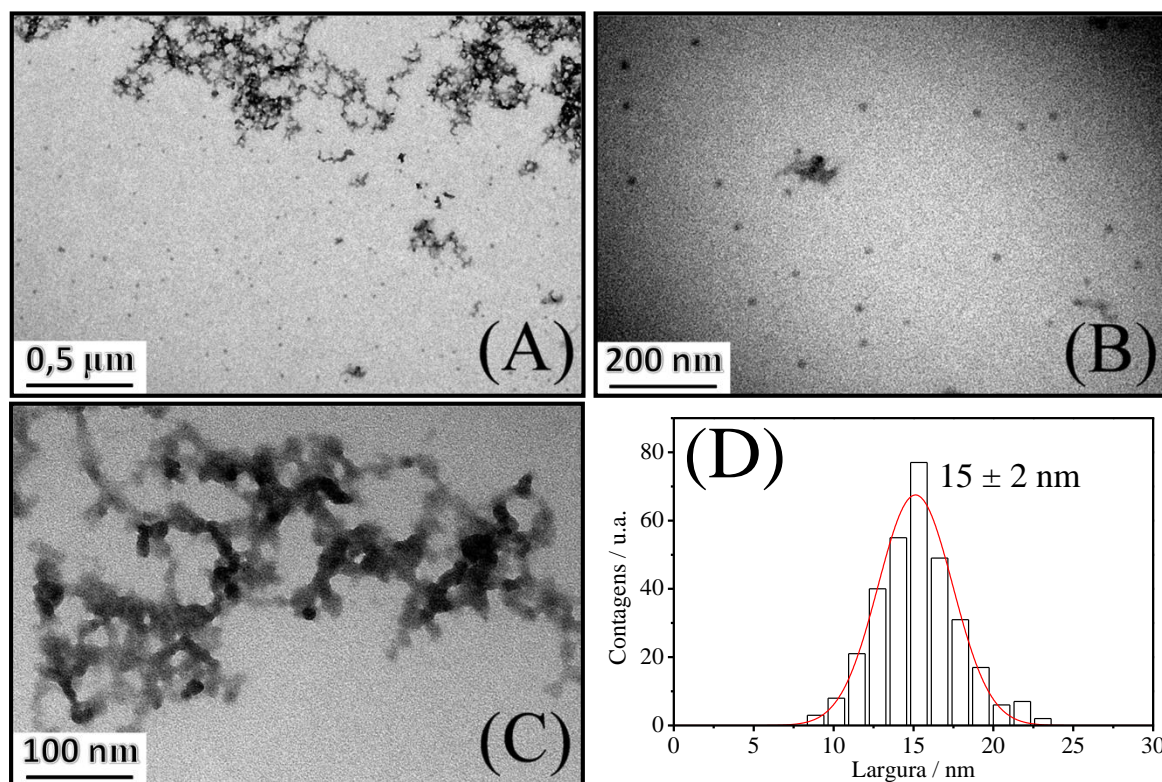


Figura 13. Imagens de TEM das NPs de Cu/hcf(II) em três diferentes magnificações: (A) 10000, (B) 25000 e (C) 50000 vezes. (D) Histograma construído utilizando uma população de 320 partículas indicando a largura média das NPs.

4.1.5 XRD

Dentre as características apresentadas por compostos análogos ao AP, sua estrutura cristalina chama atenção pelo fato dela possuir cavidades zeolíticas que podem ser preenchidas por moléculas diversas, característica desejada quando é visado o desenvolvimento de, por exemplo, biossensores^{37; 38}, eletrodos íon-seletivos³⁹, armazenamento de hidrogênio⁴¹. Dessa forma, análises de XRD foram realizadas para investigar a cristalinidade e estruturação dos materiais estudados.

A partir do difratograma das NPs de $Cu_{hcf}(II)$, que é idêntico ao padrão JCPDS card No 86-0513, é possível observar picos alargados e de baixa intensidade, revelando cristalinidade no material obtido, Figura 14(A). O padrão de difração encontrado corresponde ao sistema cristalino cúbico do tipo face centrada (CFC), $Fm\bar{3}m$, equivalente ao do AP,¹⁰⁰ apresentando um pequeno deslocamento para menores ângulos. A partir do padrão e posição dos picos é possível calcular o parâmetro de cela para o sólido. Em sistemas cúbicos, a Equação 5 descreve a distância entre dois planos adjacentes d ,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (5)$$

onde a é o parâmetro de cela e h , k e l são os índices de Miller para a família de planos em questão. Por ser cúbico, $a = b = c$, Figura 14(B).¹⁰¹

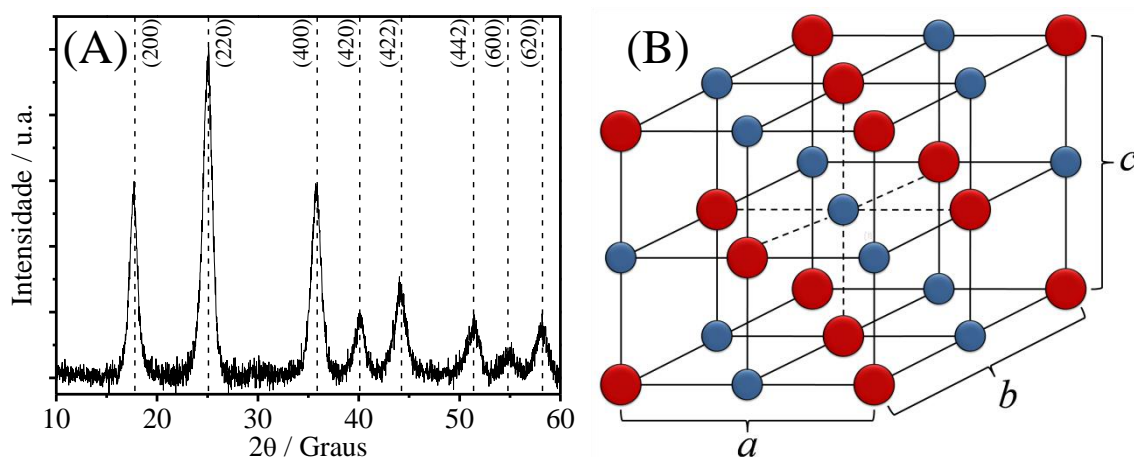


Figura 14. (A) XRD de pó das NPs de $Cu_{hcf}(II)$, medido a partir de radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). (B) Representação da cela unitária do $Cu_{hcf}(II)$ de estrutura CFC explicitando as dimensões $a=b=c$ da cela.

Através das oito famílias de planos indicadas na Figura 14(A), foi calculado o valor médio do parâmetro a para o $Cu_{hcf}(II)$, exceto para a família (442), onde foi observado um valor discrepante de a (os valores obtidos e parâmetros utilizados estão resumidos na Tabela 4). O valor médio encontrado foi de $10,07 \text{ \AA}$, o qual se apresenta um pouco menor do que o do AP, que é de aproximadamente $10,15 \text{ \AA}$ ^{15; 17; 102; 103}. Esse valor menor é concordante com dados publicados na literatura, os quais se encontram na faixa de $10,10 \text{ \AA}$ ^{40; 42; 93; 94; 104}. Dessa forma, intuitivamente espera-se que os canais presentes na estrutura do $Cu_{hcf}(II)$ possuam raios menores do que os presentes no AP, contrariando o que é comumente aceito e utilizado para explicar a eletroatividade dos análogos na presença de cátions como o NH_4^+ e Na^+ : a premissa de que os canais nos análogos são maiores.

A partir da teoria cinemática de espalhamento, o alargamento dos picos de difração em análises de XRD pode ocorrer tanto com a diminuição das dimensões dos cristalitos, quanto com o aumento significativo das imperfeições nas estruturas cristalinas^{105; 106}. Dessa forma, é possível estimar o tamanho dos cristalitos de um material, como imperfeições em sua estrutura cristalina, a partir da análise do perfil apresentado pelos picos de seu difratograma. No caso de NPs monocristalinas, o valor obtido está diretamente associado ao tamanho médio destas, sendo uma poderosa alternativa a análise feita por imagens de TEM. Para tanto, utiliza-se a equação de Scherrer¹⁰⁷, Equação 6, fazendo-se a análise da largura a meia altura (FWHM) dos picos de difração,

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (6)$$

onde D é o tamanho médio do cristalito, K é uma constante adimensional chamada de fator de forma e geralmente é assumido um valor de 0,89 para sistemas cúbicos, λ é o comprimento de onda do raio-X (0,154056 nm), β é a FWHM do pico analisado e θ é o ângulo de Bragg.

Tabela 4. Parâmetros utilizados no cálculo do parâmetro de cela a e da largura média dos cristalitos l para o $Cu_{1-x}Zn_x$ (II), obtidos da Figura 14(A).

Pico	Posição / graus	FWHM / graus	Índices de Miller			$a / \text{Å}$	l / nm
			h	k	l		
1	17,53	1,03	2	0	0	10,11	7,72
2	24,89	1,23	2	2	0	10,11	6,57
3	35,66	1,24	4	0	0	10,06	6,68
4	40,10	1,39	4	2	0	10,05	6,03
5	44,04	1,62	4	2	2	10,06	5,22
6	51,23	1,81	4	4	2	10,69*	4,81
7	54,62	1,44	6	0	0	10,07	6,13
8	57,95	1,33	6	2	0	10,06	6,73

* Valor discrepante dos demais resultados, todos obtidos através da Equação 5.

Utilizando-se gaussianas estimadas para obtenção dos valores de FWHM dos picos de difração, calculou-se o tamanho médio dos cristalitos para cada pico no difratograma, Tabela 4. Através da média deste conjunto de dados, o tamanho médio encontrado foi de $6,24 \pm 0,91$ nm. Este valor mostra-se inferior ao diâmetro médio das partículas encontrado por imagens de TEM, 15 ± 2 nm, sugerindo que as NPs de $Cu_{1-x}Zn_x$ (II) são policristalinas.

Analisando a equação de Scherrer, espera-se que picos em maiores valores de ângulo possuam uma FWHM proporcionalmente maior de modo que o produto $\beta \cdot \cos \theta$ permaneça

aproximadamente constante, uma vez esperado a maior proximidade possível entre os valores de D obtidos através de diferentes picos. Experimentalmente, observou-se que quanto maior a posição do pico, menor o tamanho do cristalito, indicando um alargamento dos picos de difração maior do que o previsto pela equação. Como comentado anteriormente, dois são os principais efeitos que contribuem para o alargamento dos picos em análises de XRD: redução do tamanho do cristalito e defeitos estruturais na rede cristalina. A equação de Scherrer, estritamente, leva em consideração somente o efeito de tamanho como causador do alargamento dos picos. Dessa forma, a discrepância sistemática observada pode ser devido ao fato do alargamento observado não ser contribuição somente do tamanho reduzido das partículas, mas também dos defeitos da estrutura do $Cuhcf(II)$.

A partir dos resultados apresentados nesse capítulo, confirma-se que o análogo $Cuhcf(II)$ possui estrutura zeolítica semelhante ao AP, porém com parâmetro de cela levemente menor, o que leva intuitivamente a concluir de que os canais derivados de sua estrutura também sejam menores. A análise de FWHM dos picos revela cristalitos na ordem de aproximadamente 6 nm, valor menor que o tamanho das NPs, caracterizando o material como policristalino. A baixa intensidade do sinal obtido, juntamente com as discrepâncias obtidas na análise do tamanho dos cristalitos são indícios da presença de imperfeições aleatoriamente distribuídas nos materiais estudados.

4.1.6 Espectroscopia FTIR

Os hexacianocomplexos aniônicos livres, $[M''(CN)_6]^{n-}$, possuem, em sua maioria, simetria O_h perfeita, o que dá origem a 13 modos normais de vibração, sendo eles: $2A_{2g} + 2E_g + T_{1g} + 4T_{1u} + 2T_{2g} + 2T_{2u}$, onde modos E e T são duplamente e triplamente degenerados, respectivamente. Dentre os 13, seis modos são ativos em Raman ($2A_{1g}$, $2E_g$ e $2T_{2g}$), enquanto quatro são ativos em infravermelho ($4T_{1u}$).¹⁰⁸ Os espectros vibracionais dessa série de complexos, como também do AP e seus análogos, são bastante conhecidos e discutidos na literatura,^{108; 109} apesar de que estudos mais aprofundados quanto aos espectros FTIR e Raman do $Cuhcf(II)$ não foram encontrados.

De maneira geral, os estiramentos $\nu(CN)$ característicos de espécies $[M''(CN)_6]^{n-}$ e $M'_n[M''(CN)_6]_m$ localizam-se na região de 1900 a 2300 cm^{-1} .¹¹⁰ Por exemplo, as bandas para os íons livres $hcf(II)$ e $hcf(III)$ são observadas tendo seus centros em 2044 e 2118 cm^{-1} , respectivamente.¹⁰⁹ Quando coordenados na forma de ponte, como é o caso do AP e seus análogos, os estiramentos dos ligantes CN^- são deslocados para maiores frequências. Uma vez

que a carga e a natureza dos íons metálicos que compõem essa classe de compostos diretamente afetam o quanto a banda é deslocada, classicamente seus espectros de FTIR eram usados como forma qualitativa de análise composicional com base na formação de compostos do tipo $M'_n[M''(CN)_6]_m$.¹¹⁰ Entretanto, verificou-se que somente os dois fatores citados não são suficientes para satisfatoriamente descrever com precisão os deslocamentos observados, de forma que atualmente estudos ainda são conduzidos acerca desse tema, os quais serão tratados com melhor detalhamento em seguida.

O espectro FTIR de pó do $Cu_4hcf(II)$, Figura 15(A), é muito semelhante ao do precursor $hcf(II)$ no estado sólido, $K_4hcf(II)\cdot 3H_2O$, Figura 15(B). Cinco bandas são observadas em ambos os espectros. Para o $Cu_4hcf(II)$, a de maior intensidade encontra-se em 2096 cm^{-1} enquanto as outras quatro em aproximadamente 3407 , 1607 , 593 e 486 cm^{-1} . Salienta-se que, quando comparadas ao $K_4hcf(II)\cdot 3H_2O$, as bandas em 2096 , 593 e 486 cm^{-1} estão deslocadas para maiores valores de número de onda e as banda em 3407 e 2096 cm^{-1} possuem um perfil mais alargado. Outra característica a ser ressaltada é a definição de duas bandas próximas a 1636 cm^{-1} para o $K_4hcf(II)\cdot 3H_2O$. A banda em 2350 cm^{-1} em ambos os espectros refere-se ao modo normal antissimétrico de CO_2 na atmosfera.

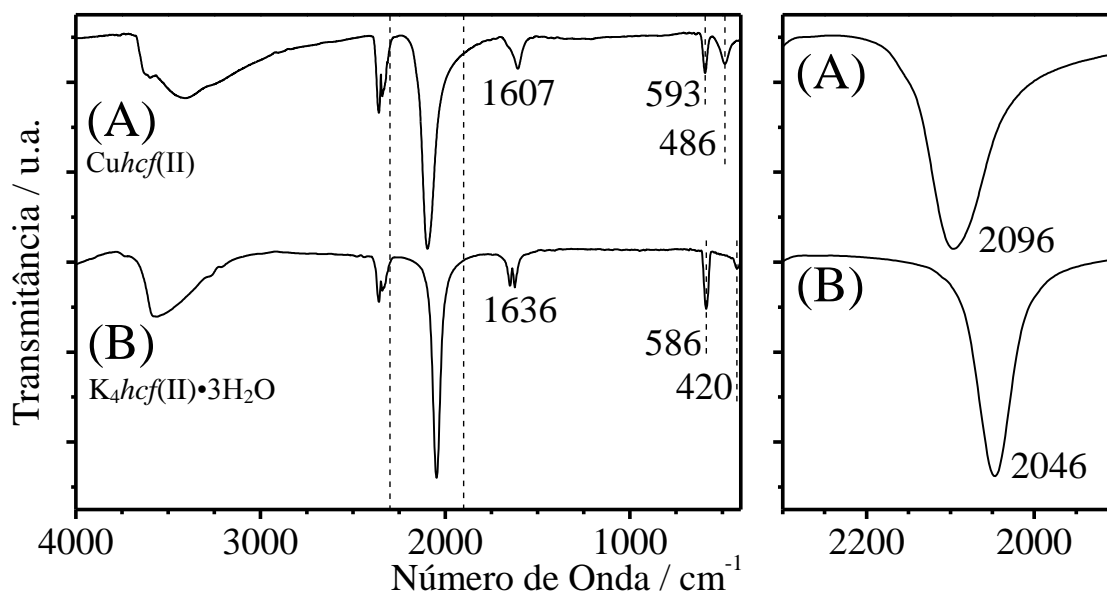


Figura 15. À esquerda, espectro FTIR do pó prensado em partilha de KBr (A) das NPs de $Cu_4hcf(II)$ e do (B) $K_4hcf(II)\cdot 3H_2O$; à direita, ampliação da região interna selecionada pelas retas tracejadas.

Kettle e colaboradores^{110; 111} estudaram cuidadosamente os espectros FTIR e Raman do AP e análogos, e chegaram à conclusão de que o uso do modelo chamado *modo localizado* é mais concordante com os resultados experimentais, assim sendo melhor para descrever os espectros destes compostos.¹¹⁰ Nesse modelo, admite-se que as transições vibracionais

observadas nos espectros FTIR e Raman não são vibrações da rede cristalina, mas provenientes de espécies $[M^{II}(CN)_6]^{n-}$ “isoladas”. Dessa forma, as semelhanças observadas entre os espectros na Figura 15 sustentam o modelo, sugerindo que a formação do $Cu^{II}hcf(II)$ não prejudica a simetria local dos grupos $hcf(II)$, admitidos como sendo a espécie isolada. Porém, ele não é capaz de explicar a natureza do deslocamento observado para as bandas próximas a 2100 cm^{-1} e na região de 600 a 300 cm^{-1} .

Dentre as bandas observadas para o $Cu^{II}hcf(II)$, a de maior intensidade tem seu máximo em 2096 cm^{-1} e apresenta um perfil levemente mais alargado e assimétrico quando comparada a do $K_4hcf(II)\cdot 3H_2O$. Na região de 1900 a 2300 cm^{-1} são encontrados modos normais de vibração característicos de estiramento de ligantes cianeto $\nu(CN)$, antissimétricos T_{1u} , de complexos do tipo $C_xM^w[M^{II}(CN)_6]_y\cdot zH_2O$ e $C_x[M^{II}(CN)_6]_y\cdot zH_2O$.¹¹⁰ Quando comparados ao complexo livre, é observado um deslocamento dos modos normais $\nu(CN)$ em ponte no AP e análogos. Entender os fatores que levam a este aumento na frequência de vibração se mostrou uma tarefa complicada, e, até o momento, nenhuma conclusão satisfatória a cerca desse fenômeno foi possível. Kettle e colaboradores em uma série de trabalhos^{110; 112; 113} estudaram os motivos desse deslocamento, levando em consideração efeitos cinemáticos, de ligação π e σ , vibrônicos e de carga. A partir de seus estudos até o momento, é possível inferir que dois são os fenômenos que mais contribuem para o deslocamento: efeito de ligação σ e efeito Stark interno de vibração (IVSE).¹¹² No modelo IVSE, a distribuição das cargas dos cátions na estrutura cristalina do AP e análogos gera um campo elétrico interno no qual a densidade eletrônica dos ligantes ciano tem que se ajustar, causando o deslocamento observado na frequência de vibração dos estiramentos $\nu(CN)$ quando comparados ao $hcf(II)$ livre. Efeitos como retroligação π e desdobramento de campo pouco contribuem no valor de frequência de vibração $\nu(CN)$.¹¹³

A posição da banda característica de estiramento $\nu(CN)$ obtida para os materiais estudados, 2096 cm^{-1} , nos revela que o produto formado trata-se do $Cu^{II}hcf(II)$, uma vez que para sua forma oxidada, o $Cu^{III}hcf(III)$, a banda é deslocada para 2176 cm^{-1} .¹¹⁴ Esse aumento do valor de frequência é concordante com o modelo IVSE, visto o maior estado de oxidação do íon ferro quando o $Cu^{II}hcf(II)$ é oxidado ao $Cu^{III}hcf(III)$.

Em regiões abaixo de 600 cm^{-1} são observadas bandas associadas aos modos normais de deformação $\delta(M^{II}CN)$ e $\delta(M^{II}NC)$ e de estiramento $\nu(M^{II}C)$ e $\nu(M^{II}N)$.^{115; 116} Atribuir precisamente qual modo vibracional corresponde a cada banda pode não ser uma tarefa tão simples, uma vez que esse conjunto de modos normais citados possuem mesma simetria (t_{1u}), como também energias relativamente próximas, de forma que é esperado a combinação entre

as vibrações para formação de modos vibracionais mais complexos. Cálculos realizados para espécies $[M^{II}(\text{CN})_6]^{n-}$ livres corroboram essa afirmação.¹¹⁷ A Tabela 5 traz um resumo dos modos ativos em FTIR e Raman dos compostos estudados.

Tabela 5. Modos vibracionais do $\text{K}_4\text{hcf}(\text{II})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}\text{hcf}(\text{II})$.

Material	Modos Normais de Vibração										Ref
	A _{1g}	A _{1g}	E _g	E _g	T _{2g}	T _{2g}	T _{1u}	T _{1u}	T _{1u}	T _{1u}	
$\text{K}_4\text{hcf}(\text{II})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2098	396	2062	376	510	105	2044	583	416	95	117
	2093	388	2062‡	-	512	-	2046	586	420	-	†
$\text{Cu}\text{hcf}(\text{II})$	2104	-	2148	-	-	-	2096	593	486	-	†

- Dados não observados; ‡ Resultado da média entre os valores 2066 e 2058 obtidos da Figura 16(B);
† Dados deste trabalho.

A banda acima de 3000 cm^{-1} é característica dos estiramentos simétrico e assimétrico $\nu(\text{OH})$ da água. Seu perfil alargado indica a contribuição de modos normais de várias espécies de moléculas de H_2O , possivelmente se tratando de moléculas intersticiais na estrutura zeolítica do sólido (isoladas e fazendo ligação de hidrogênio), coordenadas aos núcleos metálicos e umidade natural da amostra. Novamente, para o análogo do AP é observado bandas muito mais alargadas quando comparadas as do $\text{K}_4\text{hcf}(\text{II})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A banda próxima a 1600 cm^{-1} é caracterizada como deformação $\delta(\text{HOH})$ da água. Ludi e colaboradores em 1980, a partir da técnica de difração de nêutrons, discutiram a natureza das águas presentes na estrutura cristalina do AP. Eles mostraram uma proporção de 14 moléculas de água por cela unitária.¹⁹ Dentre elas, seis estão coordenadas a átomos de $\text{Fe}(\text{III})$ devido a vacância deixada pela falta de uma unidade de $\text{hcf}(\text{II})$, enquanto as demais tanto ocupam os espaços intersticiais na estrutura do sólido de maneira isolada quanto podem estar ligadas por ligação de hidrogênio com as águas coordenadas.¹⁹ No trabalho de revisão publicado por Tacconi e Rajeshwar,¹¹⁸ os autores expandem essa estruturação para análogos do tipo $\text{CM}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, como também comentam que o número de vacâncias aumenta quanto maior for a razão molar entre $\text{M}^{\text{II}}/\text{Fe}$.¹¹⁸ Da mesma maneira que os demais análogos, espera-se a presença de defeitos estruturais no $\text{Cu}\text{hcf}(\text{II})$, levando conseqüentemente a presença de águas coordenadas a núcleos de Cu. Caso a ligação Cu–O seja covalente, poderíamos esperar a presença de outros modos vibracionais característicos do H_2O , como *wagging*, *twisting* e *rocking*.¹¹⁹ Porém, não foram observadas novas bandas características do H_2O nos espectros FTIR dos materiais estudados, não sendo possível, assim, uma caracterização mais aprofundada da natureza das águas na estrutura do $\text{Cu}\text{hcf}(\text{II})$.

Concluindo, a análise de FTIR está de acordo com dados publicados na literatura,^{108;}¹¹⁷ indicando a formação do $\text{Cu}hcf(\text{II})$. O deslocamento da banda característica $\nu(\text{CN})$ com a formação do $\text{Cu}hcf(\text{II})$ tem sua explicação a partir do modelo IVSE, como também as semelhanças entre os espectros deste material e de seu precursor sustentam a utilização do modelo de *modo localizado* na caracterização do AP e análogos. Apesar de ser bastante aceito pela comunidade científica a presença de defeitos na estrutura do $\text{Cu}hcf(\text{II})$, não foi possível a comprovação da presença desses a partir da espectroscopia FTIR, como também a natureza das moléculas de água no material não fica clara.

4.1.7 Espectroscopia Raman

Historicamente, as espectroscopias Raman e FTIR foram ferramentas muito utilizadas para caracterizar materiais do tipo $\text{C}_x\text{M}'_w[\text{M}''(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, uma vez que o perfil espectroscópico vibracional desta série de compostos é fortemente dependente da natureza e do estado de oxidação dos metais M' e M'' , assim uma rápida análise composicional qualitativa pode ser realizada aliando-se essas duas técnicas. Embora as informações obtidas por ambas se refiram à vibrações moleculares, vale ressaltar que as transições vibracionais estudadas por estas possuem princípios diferentes. Na espectroscopia FTIR a intensidade das bandas observadas para um determinado composto depende da variação de seu momento dipolar decorrente de seus modos normais de vibração. Na espectroscopia Raman, as vibrações moleculares devem ocasionar a variação da polarizabilidade da molécula, o qual é racionalizado a partir do tensor de polarizabilidade α .⁹⁰ Desse modo, nem todos os modos vibracionais de uma espécie serão ativos nas duas técnicas, como também alguns modos podem ser, ocasionalmente, inativos em ambas.⁹⁰

Inicialmente, a análise do espectro do sólido $\text{K}_4hcf(\text{II}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Figura 16(A), revela duas bandas bastante intensas e estreitas na região de estiramento $\nu(\text{CN})$, sendo que a de menor número de onda é acompanhada de um ombro em menores frequências. Geralmente, modos totalmente simétricos $\nu(\text{CN})$ para espécies $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ são os de maior frequência e possuem maior intensidade no espectro Raman.¹¹² Dessa forma, atribuímos a banda em 2093 cm^{-1} ao modo A_{1g} . Quando na forma iônica, $hcf(\text{II})$, a banda em 2062 cm^{-1} perde a resolução, dando origem a uma única banda mais alargada.¹²⁰ Assim, o pico e o ombro em 2066 e 2058 cm^{-1} , respectivamente, Figura 16(B), são atribuídos ao mesmo modo E_g . A natureza do desdobramento desta banda pode estar associada à diminuição de simetria e quebra de degenerescência em função de distorções da estrutura cristalina e/ou do campo elétrico interno.

Em regiões de baixa frequência encontram-se modos de deformação $\delta(M''CN)$ e $\delta(M'NC)$ e de estiramento $\nu(M''C)$ e $\nu(M'N)$, porém a baixa intensidade dos sinais impossibilitou uma análise mais detalhada desta região. Somente duas bandas foram observadas, em 512 e 388 cm^{-1} , as quais são atribuídas aos modos T_{2g} e A_{1g} , respectivamente. Os dados quanto aos espectros Raman do $K_4hcf(II) \cdot 3H_2O$ e $Cuhcf(II)$ estão resumidos na Tabela 5. De maneira geral, os resultados estão de acordo com dados publicados na literatura.^{117; 120}

No espectro Raman obtido para o $Cuhcf(II)$ na forma de pó, Figura 16(C), é possível observar um total de seis bandas e um pequeno ombro. Dentre elas, a de maior intensidade está posicionada na região de alta frequência, em 2104 cm^{-1} , juntamente com uma segunda banda em 2148 cm^{-1} e um ombro em 2059 cm^{-1} . As demais bandas apresentam-se na região de baixa frequência, entre 600 e 300 cm^{-1} .

As duas bandas de maior intensidade encontram-se na região de estiramento $\nu(CN)$, característica de compostos $C_xM'_w[M''(CN)_6]_y \cdot zH_2O$. Como já discutido para o $K_4hcf(II) \cdot 3H_2O$, a banda em 2104 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional A_{1g} devido sua maior intensidade e, conseqüentemente, a banda em 2148 cm^{-1} ao modo E_g , Figura 16(D). Dados apresentados no trabalho de Giorgetti e colaboradores¹²¹ sugerem que a forma oxidada do $Cuhcf(II)$, $Cuhcf(III)$, possui uma única banda no espectro Raman centrada em 2176 cm^{-1} , o está de acordo com o previsto pelo modelo IVSE, já discutido anteriormente. Não foram encontrados indícios na literatura da natureza do ombro em 2059 cm^{-1} , como também, através da posição dos picos nos espectros para as espécies $K_4hcf(II) \cdot 3H_2O$ e $K_3hcf(III)$, exclui-se a possibilidade de contaminação. Comparando a Figura 16(B) com a Figura 16(D), é constatado uma maior largura das bandas de estiramento $\nu(CN)$ do $Cuhcf(II)$. Pela análise das gaussianas estimadas, é observado um aumento de aproximadamente seis vezes na largura a meia-altura para as bandas no espectro do $Cuhcf(II)$.

O fenômeno de alargamento de bandas em espectroscopia Raman e FTIR pode estar relacionado a vários fatores. Em análises no estado sólido, o aumento da desordem do sistema é uma variável muito importante que geralmente leva a bandas mais alargadas no espectro vibracional. Como já descrito, as estruturas cristalinas do AP e análogos possuem defeitos na forma de unidades ausentes de $hcf(II)$, podendo ser tanto aleatoriamente quanto não-aleatoriamente distribuídos dependendo das condições de síntese,⁴⁶ os quais naturalmente contribuem para uma maior desordem na estrutura destes materiais. Dessa forma, os dados sugerem a existência de desordem na estrutura do $Cuhcf(II)$, evidenciada através da maior largura das bandas de estiramento $\nu(CN)$ do material, tanto no espectro FTIR quanto no Raman, provavelmente provenientes de defeitos em sua estrutura cristalina.

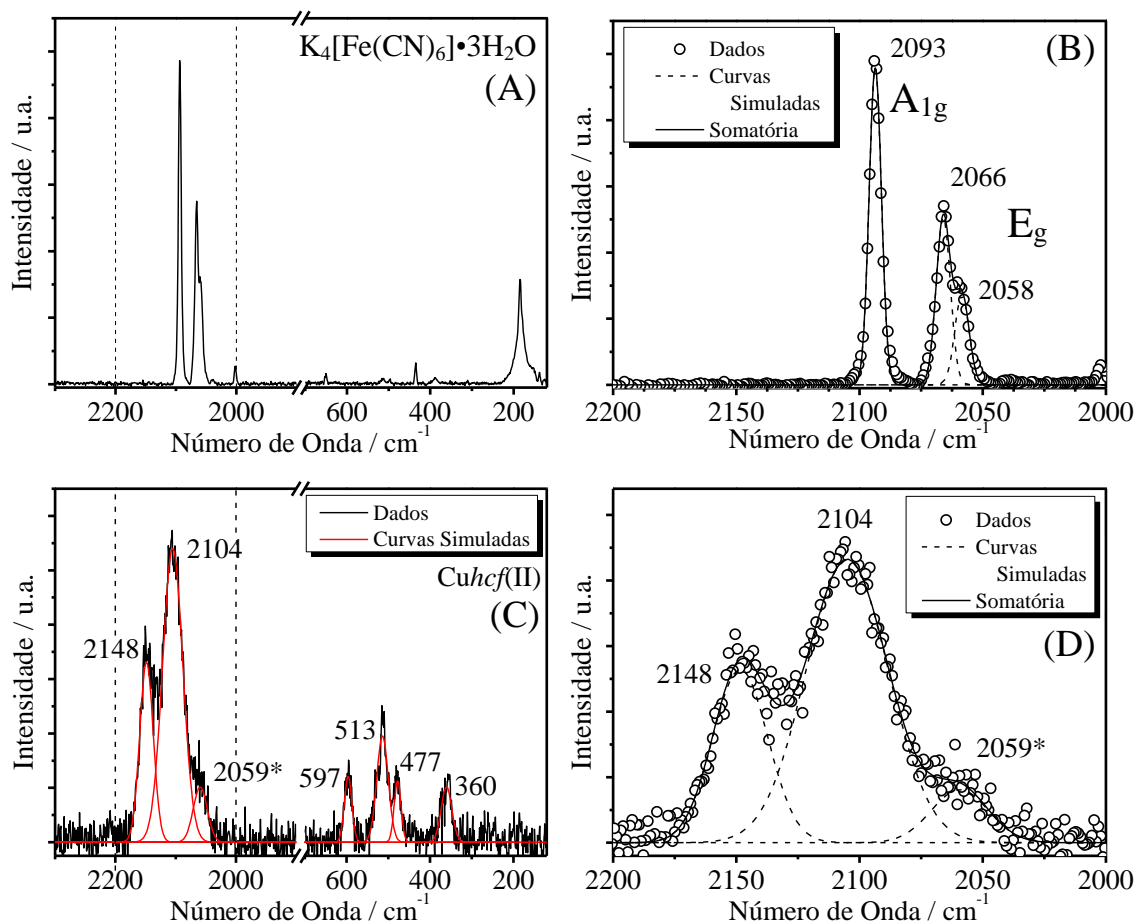


Figura 16. Espectros Raman (A) do sólido $K_4hcf(II) \cdot 3H_2O$ e (B) ampliado da região interna delimitada pelas linhas tracejadas em (A). Espectros Raman (C) das NPs de $Cu_4hcf(II)$ e (D) ampliado da região interna delimitada pelas linhas tracejadas em (C). ($\lambda_0 = 632,8$ nm)

Como discutido para o espectro FTIR, não é esperado que seja uma tarefa simples assinalar as quatro bandas observadas na região de baixa frequência no espectro Raman do $Cu_4hcf(II)$, Figura 16(C). Novamente atenta-se ao fato de que modos normais de deformação e estiramento de mesma simetria e energias semelhantes podem se combinar para formar modos vibracionais mais complexos. Poucos são os trabalhos encontrados na literatura que estudam as regiões de baixa frequência no espectro Raman do $Cu_4hcf(II)$. Baioni e colaboradores³⁶ reportaram o espectro Raman para NPs de $Cu_4hcf(II)$ sintetizadas na presença de ultrassom e seus resultados não são concordantes com os apresentados neste trabalho, tanto na região de alta quanto de baixa frequência.

Considerando o modelo de *modo localizado*, já descrito anteriormente, se assumirmos que a formação do sólido estendido de estrutura cristalina $Fm\bar{3}m$ não prejudica a simetria local O_h das unidades $hcf(II)$ com a formação do $Cu_4hcf(II)$, é esperado que os espectros Raman e FTIR deste sejam complementares, tendo em vista as regras de seleção para transições vibracionais a partir da análise da integral de momento de transição (regra da exclusão mútua),

uma vez que o grupo de ponto O_h apresenta centro de inversão como uma de suas operações de simetria.⁹⁰ Neste ponto, existe a divergência entre o modelo de *modo localizado* e a *análise do grupo de fator*¹²². No primeiro, a presença de imperfeições estruturais na rede cristalina não causaria interferências na espécie localizada, a qual manteria sua simetria O_h . No segundo, defeitos estruturais causariam distorções na cela unitária do $Cu_4hcf(II)$, uma vez que não é possível a presença de vacâncias aleatórias nesta sem a quebra do grupo de ponto O_h , levando a um sistema de menor simetria, conseqüentemente ocasionando mudanças e, possivelmente, coincidências nos espectros vibracionais.¹¹⁰

A partir da Figura 17(A-B), é possível observar que não ocorre a coincidência de bandas entre os espectros FTIR e Raman do $Cu_4hcf(II)$ (valores mais precisos estão apresentados na Tabela 5), concordante com uma estruturação de simetria octaédrica discutida anteriormente. Esse resultado também indica que as imperfeições da estrutura cristalina do $Cu_4hcf(II)$, de alguma forma, não prejudicam a estruturação de simetria O_h admitida para o sólido, sendo mais concordante com o modelo de *modo localizado*, demonstrando sua viabilidade na interpretação dos espectros vibracionais dos análogos do AP.

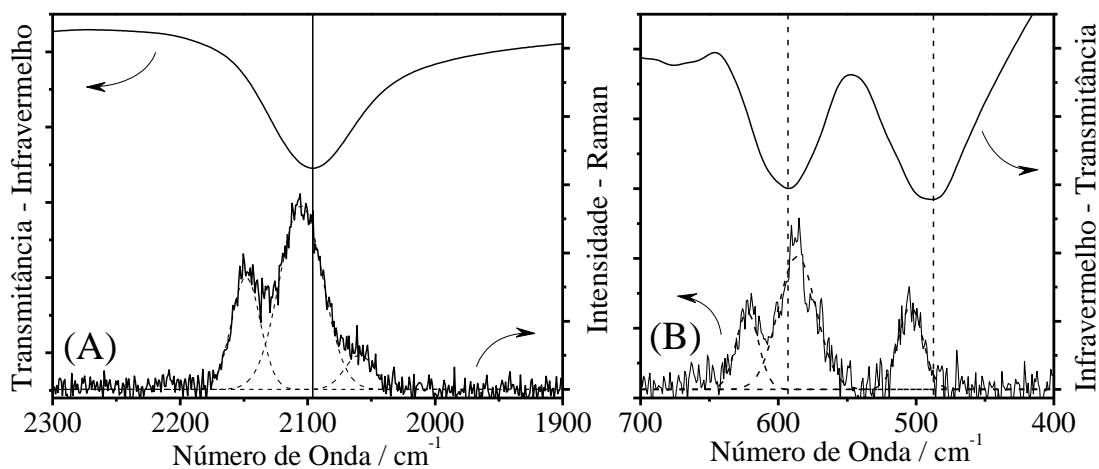


Figura 17. Comparação entre os espectros vibracionais Raman (abaixo) ($\lambda_0 = 632,8$ nm) e FTIR (acima) das partículas de $Cu_4hcf(II)$ na região de (A) alta e (B) baixa frequência. No espectro Raman, linhas sólidas correspondem a dados experimentais enquanto linhas tracejadas a curvas simuladas.

Os dados obtidos pela espectroscopia Raman revelam a formação do $Cu_4hcf(II)$, uma vez que os modos vibracionais $\nu(CN)$ apresentam frequência menor que o do $Cu_4hcf(III)$. Foi observado também o alargamento das bandas referentes aos modos normais de vibração $\nu(CN)$ do $Cu_4hcf(II)$ quando comparadas as do $K_4hcf(II) \cdot 3H_2O$, proveniente de imperfeições na estrutura cristalina no material estudado. Os padrões dos espectros sustentam uma estruturação de simetria O_h , concordante com análises de XRD previamente discutidas.

4.2 Eletrodos Modificados por *LbL*

Após o trabalho de Decher e colaboradores⁶¹ quanto à formação de filmes heteroestruturados auto-organizados em camadas, houve uma grande ascensão no desenvolvimento de eletrodos modificados a partir da técnica que ficou conhecida por *LbL*. Inicialmente, esta contava com a utilização de polieletrólitos catiônicos e aniônicos. Atualmente, uma imensa gama de outros materiais, principalmente nanométricos, foi incorporada a técnica, a qual se mostrou uma rota simples, barata e versátil para construção de dispositivos nanoestruturados de alta eficiência.^{50; 86}

Como já discutido no caso de polieletrólitos, a formação das bicamadas contam principalmente com a forte interação eletrostática entre o excesso de cargas superficiais que os materiais constituintes destes dispositivos possuem. Neste trabalho, para a imobilização das NPs de *Cu₂(OH)₂(CO₃)*, portadoras de carga superficial negativa, foi utilizado o polieletrólito catiônico PDDA como suporte. Esse polímero possui um excesso de carga superficial positiva devido a presença de sal de amônio quartenário em sua estrutura, Figura 18. Em princípio, filmes formados utilizando esse polieletrólito não teriam sua estabilidade dependente do pH, uma vez que a carga superficial positiva característica desse não é derivada de grupos funcionais protonados, sendo ideais na construção de biossensores, tendo em vista que uma grande gama de enzimas tem seu desempenho ótimo em condições neutras ou alcalinas.

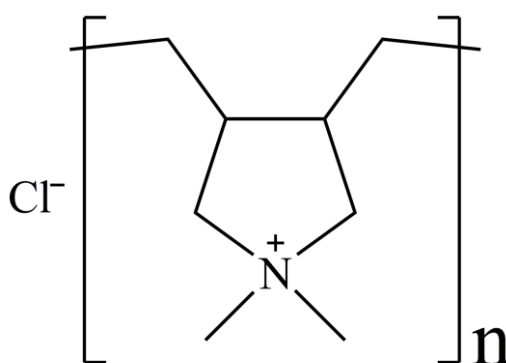


Figura 18. Estrutura do polieletrólito PDDA.

4.2.1 FTIR por Reflectância Especular

Como forma de avaliar a modificação dos eletrodos pela técnica de *LbL* e também caracterizar os filmes formados, espectros FTIR por reflectância especular foram obtidos para eletrodos modificados com *Cu₂(OH)₂(CO₃)*.

Nos espectros obtidos para os filmes com diferentes bicamadas, Figura 19, uma única banda assimétrica pode ser observada com clareza, com máximo em 2110 cm^{-1} . Essa se refere ao modo normal de vibração triplamente degenerado ν_{1u} , $\nu(\text{CN})$, característico do análogo $\text{Cu}hcf(\text{II})$, como já discutido anteriormente. Sua presença confirma que o processo de imobilização ocorreu com sucesso, além de que o aumento de sua intensidade quanto maior o número de bicamadas sugere que uma maior quantidade do material está sendo imobilizada, sugerindo controle no crescimento do filme.

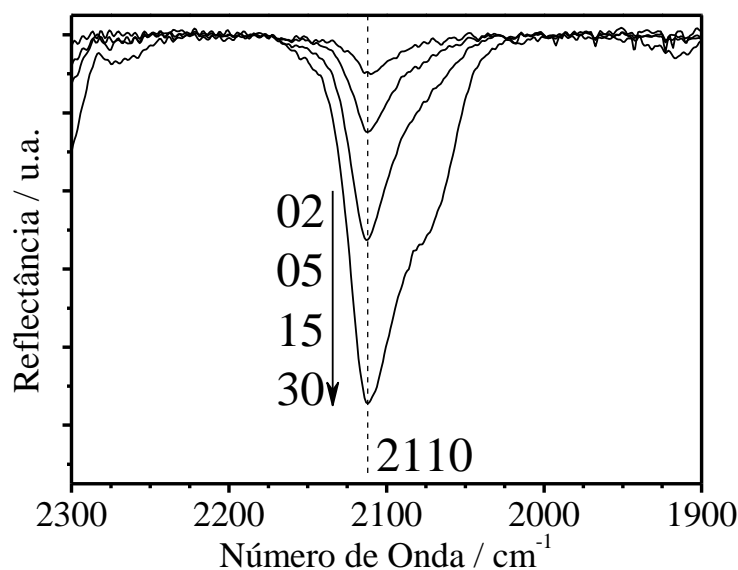


Figura 19. Espectros vibracionais por reflectância especular dos filmes com diferentes números de bicamadas $\text{ITO}/(\text{PDDA}/\text{Cu}hcf(\text{II})-1\text{mM})_x$, onde x é 2, 5, 15 e 30, sendo apresentados em ordem crescente de número de bicamadas de cima para baixo.

Outra característica notada no espectro dos eletrodos modificados foi um deslocamento médio de aproximadamente 16 cm^{-1} para maiores frequências, da banda $\nu(\text{CN})$ do $\text{Cu}hcf(\text{II})$ quando comparada a mesma no respectivo espectro FTIR de pó. Esse deslocamento está presente tanto em filmes formados por *casting*, *LBL* e voltametria cíclica, como também é observado para filmes finos de *AP*, *Co}hcf(\text{II})* e *Ni}hcf(\text{II})* sintetizados eletroquimicamente, Tabela 6.

Uma vez que esse deslocamento ocorre indiferente da natureza do análogo ou do método utilizado para formação do filme, este deve ser decorrente ao processo de imobilização das partículas. Uma vez ancoradas sobre o substrato, possivelmente o campo elétrico interno sentido pelos grupos CN^- das partículas é alterado, ocasionando o reajuste das densidades eletrônicas nesses ligantes, levando a alteração de sua frequência de vibração, semelhante ao fenômeno já discutido no modelo IVSE.

Tabela 6. Diferença na frequência da banda de estiramento $\nu(\text{CN})$ entre os espectros FTIR por transmitância e reflectância especular para o AP e análogos.

Complexo	Posição $\nu(\text{CN}) / \text{cm}^{-1}$		Diferença / cm^{-1}
	Transmitância	Reflectância	
AP	2090	2108*	18
<i>Cohcf(II)</i>	2085	2096	11
<i>Nihcf(II)</i>	2094	2104	10
<i>Cuhcf(II)</i>	2096	2111 ^a	15
		2110 ^b	14
		2114 ^c	18

* Extraído da referência 123; filmes formados por *a* voltametria cíclica, *b* *LbL* e *c* *casting*.

Como já comentado, é observada uma assimetria das bandas $\nu(\text{CN})$ na Figura 19, a qual fica cada vez mais evidente quanto maior o número de bicamadas. Para melhor visualização, foi efetuada a deconvolução da banda para o filme com trinta bicamadas, a qual apresentou a maior assimetria, Figura 20(A). Fica bastante evidente que nesta região duas bandas estão presentes, centradas em 2111 e 2075 cm^{-1} .

Inicialmente, pensou-se que a natureza da assimetria observada nos espectros poderia ser devido a unidades de *hcf(II)* imobilizadas concomitantemente com o *Cuhcf(II)* durante a etapa de formação dos eletrodos modificados. Para averiguar esta hipótese, filmes de $\text{K}_4\text{hcf(II)} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram formados sobre ITO por *casting* e submetidos à análise de FTIR por reflectância especular. Os espectros obtidos revelam uma única banda na região estudada, centrada em 2042 cm^{-1} , Figura 20(B). A partir desse resultado, baseado na posição das bandas, excluí-se a possibilidade da assimetria observada nos espectros dos filmes formados por *LbL* ser proveniente de espécies *hcf(II)* imobilizadas. Como já comentado anteriormente, a natureza do desdobramento de bandas nos espectros vibracionais para o *Cuhcf(II)* pode estar associada a distorções da estrutura cristalina e/ou do campo elétrico interno deste material que levam a diminuição de simetria e a quebra de degenerescência dos modos normais degenerados.

Para tentar explicar melhor a natureza da assimetria da banda em 2111 cm^{-1} nos espectros de eletrodos modificados pela técnica de *LbL* com *Cuhcf(II)*, ensaios com luz polarizada foram realizados.

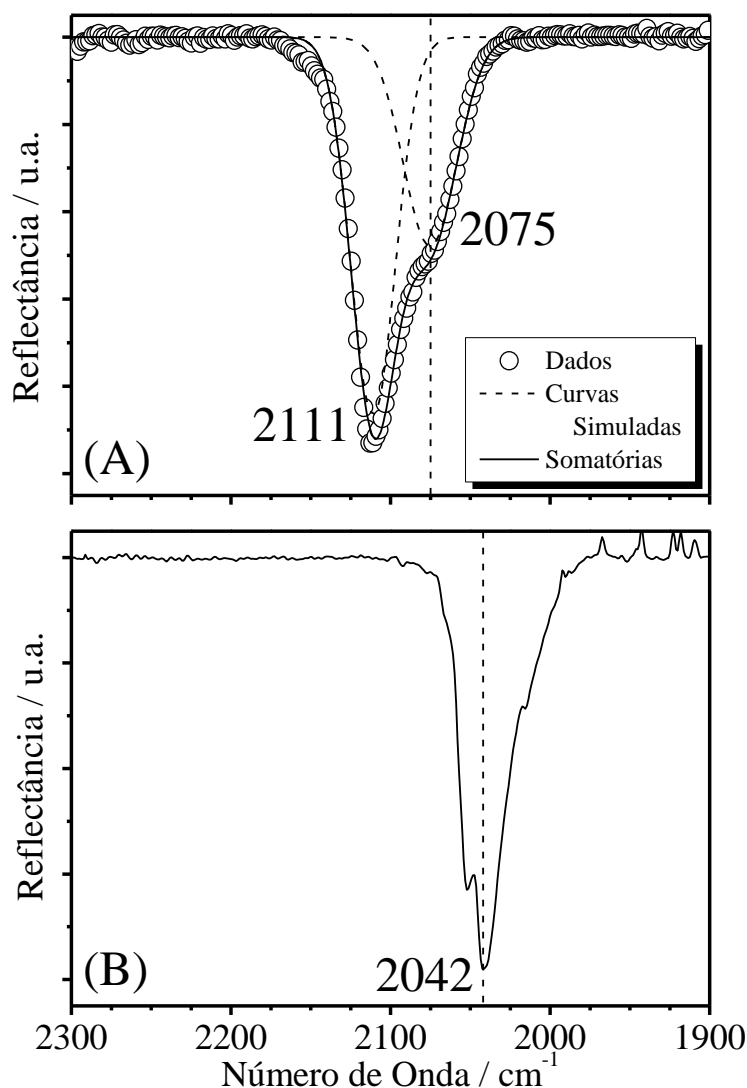


Figura 20. (A) Deconvolução da banda próxima a 2100 cm⁻¹ para o filme ITO/(PDDA/Cu*hcf*(II)-1mM)₃₀. (B) Espectro vibracional FTIR por reflectância especular de eletrodo ITO modificado pela técnica de *casting* com o precursor *hcf*(II).

4.2.2 FTIR por Reflectância Especular com Luz Polarizada

A fundamentação física para a espectroscopia FTIR é de que modos vibracionais podem ser excitados através da absorção de fótons pelo meio da interação entre o campo elétrico oscilante da luz, \vec{E} , com o vetor momento dipolar, $\vec{\mu}$, da espécie absorvedora. Vale ressaltar que moléculas sem momento dipolar permanente absorvem radiação na região do infravermelho, como o caso do CO₂. A explicação para essa constatação é que determinados modos vibracionais deslocam os núcleos de forma a criarem vetores de momento dipolar oscilantes. Na realidade, para qualquer molécula, é necessário que $\vec{\mu}$ varie com a vibração para haja absorção no infravermelho e ocorra a transição vibracional. Além disso, tendo em vista que \vec{E}

e $\vec{\mu}$ são ambas propriedades vetoriais, a absorção do fóton só será possível quando existir mesma direção de oscilação.⁹⁰

Ao utilizarmos a técnica de FTIR por reflectância especular, fazemos a incidência de luz na amostra com a ajuda de espelhos de forma ao feixe formar um ângulo de 80° com a normal do substrato, Figura 21. Com a ajuda de um polarizador, é possível controlar a direção de oscilação do campo elétrico da luz que incide na amostra, podendo-se assim fazer o estudo da orientação de materiais imobilizados através da análise da interação da luz polarizada em diferentes ângulos com os modos normais de vibração dos componentes presentes na amostra.

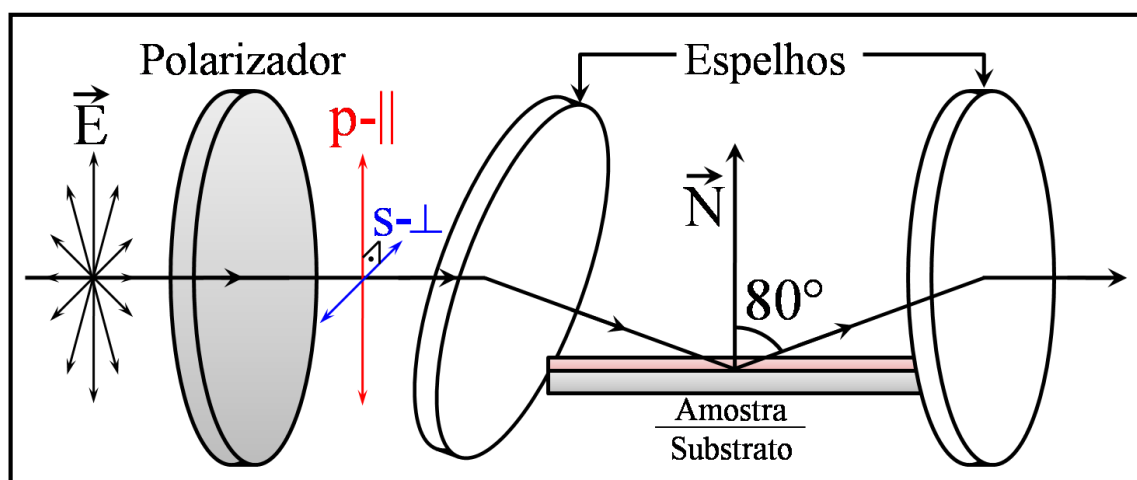


Figura 21. Esquematização simplificada da análise de FTIR por reflectância especular com luz polarizada.

Estudos recentes sugerem que a assimetria da banda de estiramento $\nu(\text{CN})$ no espectro FTIR de filmes espessos de AP está associada a uma estruturação colunar que confere caráter anisotrópico aos filmes,¹²³ atribuído ao modelo IVSE¹¹². Neste, a distribuição das cargas dos cátions na estrutura cristalina do AP e análogos gera um campo elétrico interno, no qual a densidade eletrônica dos ligantes ciano tem que se ajustar, causando o deslocamento observado na frequência de vibração dos estiramentos $\nu(\text{CN})$ quando comparados ao hexacianoferrato livre. Efeitos como retroligação π e desdobramento de campo pouco contribuem na frequência de vibração $\nu(\text{CN})$.¹¹³

Uma vez que a natureza do deslocamento e da assimetria da banda $\nu(\text{CN})$ nos espectros de eletrodos modificados por *LbL* com *Cuhcf(II)* não foi propriamente entendida, análises com luz polarizada foram conduzidas para investigar o seu efeito sobre a banda de estiramento $\nu(\text{CN})$.

A Figura 22(A) e (B) mostram os espectros para filmes com 15 e 30 bicamadas, respectivamente, com luz não polarizada e polarizada nas direções perpendicular (s-) e paralela (p-) a normal do substrato (ajustes nas escalas foram efetuados com intuito de ajudar a

comparação entre espectros). O perfil dos espectros é muito similar ao comportamento de filmes de AP depositados eletroquimicamente.¹²³ Observa-se que sempre a componente s- é mais intensa e sua contribuição é majoritária no espectro total. Quando é aumentado o número de bicamadas e, conseqüentemente, a espessura do filme, observa-se um aumento pouco significativo da componente p-.

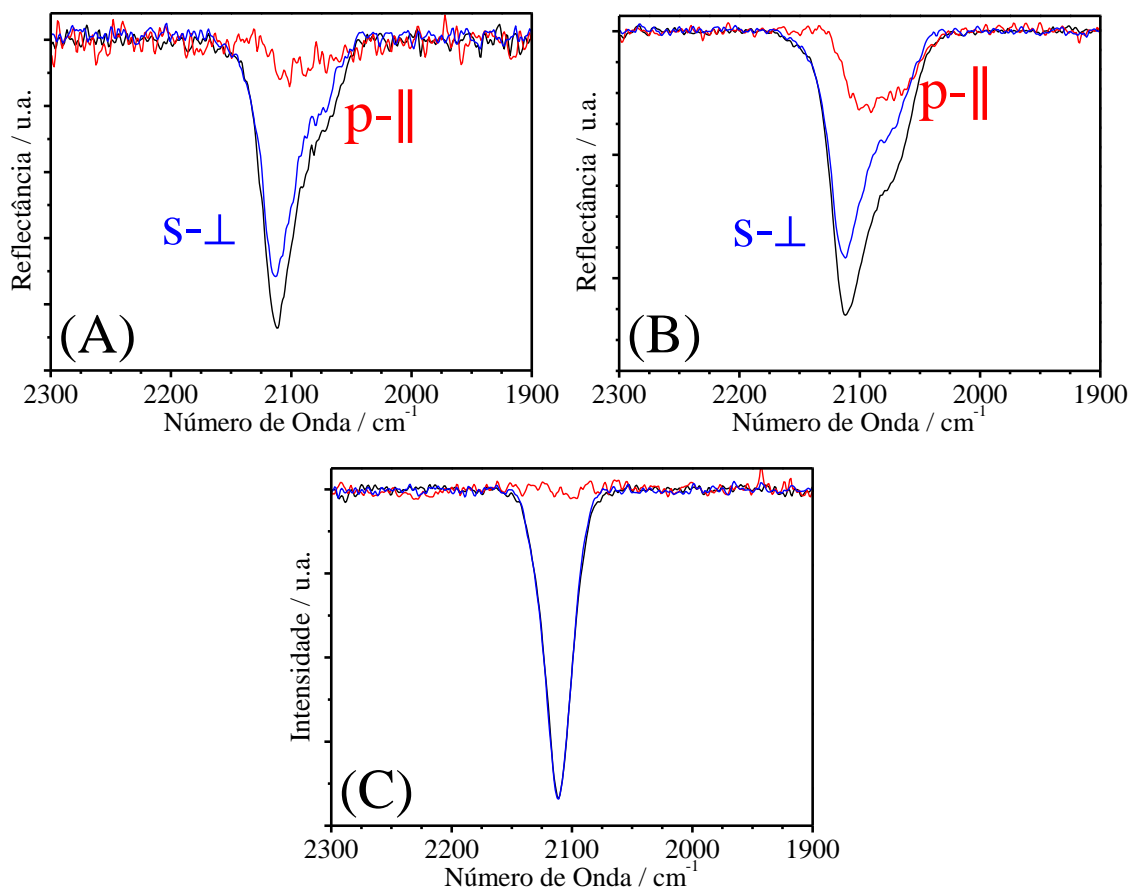


Figura 22. Espectros FTIR por reflectância especular de eletrodos modificados com $\text{Cu}_{\text{hcf}}(\text{II})$ por LbL, sendo eles (A) $\text{ITO}/(\text{PDDA}/\text{Cu}_{\text{hcf}}(\text{II})\text{-}1\text{mM})_{15}$ e (B) $\text{ITO}/(\text{PDDA}/\text{Cu}_{\text{hcf}}(\text{II})\text{-}1\text{mM})_{30}$, e (C) por eletrodeposição de $\text{Cu}_{\text{hcf}}(\text{II})$ por voltametria cíclica, obtidos (preto) sem polarização e com polarização (azul) perpendicular (s-) e (vermelho) paralelo (p-) a normal do substrato.

Quando formados por voltametria cíclica, os espectros de filmes de $\text{Cu}_{\text{hcf}}(\text{II})$, Figura 22(C), apresentam uma banda mais estreita e simétrica centrada em 2110 cm^{-1} , indicando a presença majoritária do análogo na forma reduzida (no caso do $\text{Cu}_{\text{hcf}}(\text{III})$, a banda relacionada ao estiramento $\nu(\text{CN})$ encontra-se em 2177 cm^{-1} , vide apêndice, Figura 33). Os resultados obtidos para o $\text{Cu}_{\text{hcf}}(\text{II})$ são extremamente semelhantes aos observados para filmes finos de AP,¹²³ sendo apenas observada uma diferença de 4 cm^{-1} entre os centros das bandas $\nu(\text{CN})$ destas duas espécies.

Uma vez que os espectros revelam que estiramentos $\nu(\text{CN})$ possuem diferentes frequências dependendo da polarização da onda incidente, os resultados indicam que nos filmes formados existe uma anisotropia no campo elétrico ao redor dos grupos cianeto, característica nunca antes relatada na literatura para sistemas confeccionados a partir da técnica de *LbL* com análogos do AP. Provavelmente, devido à camada carregada positivamente de PDDA, os ligantes aniônicos CN^- sofrem influência e tem que ajustar sua densidade eletrônica nesse campo eletrostático durante a vibração. A estrutura do filme formado por *LbL*, Figura 23, corresponde a camadas de PDDA empilhadas e paralelas ao substrato, que geram uma distribuição de cátions diferente na direção paralela e perpendicular.¹²³ Deste modo, dentro da estrutura, os grupos cianeto que tem momento de dipolo de vibração paralelo sentem um campo diferente aos grupos com momento de dipolo perpendicular. Apesar disso, a intensidade do campo elétrico interno \vec{E} é o mesmo ao longo do empilhamento das camadas, explicando as poucas alterações observadas no espectro com aumento da espessura do filme. Por isso os espectros registrados para o *Cu_{hcf}(II)*, mesmo de filmes espessos, são similares aos de filmes finos de AP e *Cu_{hcf}(II)* formados eletroquimicamente.

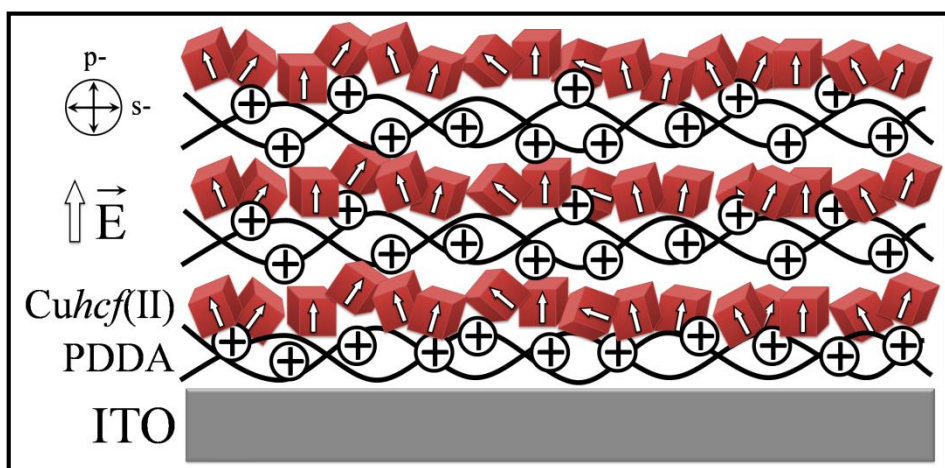


Figura 23. Esquema da organização das partículas nos filmes formados por *LbL*, indicando a presença de um campo elétrico interno diferenciado na direção p-, utilizado para explicar a anisotropia observada nos espectros com luz polarizada.

4.2.3 Estudos Eletroquímicos

Com a perspectiva de possíveis aplicações dos eletrodos modificados por *LbL* com os complexos até então apresentados, a caracterização eletroquímica destes é de suma importância para pleno entendimento de processos como transferência de carga e transporte de massa, como também tornar possível a obtenção de parâmetros cinéticos e termodinâmicos do sistema.

Para os eletrodos modificados por *LbL* com *Cuhcf*(II), a voltametria cíclica apresenta dois processos, nomeados (I) e (II), centrados em aproximadamente 0,10 e 0,70 V, respectivamente, Figura 24. Ao decorrer do experimento, ambos os processos reduzem progressivamente de intensidade, sendo que o segundo na maioria das vezes desaparece por completo, enquanto o primeiro atinge certa estabilidade. É possível observar melhor a redução das intensidades na Figura 26(A), a qual traz o segundo e vigésimo ciclo dos ensaios voltamétricos com o filme ITO/(PDDA/*Cuhcf*(II))₅.

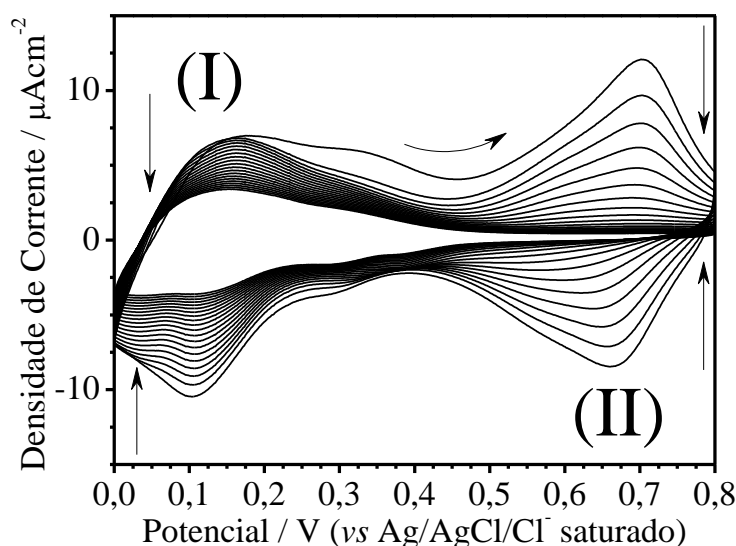
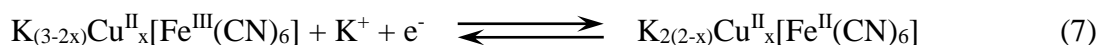


Figura 24. Voltamogramas cíclicos da resposta eletroquímica do eletrodo modificado por *LbL*, ITO/(PDDA/*Cuhcf*(II))₅. A voltametria foi realizada em KCl 0,1 mol L⁻¹, com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Linhas sólidas correspondem ao primeiro e último ciclo, enquanto linhas pontilhadas a ciclos intermediários. Em todas as voltametrias setas curvas indicam o sentido de varredura, enquanto setas retas indicam que se o sinal aumenta ou diminui ao decorrer do experimento.

O comportamento eletroquímico do *Cuhcf*(II) é bastante conhecido e reportado na literatura^{39; 92; 124; 125}. Dois processos são comumente observados para este material. O primeiro, de maior intensidade e alta reversibilidade eletroquímica, apresenta-se em valores próximos a 0,7 V (*vs* Ag/AgCl/Cl⁻ saturado) e corresponde a oxirredução dos sítios de Fe ligados a íons Cu²⁺ através de ligantes cianeto em ponte compondo a estrutura cristalina do material.⁹² Para os eletrodos modificados por *LbL*, Figura 24, a presença desse processo é nítida e caracteriza o par redox (II) como sendo referente ao *Cuhcf*(II) imobilizado. Sendo assim, a análise voltamétrica comprova que a imobilização do material ocorre e que este apresenta atividade eletroquímica. A reação correspondente a esse processo é descrita pela Equação 7.⁹²



O segundo processo que comumente é descrito em análises voltamétricas do Cu^{+}/Cu^{2+} é atribuído a oxirredução, Cu^{+}/Cu^{2+} , de íons cobre intersticiais na estrutura zeolítica deste material.⁹² Geralmente, este processo se apresenta em baixos potenciais, centrado em aproximadamente 0,2 V (*vs* Ag/AgCl/ Cl^{-} saturado), e possui baixas intensidade e reversibilidade eletroquímica (ΔV na ordem de 0,5 V),^{44; 92} muito diferente do que foi observado experimentalmente para os eletrodos modificados por *LbL*, onde o processo possui intensidade e reversibilidade muito maiores. Dessa forma, é muito improvável que o processo (I) observado nos eletrodos modificados seja o mesmo que o descrito para Cu^{+}/Cu^{2+} puro. Uma hipótese que pode ser levantada é de que o processo (I), devido ao seu baixo valor de potencial, trata-se da oxirredução da espécie iônica $hcf(II)/hcf(III)$, decorrente de precursores que não reagiram e foram aprisionados pela matriz polimérica positivamente carregada juntamente com o Cu^{+}/Cu^{2+} na etapa de imobilização das NPs. Porém, descarta-se essa idéia uma vez que nos espectros FTIR por reflectância especular dos eletrodos modificados não são observados modos vibracionais $\nu(CN)$ dos complexos iônicos livres $hcf(II)$ e $hcf(III)$, os quais possuem frequências de vibração de 2044 e 2118 cm^{-1} , respectivamente.¹⁰⁹ Além disso, como já comentado anteriormente (página 13), nos trabalhos de Schlenoff e colaboradores^{75; 76} constatou-se a ausência de íons na matriz de filmes formados pela técnica de *LbL*, o que suporta o descarte da hipótese levantada. Dessa forma, diante dos dados obtidos, não é possível identificar a natureza do processo (I).

Outro parâmetro avaliado foi a influência do número de bicamadas no comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados por *LbL*. Para mostrar o efeito de filmes com diferente número de bicamadas, são apresentados os ensaios eletroquímicos de dois filmes, um de cinco e outro de dez bicamadas, Figura 25(A) e (B), respectivamente.

O aumento na densidade de corrente de ambos os processos com o aumento do número de bicamadas é bastante intuitivo e lógico, indicando que uma maior quantidade de material foi imobilizada na superfície do eletrodo. Esse resultado também sugere que as NPs estão suficientemente próximas de modo a estarem eletricamente conectadas através do fenômeno conhecido como interpenetração entre camadas, o que possibilita que fenômenos de transferência de carga sejam efetuados através do processo de *electron-hopping*.^{36; 77}

Outra característica observada com o aumento do número de bicamadas é a redução da reversibilidade eletroquímica do processo (II), indicada pelo aumento da separação entre os picos de oxidação e redução. Inicialmente a separação entre os picos é de 27 mV, valor que aumenta para 88 mV quando passamos de 5 para 10 bicamadas. Esse resultado indica um aumento no caráter resistivo do filme, característica que dificulta os processos de transferência

de carga no filme, resultando no aumento da separação entre os picos de oxidação e redução. Essa mudança no perfil eletroquímico é prevista, uma vez que o maior número de bicamadas reflete em uma maior quantidade de PDDA, o qual um possui caráter isolante.

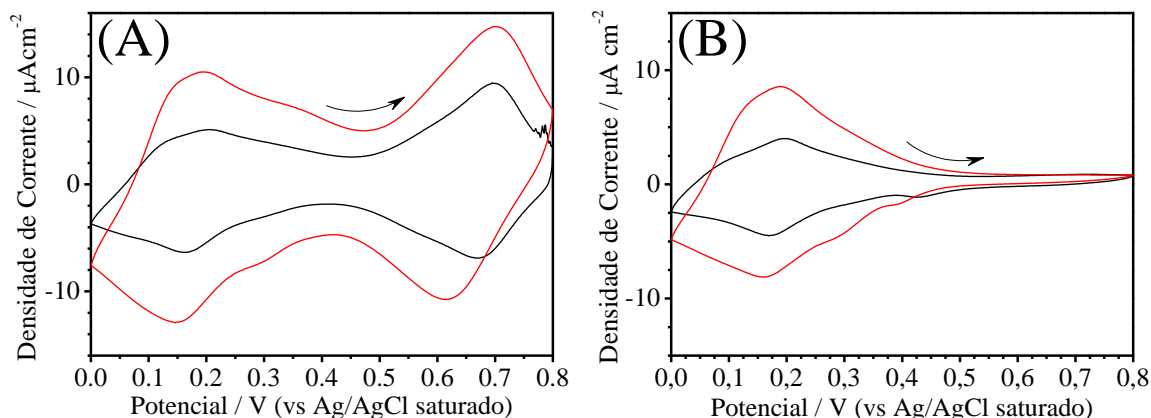


Figura 25. (A) Segundo e (B) vigésimo ciclo dos voltamogramas de caracterização dos filmes (preto) ITO/(PDDA/CuHcf(II))₅ e (vermelho) ITO/(PDDA/CuHcf(II))₁₀. Dados coletados em KCl 0,1 mol L⁻¹ acidificado com HCl 0,1 mol L⁻¹ até pH = 3, todos com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

Resta agora investigar os motivos que levam a gradual redução dos sinais dos processos nas análises eletroquímicas. Uma vez que não foi identificada a espécie responsável pela onda (I) nos voltamogramas dos filmes modificados, a discussão a seguir será focada no processo (II). Dessa maneira, uma vez que este foi caracterizado como à oxirredução do sólido imobilizado, duas hipóteses podem ser assumidas para tentar explicar a progressiva redução de seu sinal:

- 1^a. o material sofre lixiviação da superfície do eletrodo;
- 2^a. o material perde sua eletroatividade.

Dentro da primeira hipótese, dois motivos principais podem ser apontados como causa da lixiviação do material: sensibilidade ao pH utilizado nos ensaios eletroquímicos e/ou redução da carga superficial negativa nas NPs, o que levaria, conseqüentemente, a perda de sua aderência ao filme.

Como já discutido anteriormente, é bastante conhecido que compostos do tipo hexacianoferrato de metais de transição são sensíveis em meio básico. Para testar a hipótese de que seja isso que estaria causando a lixiviação do sólido e, portanto, a redução do sinal correspondente a esse, como também caracterizar os eletrodos modificados, ensaios eletroquímicos foram conduzidos em KCl meio ácido. São apresentados voltamogramas na Figura 26(A e B) de ensaios em diferentes condições de pH.

Inicialmente, a redução progressiva de ambos os processos ainda é observada mesmo quando o pH do sistema é reduzido a 3, Figura 26(B). Dessa forma, conclui-se que o pH não é

Resultados e Discussão

o motivo da lixiviação. Além disso, mudanças são notadas no processo (I). Pode ser observado um pequeno deslocamento para maiores valores de potencial (de, aproximadamente, 0,10 para 0,15 V), além de uma melhor definição e um aumento da reversibilidade eletroquímica. Após concluídos vinte ciclos, um processo redutivo próximo a 0,45 V fica mais evidente.

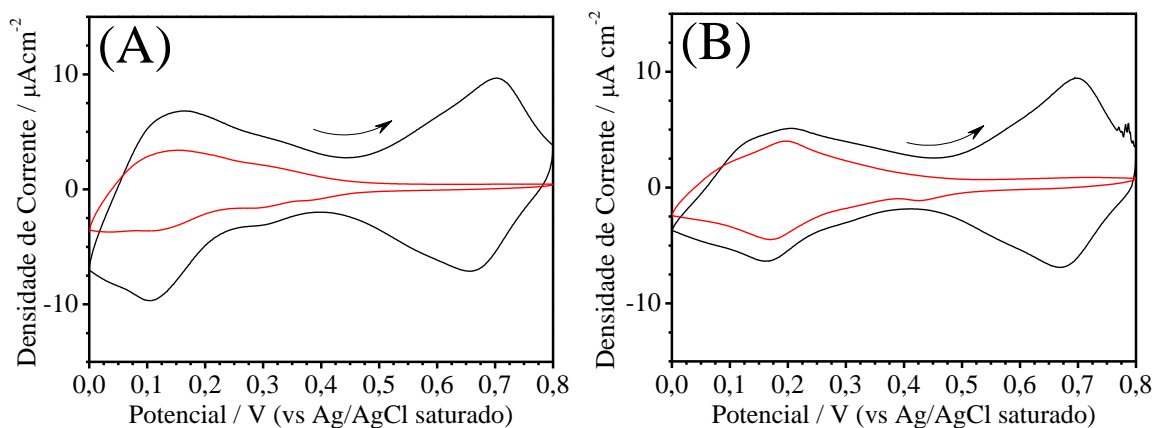


Figura 26. Voltametrias cíclicas de dois filmes formados por *LbL* com mesmo número de bicamadas e mesma concentração dos precursores, ITO/(PDDA/Cu hcf (II))₅, em diferentes eletrólitos, (A) KCl 0,1 M, pH \approx 6,7, e (B) KCl 0,1 M acidificado com HCl 0,1 mol L⁻¹ até pH = 3, sendo apresentados o (Preto) segundo ciclo e o (Vermelho) vigésimo ciclo de cada análise, todos com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

Nota-se experimentalmente que suspensões do análogo Cu hcf (III) são muito menos estáveis quando comparadas as do Cu hcf (II). Essa menor estabilidade provavelmente seja derivada do fato das partículas do Cu hcf (III) possuírem uma menor carga negativa superficial, visto o maior estado de oxidação dos íons ferro, e, conseqüentemente, a menor carga negativa nas unidades de hexacianoferrato fundamentais na estabilização das NPs, como mostrado nos ensaios de Potencial Zeta. Tendo em vista tais fatores, a lixiviação do material pode ser devido às progressivas etapas de oxirredução do Cu hcf (II), as quais levam a formação do Cu hcf (III), diminuindo a aderências das NPs ao substrato.

Como forma de testar a hipótese de lixiviação, espectros FTIR por reflectância especular foram obtidos de filmes antes e depois do ensaio eletroquímico. A Figura 27(A) e (B) ilustra os espectros do filme antes e depois do ensaio voltamétrico, respectivamente, onde a redução progressiva do processo (II) é evidenciada. A banda em 2112 cm⁻¹ em ambos os espectros comprova a presença do Cu hcf (II) tanto antes como depois da ciclagem. Dessa maneira, têm-se indícios de que há sólido ainda imobilizado após a voltametria cíclica. Entretanto, uma vez que o sinal referente ao Cu hcf (II) reduz gradativamente, ele não possui eletroatividade, provavelmente devido ao impedimento estereo/eletrostático causado pelo

polieletrólito suporte, o qual impede os fenômenos de compensação de carga necessários para eletroatividade de matrizes sólidas.

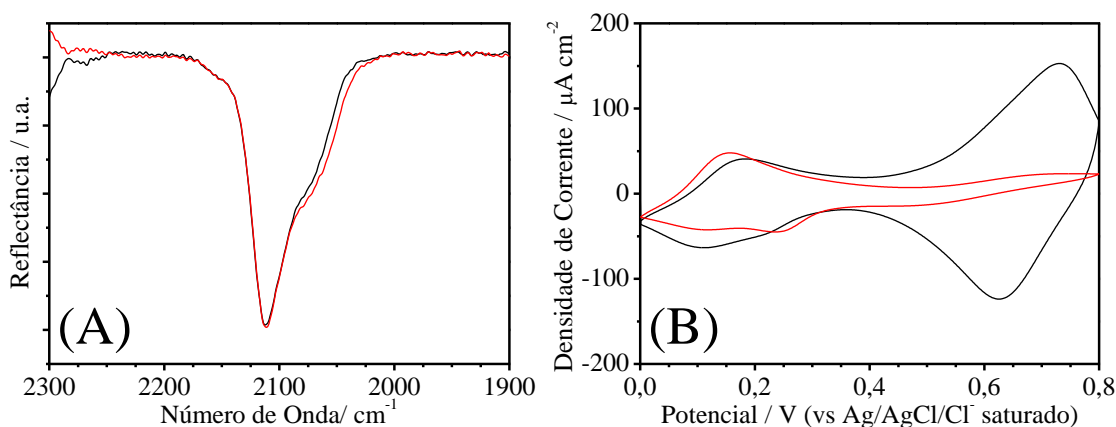


Figura 27. (A) Espectros FTIR por reflectância especular e (B) voltamogramas do filme ITO/(PDDA/Cu hcf (II)-1mM)₁₅, (preto) antes e (vermelho) após o ensaio eletroquímico.

Apesar de constatado a perda de eletroatividade do Cu hcf (II) em filmes modificados por *LbL* com PDDA, uma última caracterização voltamétrica foi realizada utilizando estes filmes, uma vez tanto ter sido discutido a perda da eletroatividade do AP frente a eletrólitos que contenham íons Na⁺ ou NH₄⁺. A análise por voltametria cíclica do filme ITO/(PDDA/Cu hcf (II))₅, utilizando como eletrólito suporte uma solução de NaCl 0,1 M, Figura 28, revela um perfil eletroquímico muito semelhante ao obtido para filmes semelhantes em KCl, Figura 24. Dois processos são observados, juntamente com a redução progressiva de suas intensidades. A onda (II) é caracterizada como a reação de oxirredução do Cu hcf (II), porém, quando comparada ao ensaio com KCl, ela mostra-se mais alargada e centrada em um menor valor de potencial de aproximadamente 0,55 V. A onda (I), por sua vez, novamente parece atingir certa estabilidade.

A partir dos ensaios voltamétricos apresentados observa-se que os filmes modificados por *LbL* como PDDA e Cu hcf (II) possuem perfil eletroquímico diferenciado, não reportado anteriormente na literatura, apresentando dois processos que reduzem progressivamente de intensidade. O motivo desta redução foi determinado como a perda da eletroatividade dos materiais imobilizados, uma vez que, a partir das análises espectroscópicas dos filmes, excluiu-se a hipótese de lixiviação. Por último, fica claro que as NPs de Cu hcf (II) utilizadas possuem atividade eletroquímica tanto na presença de KCl, como em NaCl. Uma vez que os ensaios de XRD apontam que o Cu hcf (II) possui uma estrutura cristalina com dimensões menores que a do AP, o processo de compensação de cargas no Cu hcf (II) deve ser realizado através da difusão de íons a partir de canais recorrentes das falhas na estrutura do material, diferentemente do que

é discutido na literatura onde assume-se que o transporte de massa é limitado pelos canais derivados da estrutura cristalina²³.

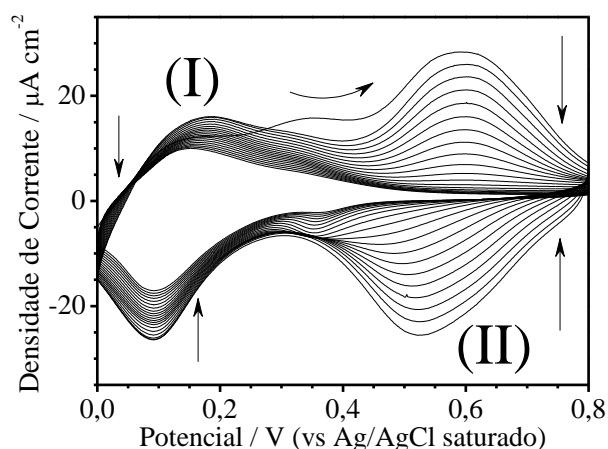


Figura 28. Voltamogramas cíclicos das respostas eletroquímicas do filme ITO/(PDDA/CuHcf(II)-1mM)₅. A voltametria foi realizada em NaCl 0,1 M, com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

4.2.4 SEM-FEG

Após a caracterização espectroscópica e eletroquímica, análises de SEM-FEG foram conduzidas para filmes formados com CuHcf(II), de modo a se obter informações quanto à morfologia, homogeneidade e composição dos mesmos.

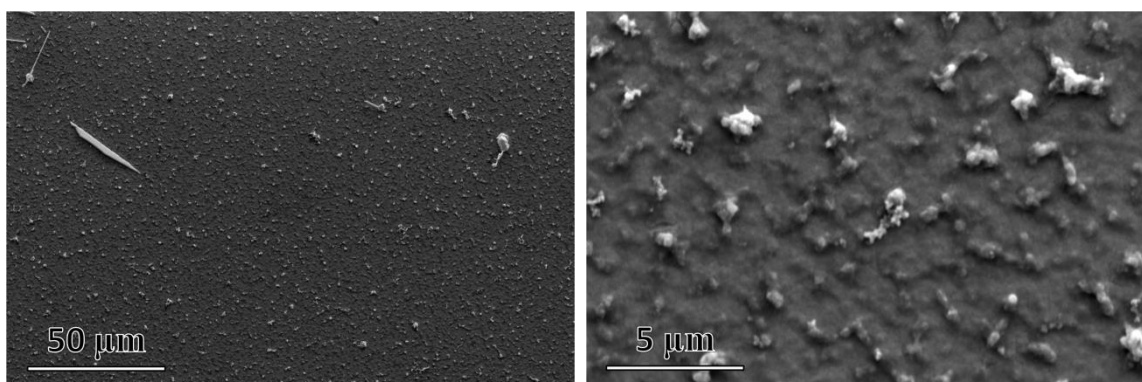


Figura 29. Imagens de SEM-FEG do eletrodo modificado por *LbL*, ITO/(PDDA/CuHcf(II)-5mM)₁₅, em magnificações diferentes, à esquerda 1000 vezes e à direita 10000 vezes.

Inicialmente foram utilizados filmes formados utilizando suspensões de NPs sintetizadas utilizando uma concentração de 1 mmol L⁻¹ dos precursores, porém análises de EDS se mostraram difíceis devido à pouca quantidade de NPs imobilizadas. Além disso, não foi possível a obtenção de boas imagens de filmes com 5 e 10 bicamadas pelo fato destes serem muito finos. Dessa forma, melhores resultados foram alcançados para filmes com 15 bicamadas, formados a partir de NPs sintetizadas na concentração de 5 mmol L⁻¹.

Imagens em menor magnificação, Figura 29(esquerda), revelam que o filme possui boa homogeneidade em uma grande área de sua extensão, enquanto que em imagens em maior magnificação, Figura 29 (direita), é possível observar com mais detalhe a estruturação do filme, a qual se apresenta na forma de gomos sobre uma superfície mais homogênea.

Além das imagens, análises de EDS foram conduzidas para compreender melhor a distribuição química no filme. Para tanto, ensaios envolvendo espectros pontuais foram realizados. Na Figura 30(A) é mostrado o espectro resultante da média de quatro espectros tirados sobre diferentes gomos, enquanto que a Figura 30(B) é à média feita entre quatro pontos na região mais lisa do filme. A comparação entre os espectros revela grandes diferenças quanto à composição química predominante dessas regiões. Para o espectro dos pontos situados sobre os gomos, podemos constatar uma intensificação dos sinais referentes ao C, Fe e, principalmente, Cu, indicando que nestes locais há uma concentração maior do $Cu_{hcf}(II)$ do que na região externa menos rugosa.

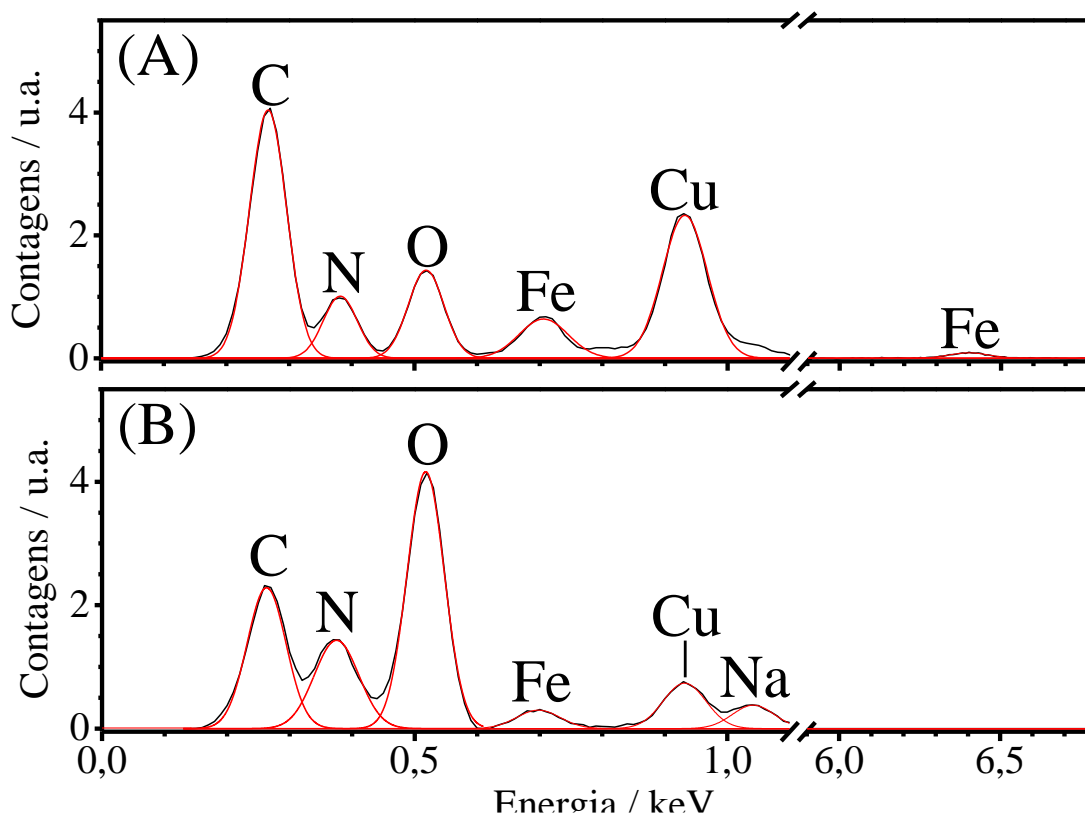


Figura 30. Média de quatro espectros EDS pontuais (A) sobre os gomos e (B) regiões sem os gomos, para o filme ITO/(PDDA/ $Cu_{hcf}(II)$ -5mM)₁₅. Curvas em vermelho foram simuladas.

4.2.5 AFM

Mesmo obtendo boas informações quanto à homogeneidade e morfologia dos filmes através das imagens de SEM, parâmetros como a rugosidade ficam muito mais evidentes e podem ser obtidos de maneira muito mais direta a partir da técnica de AFM.

A partir das imagens de AFM do substrato de ITO, Figura 31(A), nota-se uma superfície bastante homogênea e rugosa, com máximos de altura que chegam a 20 nm em z. Quando os filmes são formados por *LbL* sobre o substrato é observado um aumento de até dez vezes na rugosidade, chegando, em alguns casos, a máximos de 200 nm em z, como é possível observar para as imagens de um filme de 15 bicamadas e concentração de 1 mmol L^{-1} , Figura 31(B). Através da análise de altura sobre as retas 1 e 2, Figura 31(A) e (B), respectivamente, fica muito mais nítida a diferença de rugosidade entre o eletrodo sem e com a modificação. Além disso, nota-se que o perfil encontrado para os eletrodos modificados é semelhante ao observado nas imagens de SEM: o de gomos sobre uma superfície menos rugosa, Figura 29, à direita. A partir da imagem ou do gráfico de altura é possível medir o tamanho de tais gomos, como indicado pelas setas, Figura 31 (B). Foram observados valores de diâmetro que variam de 0,40 até 0,80 μm . Esses, por sua vez, coincidem com a faixa de tamanho das estruturas microporosas observadas através de imagens de TEM, Figura 13(C). Uma vez que análises de EDS mostram uma maior concentração de $\text{Cu}(\text{hcf})(\text{II})$ em regiões internas aos gomos, temos fortes indícios de que a adsorção das estruturas microporosas ocorre juntamente com as partículas dispersas de 15 nm.

Satisfatoriamente, as análises microscópicas são bastante concordantes entre si e revelam que a maior rugosidade dos filmes formados pela técnica de *LbL* é decorrente da adsorção de estruturas micrométricas porosas, além das partículas de 15 nm.

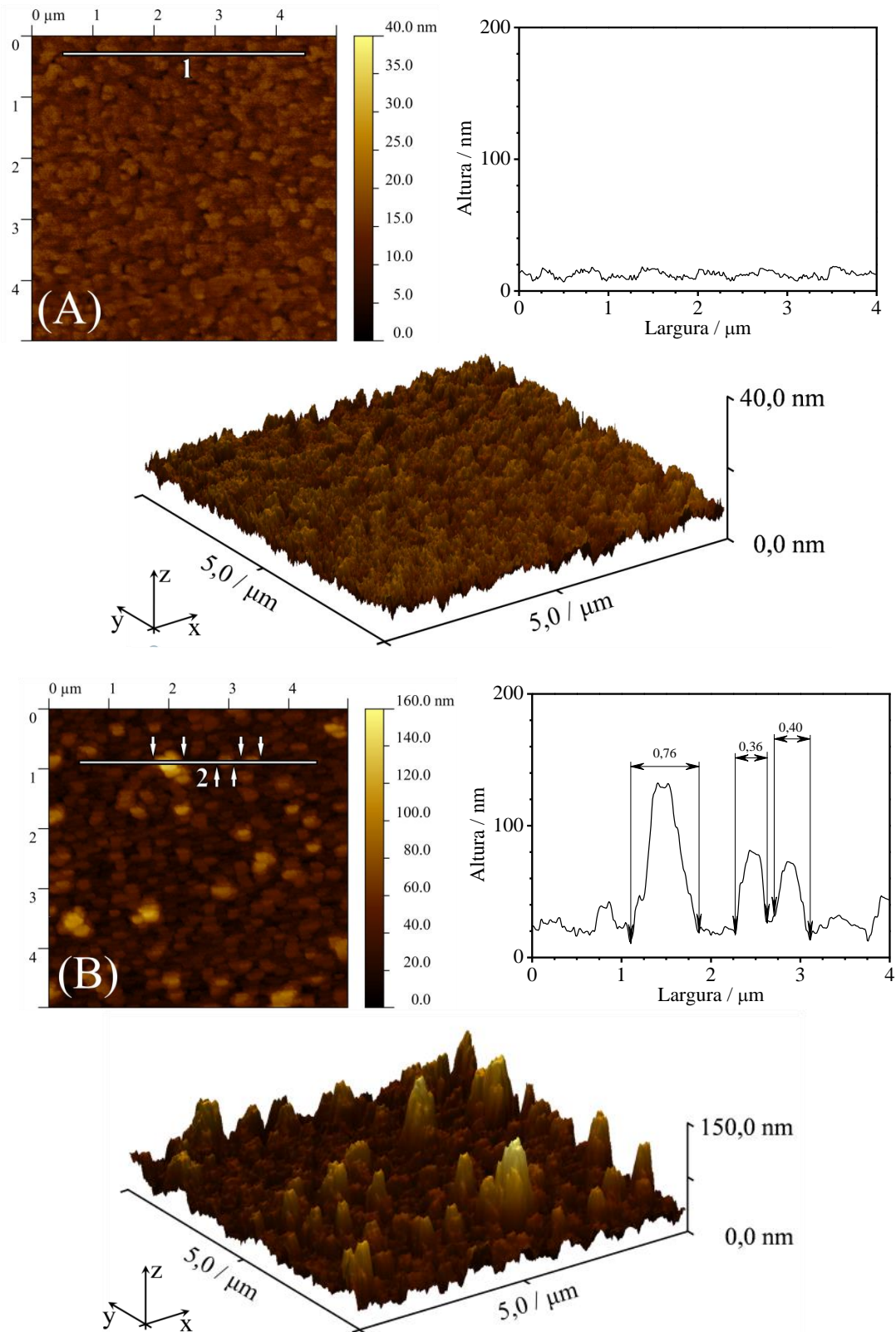


Figura 31. (A) Imagens de AFM 2D e 3D do eletrodo ITO sem modificação, juntamente com análise de rugosidade linear sobre a linha 1. (B) Imagens de AFM 2D e 3D do eletrodo modificado ITO/(PDDA/Cu hcf (II))₁₅, juntamente com análise de rugosidade linear sobre a linha 2.

5 Considerações Finais

A síntese química do análogo $Cu_{hcf}(II)$ foi possível através de uma metodologia rápida e direta. Através de análises quantitativas a estequiometria aproximada do composto foi determinada como sendo $K_{1,310}Cu_{1,345}[Fe(CN)_6]$. A partir de imagens de TEM, foi constatado que as partículas do material se apresentam na escala nanométrica, podendo ser encontradas tanto dispersas, com diâmetro médio de 15 ± 2 nm, como também aglomeradas formando estruturas microporosas na ordem de $0,5 \mu m$. Foi determinado, a partir de análises de potencial Zeta, que a forma de estabilização das suspensões das NPs é majoritariamente através de repulsão eletrostática, tendo em vista os altos valores negativos de potencial obtidos, os quais também revelam que as partículas de $Cu_{hcf}(II)$ possuem um excesso de carga superficial negativo, atribuído a presença de defeitos estruturais na forma de ligantes CN^- terminais não coordenados. Além de promover a estabilização coloidal, a presença de cargas negativas superficiais nas partículas do $Cu_{hcf}(II)$ possibilitou a imobilização das mesmas pela técnica de *LbL*.

Análises de XRD mostraram que o $Cu_{hcf}(II)$ é cristalino e possui estrutura cúbica do tipo face centrada (CFC), grupo espacial $Fm\bar{3}m$, equivalente a do AP, porém com cela unitária de menores dimensões, evidenciadas pelo menor valor obtido para seu parâmetro de cela. Através da análise da FWHM para os picos de difração do material, constatou-se que os cristalitos possuem diâmetro menor que o tamanho das partículas, caracterizando o material como policristalino. Os dados também apóiam a presença de imperfeições aleatoriamente distribuídas na estrutura dos materiais estudados na forma de unidades $hcf(II)$ ausentes.

As análises espectroscópicas de FTIR e Raman indicam que os modos normais de estiramento $\nu(CN)$ do $Cu_{hcf}(II)$ têm sua frequência deslocada para maiores valores quando comparados aos do íon $hcf(II)$ livre. A natureza deste deslocamento ainda é o foco de estudos, porém resultados recentes mostram que o campo elétrico interno, modelo IVSE, é um dos principais agentes causadores do deslocamento. Comparando os dados espectroscópicos de FTIR e Raman, conclui-se que os espectros são originados de espécies portadoras de simetria local O_h , concordante com a estrutura cristalina obtida por XRD e com as previsões feitas pelo modelo de *modo localizado*.

Eletrodos modificados pela técnica de *LbL* foram confeccionados com sucesso e apresentaram características estruturais e propriedades eletroquímicas inéditas. Através de análises espectroscópicas de FTIR por reflectância especular foi possível confirmar que a

quantidade de material imobilizado pode ser controlada através do número de bicamadas formadas. Ensaios eletroquímicos revelaram um perfil nunca antes reportado na literatura, com a presença de dois processos de oxirredução, sendo que o centrado em maiores valores de potencial foi adereçado ao $Cu^{II}CF$ imobilizado, confirmando a eletroatividade das NPs imobilizadas. A natureza do outro processo não pôde ser identificada.

Apesar do sucesso da imobilização do $Cu^{II}CF$, não foi atingida satisfatória estabilidade dos filmes de forma a não ser possível proceder com os ensaios para verificar a eficiência eletrocatalítica dos eletrodos modificados. Porém, ainda assim foi possível demonstrar que o $Cu^{II}CF$, mesmo possuindo cela unitária de dimensões menores que do AP, possui eletroatividade na presença de cátions diversos além do K^+ , como, por exemplo, o Na^+ , revelando que o processo de compensação de cargas no análogo deve ocorrer predominantemente a partir das vacâncias resultantes de defeitos estruturais.

Através das análises de FTIR com luz polarizada foi constatado um caráter anisotrópico para filmes formados pela técnica de *LbL*, característica nunca reportada anteriormente na literatura para os análogos de AP. Notou-se que a orientação unidimensional das camadas auto-organizadas do polieletrólito suporte gera um campo elétrico diferenciado nas direções perpendicular e paralelo ao sentido de crescimento do filme, levando a quebra da degenerescência dos modos vibracionais $\nu(CN)$ triplamente degenerados T_{1u} do $Cu^{II}CF$, evidenciada na assimetria dessas bandas nos espectros desse.

Referências

- ¹ BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces. **Planta**, v. 202, n. 1, p. 1–8, 1997.
- ² JIANG, L.; ZHAO, Y.; ZHAI, J. A Lotus-Leaf-Like Superhydrophobic Surface: A Porous Microsphere/Nanofiber Composite Film Prepared by Electrohydrodynamics. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 43, n. 33, p. 4338–4341, 2004.
- ³ OTTEN, A.; HERMINGHAUS, S. How Plants Keep Dry: A Physicist's Point of View. **Langmuir**, v. 20, n. 6, p. 2405–2408, 2004.
- ⁴ YOSHIOKA, S.; KINOSHITA, S. Wavelength-Selective and Anisotropic Light-Diffusing Scale on the Wing of the Morpho Butterfly. **Proceedings of the Royal Society B-Biological Sciences**, v. 271, n. 1539, p. 581–587, 2004.
- ⁵ AGUILERA, J. M. Where is the Nano in Our Foods? **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 41, p. 9953–9956, 2014.
- ⁶ ZARBIN, A. J. G. (Nano) Materials Chemistry. **Quimica Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.
- ⁷ CHESTNOY, N. et al. Luminescence and Photophysics of Cds Semiconductor Clusters - the Nature of the Emitting Electronic State. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 15, p. 3393–3399, 1986.
- ⁸ DABBOUSI, B. O. et al. (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 46, p. 9463–9475, 1997.

Referências

- ⁹ PENG, X. G. et al. Shape Control of CdSe Nanocrystals. **Nature**, v. 404, n. 6773, p. 59–61, 2000.
- ¹⁰ CUMMINS, D. et al. Ultrafast Electrochromic Windows Based on Redox-Chromophore Modified Nanostructured Semiconducting and Conducting Films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 48, p. 11449–11459, 2000.
- ¹¹ EPSTEIN, L. M. Mossbauer Spectra of Some Iron Complexes. **Journal of Chemical Physics**, v. 36, n. 10, p. 2731–&, 1962.
- ¹² DUNCAN, J. F.; WIGLEY, P. W. R. Electronic Structure of Iron Atoms in Complex Iron Cyanides. **Journal of the American Chemical Society**, n. Feb, p. 1120–&, 1963.
- ¹³ ITO, A.; SUENAGA, M.; ONO, K. Mossbauer Study of Soluble Prussian Blue Insoluble Prussian Blue and Turnbells Blue. **Journal of Chemical Physics**, v. 48, n. 8, p. 3597–&, 1968.
- ¹⁴ WILDE, R. E.; GHOSH, S. N.; MARSHALL, B. J. Prussian Blues. **Inorganic Chemistry**, v. 9, n. 11, p. 2512–&, 1970.
- ¹⁵ ROBIN, M. B. The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue. **Inorganic Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 337–342, 1962.
- ¹⁶ DUNBAR, K. R.; HEINTZ, R. A. **Chemistry of Transition Metal Cyanide Compounds: Modern Perspectives**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- ¹⁷ KEGGIN, J. F.; MILES, F. D. Structures and Formulæ of the Prussian Blues and Related Compounds. **Nature**, v. 137, p. 577–578, 1936.

Referências

- ¹⁸ LUDI, A.; GÜDEL, H. U. Structural Chemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides. In: (Ed.). Heidelberg, Berlin Springer, v.14, 1973. cap. Inorganic Chemistry, p.1-21. (Structure and Bonding).
- ¹⁹ HERREN, F. et al. Neutron-Diffraction Study of Prussian Blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ - Location of Water-Molecules and Long-Range Magnetic Order. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 956–959, 1980.
- ²⁰ ITAYA, K.; SHOJI, N.; UCHIDA, I. Catalysis of the Reduction of Molecular-Oxygen to Water at Prussian Blue Modified Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 12, p. 3423–3429, 1984.
- ²¹ KARYAKIN, A. A.; KARYAKINA, E. E.; GORTON, L. Prussian-Blue-Based Amperometric Biosensors in Flow-Injection Analysis. **Talanta**, v. 43, n. 9, p. 1597–1606, 1996.
- ²² KARYAKIN, A. A.; KARYAKINA, E. E.; GORTON, L. On the Mechanism of H_2O_2 Reduction at Prussian Blue Modified Electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 1, n. 2, p. 78–82, 1999.
- ²³ RICCI, F.; PALLESCHI, G. Sensor and Biosensor Preparation, Optimisation and Applications of Prussian Blue Modified Electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, n. 3, p. 389–407, 2005.
- ²⁴ RUDAN-TASIČ, D.; KLOFUTAR, C.; BEŠTER-ROGAČ, M. The Electric Conductivities of Aqueous Solutions of Rubidium and Cesium Cyclohexylsulfamates, Potassium Acesulfame and Sodium Saccharin. **Acta Chimica Slovenica**, v. 53, p. 324–330, 2006.
- ²⁵ FELDMAN, B. J.; MURRAY, R. W. Electron-Diffusion in Wet and Dry Prussian Blue Films on Interdigitated Array Electrodes. **Inorganic Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 1702–1708, 1987.

- ²⁶ ITAYA, K.; UCHIDA, I.; NEFF, V. D. Electrochemistry of Polynuclear Transition-Metal Cyanides - Prussian Blue and Its Analogs. **Accounts of Chemical Research**, v. 19, n. 6, p. 162–168, 1986.
- ²⁷ GARJONYTE, R.; MALINAUSKAS, A. Operational Stability of Amperometric Hydrogen Peroxide Sensors, Based on Ferrous and Copper Hexacyanoferrates. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 56, n. 1–2, p. 93–97, 1999.
- ²⁸ MALINAUSKAS, A. et al. Evaluation of Operational Stability of Prussian Blue- and Cobalt Hexacyanoferrate-Based Amperometric Hydrogen Peroxide Sensors for Biosensing Application. **Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems**, v. 24, n. 4, p. 513–519, 2004.
- ²⁹ CAI, C. X.; XUE, K. H.; XU, S. M. Electrocatalytic Activity of a Cobalt Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode Toward Ascorbic Acid Oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 486, n. 2, p. 111–118, 2000.
- ³⁰ CAI, C. X.; JU, H. X.; CHEN, H. Y. Cobalt Hexacyanoferrate Modified Microband Gold Electrode and Its Electrocatalytic Activity for Oxidation of NADH. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 397, n. 1-2, p. 185–190, 1995.
- ³¹ ABBASPOUR, A.; MEHRGARDI, M. A. Electrocatalytic Oxidation of Guanine and DNA on a Carbon Paste Electrode Modified by Cobalt Hexacyanoferrate Films. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 19, p. 5690–5696, 2004.
- ³² MATSUDA, T.; KIM, J.; MORITOMO, Y. Symmetry Switch of Cobalt Ferrocyanide Framework by Alkaline Cation Exchange. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 35, p. 12206–12207, 2010.

- ³³ ZHOU, D. M.; JU, H. X.; CHEN, H. Y. Catalytic Oxidation of Dopamine at a Microdisk Platinum Electrode Modified by Electrodeposition of Nickel Hexacyanoferrate and Nafion(R). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 408, n. 1–2, p. 219–223, 1996.
- ³⁴ FIORITO, P. A.; DE TORRESI, S. I. C. Hybrid Nickel Hexacyanoferrate/Polypyrrole Composite as Mediator for Hydrogen Peroxide Detection and its Application in Oxidase-Based Biosensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, n. 1, p. 31–37, 2005.
- ³⁵ LIN, K. C.; HONG, C. P.; CHEN, S. M. Electrocatalytic Oxidation of Alcohols, Sulfides and Hydrogen Peroxide Based on Hybrid Composite of Ruthenium Hexacyanoferrate and Multi-Walled Carbon Nanotubes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 11, p. 11426–11443, 2012.
- ³⁶ BAIIONI, A. P. et al. Synthesis and Characterization of Copper Hexacyanoferrate Nanoparticles for Building up Long-Term Stability Electrochromic Electrodes. **Langmuir**, v. 23, n. 12, p. 6796–6800, 2007.
- ³⁷ BAIIONI, A. P. et al. Copper Hexacyanoferrate Nanoparticles Modified Electrodes: A Versatile Tool for Biosensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 622, n. 2, p. 219–224, 2008.
- ³⁸ FIORITO, P. A.; BRETT, C. M. A.; DE TORRESI, S. I. C. Polypyrrole/Copper Hexacyanoferrate Hybrid as Redox Mediator for Glucose Biosensors. **Talanta**, v. 69, n. 2, p. 403–408, 2006.
- ³⁹ ENGEL, D.; GRABNER, E. W. Copper Hexacyanoferrate-Modified Glassy-Carbon - a Novel Type of Potassium-Selective Electrode. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 89, n. 9, p. 982–986, 1985.

- 40 WESSELLS, C. D.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. Copper Hexacyanoferrate Battery Electrodes with Long Cycle Life and High Power. **Nature Communications**, v. 2, n. 550, p. 1–5, 2011.
- 41 REGUERA, L. et al. Hydrogen Storage in Copper Prussian Blue Analogues: Evidence of H₂ Coordination to the Copper Atom. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 40, p. 15893–15899, 2008.
- 42 SEIFER, G. B. Zeolite Nature of Transition Metal Ferrocyanides. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 7, n. 5, p. 1208–1209, 1962.
- 43 LUDI, A.; GÜDEL, H. U. **Structural Chemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides**. Heidelberg, Berlin: Springer, 1973.
- 44 GUADAGNINI, L.; TONELLI, D.; GIORGETTI, M. Improved Performances of Electrodes Based on Cu²⁺-loaded Copper Hexacyanoferrate for Hydrogen Peroxide Detection. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5036–5039, 2010.
- 45 OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, M. R.; TORRESI, S. I. C. Uma Visão das Tendências e Perspectivas em Eletrocromismo: a Busca de Novos Materiais e Desenhos mais Simples. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 79–87, 2000.
- 46 JIMÉNEZ-GALLEGOS, J. et al. Structure of Porous Copper Prussian Blue Analogues: Nature of Their High H₂ Storage Capacity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 11, p. 5043–5048, 2010.
- 47 DELONGCHAMP, D. M.; HAMMOND, P. T. High-Contrast Electrochromism and Controllable Dissolution of Assembled Prussian Blue/Polymer Nanocomposites. **Advanced Functional Materials**, v. 14, n. 3, p. 224–232, 2004.

- 48 DELONGCHAMP, D. M.; HAMMOND, P. T. Multiple-Color Electrochromism From Layer-by-Layer-Assembled Polyaniline/Prussian Blue Nanocomposite Thin Films. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p. 4799–4805, 2004.
- 49 SCHMIDLIN, L. et al. Two-Dimensional Nanodiamond Monolayers Deposited by Combined Ultracentrifugation and Electrophoresis Techniques. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 25, p. 253111, 2012.
- 50 ARIGA, K.; HILL, J. P.; JI, Q. M. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 19, p. 2319–2340, 2007.
- 51 FILIPPIN, A. N. et al. Laser Induced Enhancement of Dichroism in Supported Silver Nanoparticles Deposited by Evaporation at Glancing Angles. **Nanotechnology**, v. 24, n. 4, p. 1–10, 2013.
- 52 JIANG, P.; MCFARLAND, M. J. Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 42, p. 13778–13786, 2004.
- 53 TANG, Z. Y. et al. Biomedical Applications of Layer-by-Layer Assembly: From Biomimetics to Tissue Engineering. **Advanced Materials**, v. 18, n. 24, p. 3203–3224, Dec 18 2006.
- 54 WANG, Y.; ANGELATOS, A. S.; CARUSO, F. Template Synthesis of Nanostructured Materials via Layer-by-Layer Assembly. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 3, p. 848–858, Feb 12 2008.
- 55 BLODGETT, K. B. Monomolecular Films of Fatty Acids on Glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 56, n. 2, p. 495–495, 1934.

Referências

- ⁵⁶ BLODGETT, K. B. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, n. 6, p. 1007–1022, 1935.
- ⁵⁷ BLODGETT, K. B.; LANGMUIR, I. A Film Which Adsorbs Atomic H and Does Not Adsorb H₂. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 9, p. 3781–3782, 1932.
- ⁵⁸ LANGMUIR, I. **Method of Substance Detection**. US: General Electric Co. US2232539 A 1941.
- ⁵⁹ ILLER, R. K. Multilayers of Colloidal Particles. **J Colloid Interface Sci**, v. 21, n. 6, p. 569–&, 1966.
- ⁶⁰ TILLMAN, N.; ULMAN, A.; PENNER, T. L. Formation of Multilayers by Self-Assembly. **Langmuir**, v. 5, p. 101–111, 1989.
- ⁶¹ DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: III. Consecutively Alternating Adsorption of Anionic and Cationic Polyelectrolytes on Charged Surfaces. **Thin Solid Films**, v. 210/211, n. 2, p. 831–835, 1992.
- ⁶² LVOV, Y. et al. Assembly of Polyelectrolyte Molecular Films onto Plasma-Treated Glass. **Journal of Chemical Physics**, v. 97, n. 49, p. 12835–12841, 1993.
- ⁶³ TSUKRUK, V. V.; RINDERSPACHER, F.; BLIZNYUK, V. N. Self-Assembled Multilayer Films from Dendrimers. **Langmuir**, v. 13, n. 8, p. 2171–2176, 1997.
- ⁶⁴ KRASTEVA, N. et al. Self-Assembled Gold Nanoparticle/Dendrimer Composite Films for Vapor Sensing Applications. **Nano Letters**, v. 2, n. 5, p. 551–555, 2002.

Referências

- ⁶⁵ MALIKOVA, N. et al. Layer-by-Layer Assembled Mixed Spherical and Planar Gold Nanoparticles: Control of Interparticle Interactions. **Langmuir**, v. 18, n. 9, p. 3694–3697, 2002.
- ⁶⁶ KOTOV, N. A.; DEKANY, I.; FENDLER, J. H. Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 35, p. 13065–13069, 1995.
- ⁶⁷ CARUSO, F. et al. Enzyme Encapsulation in Layer-by-Layer Engineered Polymer Multilayer Capsules. **Langmuir**, v. 16, n. 4, p. 1485–1488, 2000.
- ⁶⁸ LVOV, Y. M. et al. Direct Electrochemistry of Myoglobin and Cytochrome P450_{cam} in Alternate Layer-by-Layer Films with DNA and Other Polyions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 17, p. 4073–4080, 1998.
- ⁶⁹ MA, H.; HU, N.; RUSLING, J. F. Electroactive Myoglobin Films Grown Layer-by-Layer with Poly(styrenesulfonate) on Pyrolytic Graphite Electrodes. **Langmuir**, v. 16, n. 11, p. 4969–4975, 2000.
- ⁷⁰ JIANG, C. Y. et al. Freely Suspended Nanocomposite Membranes as Highly Sensitive Sensors. **Nature Materials**, v. 3, n. 10, p. 721–728, 2004.
- ⁷¹ HAMMOND, P. T. Recent Explorations in Electrostatic Multilayer Thin Film Assembly. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 4, n. 6, p. 430–442, 2000.
- ⁷² STOCKTON, W. B.; RUBNER, M. F. Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 4. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interactions. **Macromolecules**, v. 30, n. 9, p. 2717–2725, 1997.

- ⁷³ ZUCOLOTTO, V. et al. Molecular Engineering Strategies to Control Photo-Induced Birefringence and Surface-Relief Gratings on Layer-by-Layer Films from an Azopolymer. **Thin Solid Films**, v. 453–454C, p. 110–113, 2004.
- ⁷⁴ ANZAI, J. et al. Layer-by-Layer Construction of Multilayer Thin Films Composed of Avidin and Biotin-Labeled Poly(amine)s. **Langmuir**, v. 15, n. 1, p. 221–226, 1999.
- ⁷⁵ LAURENT, D.; SCHLENOFF, J. B. Multilayer Assemblies of Redox Polyelectrolytes. **Langmuir**, v. 13, n. 6, p. 1552–1557, 1997.
- ⁷⁶ SCHLENOFF, J. B. et al. Redox-Active Polyelectrolyte Multilayers. **Advanced Materials**, v. 10, n. 4, p. 347–349, 1998.
- ⁷⁷ CRESPILO, F. N. et al. Electrochemistry of Layer-by-Layer Films: a Review. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 1, n. 5, p. 194–214, 2006.
- ⁷⁸ LINDHOLMSETHSON, B. Electrochemistry at Ultrathin Organic Films at Planar Gold Electrodes. **Langmuir**, v. 12, n. 13, p. 3305–3314, 1996.
- ⁷⁹ LEITE, V. B. P.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA, O. N. Electron Transfer Between Adjacent Layers in Self-Assembled Films. **Chemical Physics Letters**, v. 316, n. 5-6, p. 343–348, 2000.
- ⁸⁰ PARDO-YISSAR, V. et al. Layered Polyelectrolyte Films on Au Electrodes: Characterization of Electron-Transfer Features at the Charged Polymer Interface and Application for Selective Redox Reactions. **Langmuir**, v. 17, n. 4, p. 1110–1118, 2001.
- ⁸¹ CALVO, E. J.; WOLOSUK, A. Donnan Permselectivity in Layer-by-Layer Self-Assembled Redox Polyelectrolyte Thin Films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 28, p. 8490–8497, 2002.

- ⁸² GARCIA-MORALES, V. et al. Ion Transport Through Polyelectrolyte Multilayers Under Steady-State Conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 569, n. 1, p. 111–119, 2004.
- ⁸³ TIEKE, B.; TOUTIANOUSH, A.; JIN, W. Q. Selective Transport of Ions and Molecules Across Layer-by-Layer Assembled Membranes of Polyelectrolytes, p-Sulfonato-Calix[n]Arenes and Prussian Blue-Type Complex Salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 116, n. 1–3, p. 121–131, 2005.
- ⁸⁴ SHAO, L.; JEON, J.-W.; LUTKENHAUS, J. L. Polyaniline/Vanadium Pentoxide Layer-by-Layer Electrodes for Energy Storage. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 1, p. 181–189, 2012.
- ⁸⁵ JOHNSTON, A. P. R. et al. Layer-by-Layer Engineered Capsules and Their Applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 11, n. 4, p. 203–209, 2006.
- ⁸⁶ DE VILLIERS, M. M.; LVOV, Y. M. Layer-by-Layer Self-Assembled Nanoshells for Drug Delivery Preface. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, n. 9, p. 699–700, Aug 14 2011.
- ⁸⁷ HOFFMANN, K.; TIEKE, B. Layer-by-Layer Assembled Membranes Containing Hexacyclen-Hexaacetic Acid and Polyethyleneimine N-Acetic Acid and Their Ion Selective Permeation Behaviour. **Journal of Membrane Science**, v. 341, n. 1-2, p. 261–267, 2009.
- ⁸⁸ CRESPILO, F. N. et al. A Strategy for Enzyme Immobilization on Layer-by-Layer Dendrimer–Gold Nanoparticle Electrocatalytic Membrane Incorporating Redox Mediator. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 10, p. 1665–1670, 2006.

- ⁸⁹ JESUS, C. G. et al. Glucose Biosensor Based on the Highly Efficient Immobilization of Glucose Oxidase on Layer-by-Layer Films of Silsesquioxane Polyelectrolyte. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 186, p. 44–51, 2013.
- ⁹⁰ HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and Spectroscopy. An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy**. New York: Dover Publication, Inc., 1989.
- ⁹¹ GRAY, H. B.; BEACH, N. A. The Electronic Structures of Octahedral Metal Complexes. I. Metal Hexacarbonyls and Hexacyanides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 19, p. 2922–2927, 1963.
- ⁹² SIPERKO, L. M.; KUWANA, T. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Metal Hexacyanometalate Films I. Cupric Hexacyanoferrate. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, n. 2, p. 396–402, 1983.
- ⁹³ AYRAULT, S. et al. Composition and Structures of Copper Hexacyanoferrates (II) and (III): Experimentals Results. **Talanta**, v. 42, n. 11, p. 1581–1593, 1995.
- ⁹⁴ NG, C. W. et al. Structure and Magnetic Properties of Copper(II) Hexacyanoferrate(III) Compound. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, n. 4, p. 767–775, 2001.
- ⁹⁵ RICCI, F. et al. Prussian Blue Based Screen Printed Biosensors With Improved Characteristics of Long-Term Lifetime and pH Stability. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 18 p. 165–174, 2003.
- ⁹⁶ ELLIS, D.; ECKHOFF, M.; NEFF, V. D. Electrochromism in the Mixed-Valence Hexacyanides .1. Voltammetric and Spectral Studies of the Oxidation and Reduction of Thin-Films of Prussian Blue. **Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 9, p. 1225–1231, 1981.

- ⁹⁷ HUNTER, R. J. **Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications**. 1 ed. San Diego, CA: Academic Press Inc., 1981.
- ⁹⁸ SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4 ed. London: Butherworth-Heinemann, 1992.
- ⁹⁹ WESSELLS, C. D. et al. The Effect of Insertion Species on Nanostructured Open Frameworks Hexacyanoferrate Battery Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, n. 2, p. A98–A103, 2012.
- ¹⁰⁰ SHIBA, F. Preparation of Monodisperse Prussian Blue Nanoparticles via Reduction Process With Citric Acid. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 366, p. 178–182, 2010.
- ¹⁰¹ PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 1st ed. New York, U.S.A.: Springer Science+Business Media, Inc., 2005.
- ¹⁰² BUSER, H. J. et al. The Crystal Structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 11, p. 2704–2710, 1977.
- ¹⁰³ BUSER, H. J. et al. Single-crystal Study of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 23, p. 1299–1299, 1972.
- ¹⁰⁴ LU, Y. et al. Prussian Blue: a New Framework of Electrode Materials for Sodium Batteries. **Chemical Communications**, v. 48, n. 52, p. 6544–6546, 2012.
- ¹⁰⁵ UNGÁR, T. Microstructural Parameters from X-ray Diffraction Peak Broadening. **Scripta Materialia**, v. 51, n. 8, p. 777–781, 2005.

- ¹⁰⁶ MONSHI, A.; FOROUGH, M. R.; MONSHI, M. R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 2, n. 3, p. 154–160 2012.
- ¹⁰⁷ PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939.
- ¹⁰⁸ GRIFFITH, W. P.; TURNER, G. T. Raman Spectra and Vibrational Assignments of Hexacyano-Complexes. **Journal of the Chemical Society a -Inorganic Physical Theoretical**, n. 6, p. 858–&, 1970.
- ¹⁰⁹ JONES, L. H. Nature of Bonding in Metal Cyanide Complexes as Related to Intensity and Frequency of Infrared Absorption Spectra. **Inorganic Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 777–&, 1963.
- ¹¹⁰ KETTLE, S. F. A. et al. The Vibrational Spectra of the Cyanide Ligand Revisited: the $\nu(\text{CN})$ Infrared and Raman Spectroscopy of Prussian Blue and its Analogues. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 11, p. 2006–2014, 2011.
- ¹¹¹ KETTLE, S. F. A. et al. The Vibrational Spectra of the Cyanide Ligand Revisited: Double Bridging Cyanides. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 25, p. 3920–3929, 2010.
- ¹¹² KETTLE, S. F. A. et al. The Vibrational Spectra of the Cyanide Ligand Revisited: Terminal Cyanides. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 13, p. 4928–4937, 2006.
- ¹¹³ KETTLE, S. F. A. et al. The Vibrational Spectra of the Cyanide Ligand Revisited. Bridging Cyanides. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 7, p. 2409–2416, 2007.

- ¹¹⁴ MARTINEZ-GARCIA, R.; KNOBEL, M.; REGUERA, E. Thermal-Induced Changes in Molecular Magnets Based on Prussian Blue Analogues. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 14, p. 7296–7303, 2006.
- ¹¹⁵ FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. **Introductory Raman Spectroscopy**. New York: Academic, 2003.
- ¹¹⁶ BARSAN, M. M. et al. High-Pressure Studies of the Micro-Raman Spectra of Iron Cyanide Complexes: Prussian Blue ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), Potassium Ferricyanide ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), and Sodium Nitroprusside ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 9, p. 1820–1824, 2011.
- ¹¹⁷ ZAKHARIEVA-PENCHEVA, O.; DEMENTIEV, V. A. Calculation of IR- and Raman-Active Vibrations of Hexacyano Complexes of Fe^{II} , Co^{III} , Mn^{II} , Cr^{II} , V^{II} . **Journal of Molecular Structure**, v. 90, p. 241–248, 1982.
- ¹¹⁸ DE TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K.; LEZNA, R. O. Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 16, p. 3046-3062, Aug 12 2003.
- ¹¹⁹ FUJITA, J.; NAKAMOTO, K.; KOBAYASHI, M. Infrared Spectra of Metallic Complexes. 11. The Absorption Bands of Coordinated Water in Aquo Complexes **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 16, p. 3963–3965, 1956.
- ¹²⁰ HIPPS, K. W.; WILLIAMS, S. D.; MAZUR, U. Forbidden Vibrational Modes in Iron(II), Ruthenium(II), and Osmium(II) Hexacyanides: A Tunneling, IR, Raman Spectroscopy Study. **Inorganic Chemistry**, v. 23, n. 22, p. 3500–3505, 1984.
- ¹²¹ GIORGETTI, M. et al. Structural Characterization of Electrodeposited Copper Hexacyanoferrate Films by Using a Spectroscopic Multi-Technique Approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 16, p. 5527–5537, 2012.

- ¹²² DEANGELIS, B. A.; NEWNHAM, R. E.; WHITE, W. B. Factor Group Analysis of the Vibrational Spectra of Crystals: a Review and Consolidation. **American Mineralogist**, v. 57, p. 255–268, 1972.
- ¹²³ NAIDEK, K. P. et al. Polarized Vibrational Spectra of Prussian Blue Films: Spectroscopic Evidence of Columnar Growth. **Vibrational Spectroscopy**, v. 64, p. 58–61, 2013.
- ¹²⁴ MAKOWSKI, O. et al. Electrochemical Identity of Copper Hexacyanoferrate in the Solid-State: Evidence for the Presence and Redox Activity of Both Iron and Copper Ionic Sites. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 532, n. 1-2, p. 157–164, 2002.
- ¹²⁵ CHEN, S.-M.; CHAN, C.-M. Preparation, Characterization, and Electrocatalytic Properties of Copper Hexacyanoferrate Film and Bilayer Film Modified Electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 543, n. 2, p. 161–173, 2003.
- ¹²⁶ BERTRÁN, J. F. et al. Tribochemical Oxidation of KBr by Transition Metal Ferricyanides. **Reactivity of Solids**, v. 5, n. 2–3, p. 95–100, 1988.

Apêndices

Ensaio com $\text{Cu}hcf(\text{III})$

Além dos estudos efetuados com o $\text{Cu}hcf(\text{II})$, testes foram conduzidos utilizando o análogo de cobre com os núcleos de ferro no estado de oxidação 3+, o $\text{Cu}hcf(\text{III})$. Porém, durante a execução dos experimentos notou-se uma baixíssima reprodutibilidade para filmes formados com esse sólido. Dessa forma, foi optado em focar os estudos no análogo $\text{Cu}hcf(\text{II})$. No entanto, alguns resultados com o $\text{Cu}hcf(\text{III})$ serão mostrados como forma de complementar algumas discussões feitas para o análogo de $hcf(\text{II})$.

Logo na etapa de síntese, a primeira diferença foi observada: o sólido $\text{Cu}hcf(\text{III})$ mostra-se muito mais suscetível a precipitação por centrifugação, indicando que a estabilidade de suas partículas em suspensão é menor quando comparado ao $\text{Cu}hcf(\text{II})$, o qual dificilmente precipita mesmo em altas velocidade de centrifugação. Essa menor estabilidade pode ter relação com uma menor carga superficial negativa, de forma a reduzir repulsão eletrostática entre as partículas, uma vez que o sólido apresenta núcleos de ferro em um estado de oxidação maior.

Dados de FTIR de pó para o $\text{Cu}hcf(\text{III})$ não foram possíveis de serem obtidos uma vez que ocorre a redução do sólido frente à etapa de moagem com KBr .¹²⁶ Porém, a posição da banda correspondente ao $\nu(\text{CN})$ para este é próxima a 2170 cm^{-1} .¹²⁶ Esse deslocamento para maiores valores de frequência, quando comparado ao $\text{Cu}hcf(\text{II})$, é atribuído ao modelo IVSE.¹¹²

O espectro Raman para o $\text{K}_3hcf(\text{III})$ é mostrado na Figura 32 (A-B).

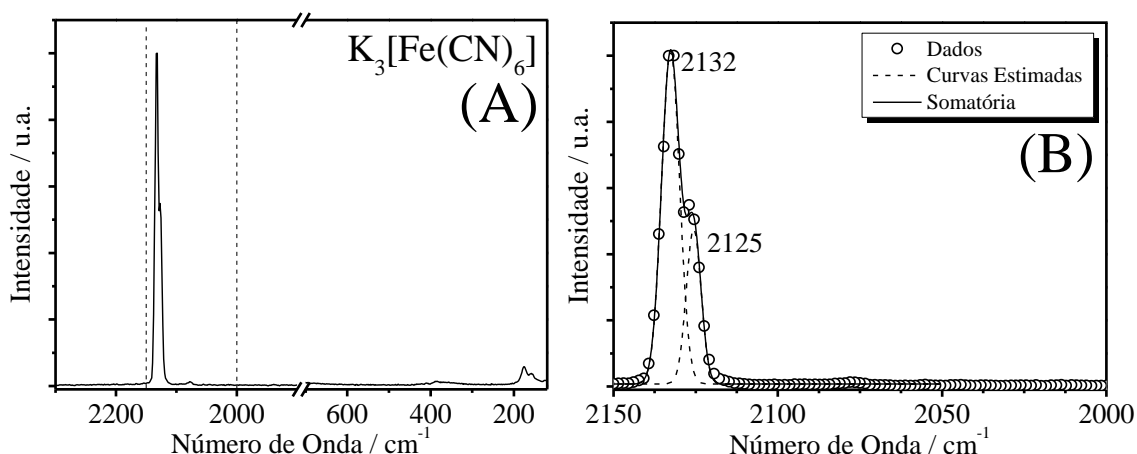


Figura 32. (A) Espectro Raman do sólido $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. (B) Ampliação da região interna delimitada pelas linhas tracejadas em (A). ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$)

Ao contrário do $K_4hcf(II) \cdot 3H_2O$, o espectro Raman do $K_3hcf(III)$ apresenta uma única banda na região de estiramento $\nu(CN)$ em maiores valores de frequência, fato que novamente tem sua explicação baseado no modelo IVSE.

Para filmes formados utilizando $Cuhcf(III)$, de maneira geral em seus espectros FTIR por reflectância especular é possível observar duas bandas na região característica de estiramento $\nu(CN)$. A Figura 33 apresenta, como exemplo, um espectro de um filme formado com $Cuhcf(III)$ de 15 bicamadas e concentração de precursores de 5 mmol L^{-1} . A primeira banda em 2177 cm^{-1} , corresponde ao $\nu(CN)$ do $Cuhcf(III)$. A segunda, em 2104 cm^{-1} , é assinalada ao sólido $Cuhcf(II)$, indicando a redução de parte do $Cuhcf(III)$ durante o experimento. Outro fato constatado é que esta banda é mais simétrica e estreita quando o filme é formado utilizando $Cuhcf(III)$ do que com o $Cuhcf(II)$.

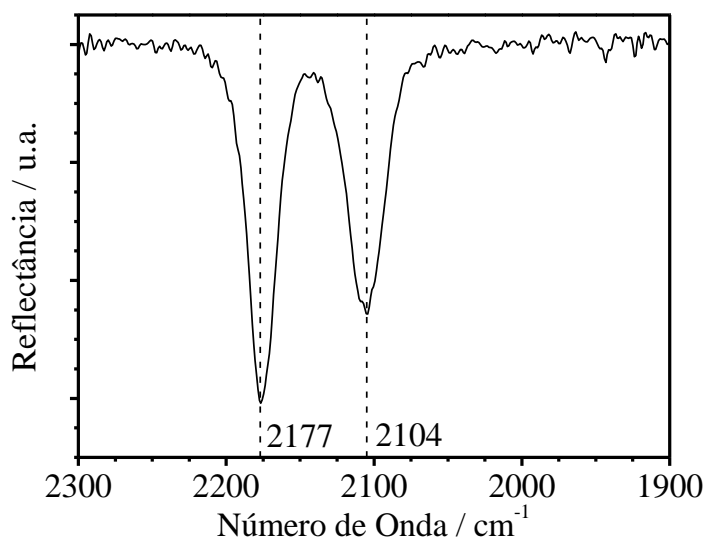


Figura 33. Espectro vibracional por reflectância especular do perfil encontrado para filmes formados por *LbL* com o $Cuhcf(III)$. No caso, trata-se do filme $ITO/(PDDA/Cuhcf(III)-5mM)_{15}$.

Da mesma forma feita para o $Cuhcf(II)$, os filmes formados com $Cuhcf(III)$ foram submetidos à análise voltamétrica para caracterização. Um perfil muito semelhante é obtido, Figura 34, contando com a presença de dois processos, um em $0,10 \text{ V}$ e outro em $0,70 \text{ V}$, além da redução progressiva de intensidade da segunda onda também ser observada no decorrer do experimento.

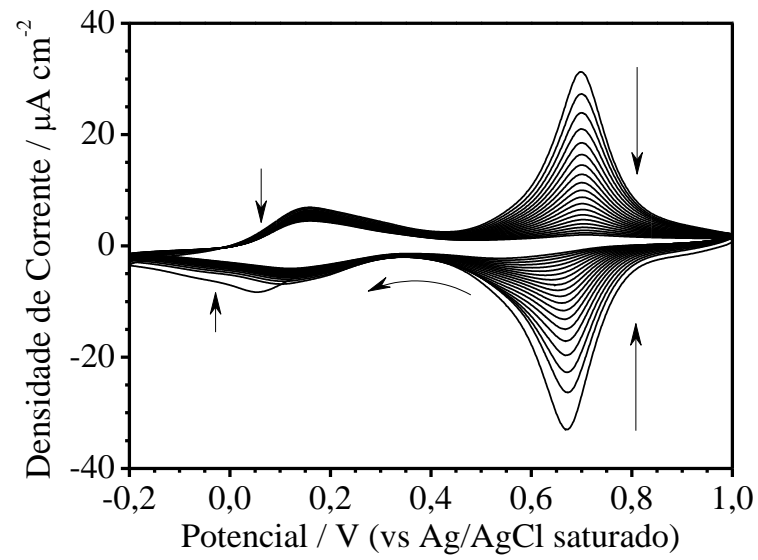


Figura 34. Voltametria cíclica do filme formado por *LbL* com $\text{Cu}(\text{hcf})(\text{III})$, $\text{ITO}/(\text{PDDA}/\text{Cu}(\text{hcf})(\text{III}))-5\text{mM})_5$. Ensaio feito em $\text{KCl } 0,1 \text{ M}$ com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .