



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



**ELETRODEPOSIÇÃO DE FTALOCIANINA DE COBRE EM
SUPERFÍCIE DE OURO POLICRISTALINO: ESTUDO DA
MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE À DIFERENTES PARÂMETROS.**

Arthur Feliciano Camargo da Silva

Campo Grande – MS

2023

Arthur Feliciano Camargo da Silva

**ELETRODEPOSIÇÃO DE FTALOCIANINA DE COBRE EM
SUPERFÍCIE DE OURO POLICRISTALINO: ESTUDO DA
MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE À DIFERENTES PARÂMETROS.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Instituto de Química como requisito básico para a conclusão do Curso de Bacharelado em Química Tecnológica.

Orientadora: Dr^a. Martha Janete de Giz

Campo Grande – MS

2023



ATA DE AVALIAÇÃO DA BANCA EXAMINADORA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DO CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICA

As 08:30 horas do dia 27 de Novembro de 2023, reuniram-se de forma presencial no Instituto de Química/UFMS os membros da Banca Examinadora composta pelos professores: Martha Janete de Giz (Presidente/Orientadora), Giuseppe A. Camara da Silva (Membro titular) e Eduardo dos Santos Freitas Cardoso (Membro titular) para avaliação do Trabalho de Conclusão de Curso apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de **Químico – Bacharel com Atribuições Tecnológicas** do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

Acadêmico: ARTHUR FELICIANO CAMARGO DA SILVA

Título da monografia: Eletrodeposição de ftalocianina de cobre em superfície de ouro policristalino: estudo da morfologia da superfície à diferentes parâmetros.

Orientadora: Profa. Dra. Martha Janete de Giz

Regras de Avaliação:

1. A banca Examinadora emitirá o conceito (RP) reprovado ou (AP) aprovado.
2. A data de 04/12/2023 é a data limite para a entrega de uma cópia definitiva com as correções solicitadas pela banca examinadora a COE. Após esta data o aluno será considerado reprovado(a).

A banca Examinadora composta pelos membros abaixo relacionados emitiu os seguintes conceitos:

MEMBROS DA BANCA	INSTITUIÇÃO	CONCEITO
Orientadora: Profa. Dra. Martha Janete de Giz (presidente) <i>M. Janete de Giz</i>	INQUI- UFMS	AP
Prof. Dr. Giuseppe A. Camara da Silva <i>G. A. Camara da Silva</i>	INQUI- UFMS	AP
Eduardo dos Santos Freitas Cardoso <i>Eduardo dos S. F. Cardoso</i>	INQUI- UFMS	AP

RESUMO

Neurotransmissores são responsáveis por grande parte da comunicação entre células nervosas (neurônios) e suas interações com o corpo. A concentração e metabolismo dos neurotransmissores, tal como a sensibilidade dos neurônios a eles, são fatores importantes para o bom funcionamento do sistema nervoso. A quantificação de neurotransmissores como dopamina e norepinefrina no organismo, tanto no sangue quanto em outros fluidos corporais, pode avançar o conhecimento sobre a evolução de doenças neurológicas como Alzheimer, Parkinson, depressão e ansiedade, possibilitando diagnósticos precoces e facilitando a busca por tratamentos apropriados. A dopamina, assim como outros neurotransmissores, pode ser quantificada a partir da sua oxidação com o uso de técnicas eletroquímicas, porém com o uso de eletrodos comuns não modificados (metais puros, grafite etc.) a quantificação se torna impossível em material biológico. Substâncias como ácido ascórbico e ácido úrico, presentes em quantidades consideráveis em material biológico, interferem na detecção da dopamina, pois possuem potencial de oxidação muito próximo da mesma. A modificação de eletrodos comuns se mostrou muito útil, já que a modificação da superfície do eletrodo tem o potencial de promover seletividade a favor da dopamina e contra os seus interferentes, permitindo uma quantificação correta. A ftalocianina de cobre é uma molécula promissora para detecção de dopamina, que apresentou seletividade boa para com dopamina e modifica facilmente superfícies de ouro metálico com o uso de eletrodeposição. O objetivo deste trabalho foi estudar como a ftalocianina de cobre se deposita sobre superfícies de ouro policristalino através do uso de voltametria cíclica para realizar a deposição permite a variação de parâmetros, como a velocidade de varredura, quantidade de ciclos e concentração da solução de ftalocianina, a deposição normalmente necessita do uso de tratamento térmico no eletrodo, sendo a existência de alguma alteração na morfologia da deposição também estudada. Para a caracterização da superfície modificada foi utilizado microscópio de força atômica (MFA), com o qual foi possível estudar as estruturas microscópicas emergentes da eletrodeposição. A eletrodeposição foi realizada com soluções de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito, a concentração de ftalocianina em solução foi variada em 2 mmol L^{-1} e 20 mmol L^{-1} , a velocidade de varredura variou em 50 , 150 e 300 mV s^{-1} e o número de ciclos em 5 e 15 .

Palavras-chave: Ftalocianina; Ouro policristalino; Biossensores; Morfologia.

ABSTRACT

Neurotransmitters are responsible for most part of the communication between nerve cells (neurons) and their interactions with the body. The concentration and metabolism of neurotransmitters, as well as the sensitivity of neurons to them, are important factors for the proper functioning of the nervous system. The quantification of neurotransmitters such as dopamine and norepinephrine in the body, both in blood and other body fluids, can advance the knowledge about the evolution of neurological diseases such as Alzheimer's, Parkinson's, depression and anxiety, enabling early diagnoses and facilitating the search for appropriate treatments. Dopamine, like other neurotransmitters, can be quantified from its oxidation using electrochemical techniques, however, while using common, unmodified electrodes (pure metals, graphite, etc.) quantification becomes impossible in biological materials. Substances such as ascorbic acid and uric acid, present in considerable quantities in biological material, interfere with the detection of dopamine, as they have an oxidation potential very close to it. The modification of the electrode surface has the potential to promote selectivity in favor of dopamine and against its interferers, allowing correct quantification. Copper phthalocyanine is a promising molecule for dopamine detection, which showed good selectivity towards dopamine and easily modifies metallic gold surfaces using electrodeposition. The objective of this work was to study how copper phthalocyanine is deposited on polycrystalline gold surfaces through the use of cyclic voltammetry to carry out the deposition, allowing the variation of parameters, such as scanning speed, number of cycles and concentration of the phthalocyanine solution, deposition normally requires the use of heat treatment on the electrode, and the existence of any change in the morphology of the deposition is also studied. To characterize the modified surface, an atomic force microscope (AFM) was used, with which it was possible to study the microscopic structures emerging from the electrodeposition. The electrodeposition was carried out with 0.1 mol L⁻¹ sodium hydroxide solutions as electrolyte, the concentration of phthalocyanine in solution was varied by 2 mmol L⁻¹ and 20 mmol L⁻¹, the scanning speed varied between 50, 150 and 300 mV s⁻¹ and the number of cycles in 5 and 15.

Keywords: Phthalocyanine; Polycrystalline gold; Biosensors; Morphology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos, tendo saída e entrada de gás, eletrodo de referência (ER), eletrodo auxiliar (EA) e eletrodo de trabalho (ET).	14
Figura 2. Microscópio de força atômica sobre mesa de isolamento de vibrações.	16
Figura 3. Ponteira PPP-NCHR para MFA, imagem obtida com microscópio eletrônico de varredura (fonte: NANOSENSORS).	17
Figura 4. Esquema do funcionamento do MFA.	18
Figura 5. Comparação dos voltamogramas cíclicos obtidos antes e após a deposição: AU-050-05-CT-2 (a); AU-150-05-CT-2 (b); AU-300-05-CT-2 (c); AU-300-15-ST-2 (d); AU-300-05-ST-2 (e); AU-300-15-CT-2 (f); AU-300-15-CT-20A (g); AU-300-15-CT-20B (h).	20
Figura 6. Integração da área do pico de redução do ouro utilizando método de polígonos antes e após a deposição: deposição AU-300-15-CT-20 (a); deposição AU-300-15-CT-20 (b).	21
Figura 7. Morfologia da superfície de ouro anterior a deposição referente ao eletrodo AU-050-05-CT-2, obtida utilizando MFA.	22
Figura 8. Morfologia da superfície de ouro após deposição referente ao eletrodo AU-050-05-CT-2.	23
Figura 9. Imagem da superfície do eletrodo de ouro obtida com microscópio ótico embutido no MFA referente ao eletrodo AU-050-05-CT-2: antes da deposição (a); após a deposição (b).	24
Figura 10. Morfologia da superfície de ouro anterior a deposição referente ao eletrodo AU-150-05-CT-2.	25
Figura 11. Morfologia da superfície de ouro após a deposição referente ao eletrodo AU-150-05-CT-2	26
Figura 12. Morfologia da superfície de ouro anterior a deposição referente ao eletrodo AU-300-05-CT-2.	27
Figura 13. Morfologia da superfície de ouro após a deposição referente ao eletrodo AU-300-05-CT-2.	28

Figura 14. Morfologia da superfície de ouro anterior a deposição referente ao eletrodo AU-300-15-ST-2.	29
Figura 15. Morfologia da superfície de ouro após a deposição referente ao eletrodo AU-300-15-ST-2.	30
Figura 16. Morfologia da superfície de ouro anterior a deposição referente ao eletrodo AU-300-05-ST-2.	31
Figura 17. Morfologia da superfície de ouro após a deposição referente ao eletrodo AU-300-05-ST-2.	32
Figura 18. Morfologia da superfície de ouro anterior a deposição referente ao eletrodo AU-300-15-CT-2.	34
Figura 19. Morfologia da superfície de ouro após a deposição referente ao eletrodo AU-300-15-CT-2	35
Figura 20. Imagem da superfície do eletrodo de ouro obtida com microscópio ótico embutido no MFA referente ao eletrodo AU-300-15-CT-2: antes da deposição (a); após a deposição (b).	36
Figura 21. Morfologia da superfície de ouro após a deposição: eletrodo AU-300-15-CT-20A (A); eletrodo AU-300-15-CT-20B (B).	37

LISTA DE ABREVIACOES

Ag/AgCl	Eletrodo de referência prata/cloreto de prata
EA	Eletrodo auxiliar
ER	Eletrodo de referência
ERH	Eletrodo de referência de hidrogênio
ET	Eletrodo de trabalho
FTCu	Ftalocianina de cobre
I	Corrente
MFA	Microscópio de força atômica
VC	Voltametria cíclica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVO	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1. Técnicas utilizadas	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1. Caracterização eletroquímica.....	19
4.2. Caracterização morfológica da superfície de ouro.....	22
4.2.1. Deposição AU-050-05-CT-2	22
4.2.2. Deposição AU-150-05-CT-2	25
4.2.3. Deposição AU-300-05-CT-2	27
4.2.4. Deposição AU-300-15-ST-2.....	29
4.2.5. Deposição AU-300-05-ST-2.....	31
4.2.6. Deposição AU-300-15-CT-2	33
4.2.7. Deposição AU-300-15-CT-20 e AU-300-15-CT-20	36
4.3. Efeitos observados	38
5. CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

O estudo de doenças neurológicas como Alzheimer, Parkinson, depressão e ansiedade se tornou muito importante com o aumento da expectativa de vida da população, porque várias doenças se tornam aparentes ou afetam de forma diferente os cidadãos de maior idade [1]. Estudos anteriores comprovaram a correlação de várias doenças neurológicas com o comportamento do sistema nervoso central e o sistema nervoso simpático [2]. O fator principal não foi encontrado, mas estudos anteriores atestam alteração em como os neurônios percebem, liberam e sintetizam neurotransmissores.

As catecolaminas são uma classe de compostos biogeneticamente ativos encontrados no cérebro e sistema nervoso simpático [3], a dopamina e a norepinefrina são catecolaminas e agem como neurotransmissores. Embora a biossíntese, a função neurotransmissora e seu metabolismo tenham sido extensivamente estudadas, o processo detalhado a nível 3 molecular não é bem compreendido [4-6].

A fim de se obter melhor conhecimento dos seus mecanismos no organismo, várias técnicas eletroquímicas tem sido utilizadas [4-6]. Estes estudos demonstram que as catecolaminas podem ser metabolizadas via oxidação eletroquímica em pH fisiológico [4], em adição às vias metabólicas envolvendo O-metilação ou oxidação da cadeia lateral.

Porém a quantificação de catecolaminas utilizando material vindo do organismo não é viável utilizando-se eletrodos comuns (grafite, superfícies metálicas puras etc.), porque substâncias como ácido úrico e ácido ascórbico se oxidam em potenciais próximos ao potencial de oxidação das catecolaminas, impedindo a sua detecção.

Para ultrapassar essa barreira a modificação da superfície de eletrodos é uma das técnicas mais promissoras porque a modificação pode agir como eletrocatalisador separando seletivamente os potenciais de oxidação dos neurotransmissores dos seus interferentes. O uso de eletrodos modificados para detecção *in vivo* de neurotransmissores tem sido demonstrado com sucesso em animais se movendo livremente [7].

O uso de superfícies de ouro como substrato eletródico tem recebido considerável atenção para estudo de reações biológicas, tendo potencial uso como biosensores para detecção de moléculas orgânicas como neurotransmissores. Várias moléculas biológicas se

adsorvem fortemente à superfície do ouro, o que facilita a sua modificação com moléculas orgânicas, seguindo, por exemplo, o mecanismo de formação de monocamadas auro-orientadas (“self-assembled monolayers”) [8].

Neste sentido as ftalocianinas metálicas tem recebido considerável atenção, tanto do ponto de vista tecnológico como fundamental, logo que suas estruturas são modelos para porfirinas, hemoglobinas e outra moléculas bioativas.

As ftalocianinas se mostraram catalisadores promissores para a oxidação de dopamina ao ser eletrodepositada em superfícies metálicas em estudos anteriores, como os realizados pelo grupo LEMA (UFMS). Porém os mecanismos pelo qual a eletrodeposição ocorre não são bem entendidos, os quais possibilitariam a formação de filmes de forma eficiente e com melhor resposta eletroquímica para com a dopamina.

Para que a resposta eletroquímica seja adequada é necessário um bom revestimento da superfície do eletrodo, de forma que os efeitos do catalisador sejam maximizados, dependendo da forma com a qual o mecanismo ocorre, a deposição mais adequada pode ser em filmes finos ou grandes aglomerados, com revestimento completo da superfície ou em frações controladas.

A ftalocianina de cobre se mostrou a de deposição mais fácil em comparação com ftalocianinas de níquel, cobalto ou zinco, tendo comportamento e boa repetibilidade. O seu comportamento com seletividade de eletrocatalise para com a dopamina também tornou essa molécula uma boa candidata para pesquisa.

2. OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi utilizar um microscópio de força atômica (MFA) para caracterizar como os parâmetros da eletrodeposição de ftalocianina de cobre sobre superfícies de ouro policristalino afetam a morfologia da superfície, identificando assim como a deposição deve ocorrer para obter-se a morfologia desejada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a limpeza das vidrarias foi utilizada solução de permanganato de potássio (Dinâmica, 99%) e hidróxido de sódio (Emplura 97%), seguida por lavagem com solução diluída de peróxido de hidrogênio (Dinâmica, 30%) e em seguida água ultrapura provinda de osmose reversa (Gehaka OS 50 LX).

A preparação dos eletrodos se iniciou pelo polimento com pastas de alumina progressivamente mais finas, indo de 9,5 à 0,3 μm , com o auxílio de uma politriz (Arotec aropol VV-200-PU-D). Os eletrodos foram então lavados com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico (Dinâmica 95%).

Como eletrólito suporte para as voltametrias cíclicas foram utilizadas soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹, onde para a eletrodeposição potenciostática foram utilizadas soluções de ftalocianina de cobre (FTCu) 20 mmol L⁻¹ e 2 mmol L⁻¹.

Para os experimentos eletroquímicos e a deposição utilizou-se duas células eletroquímicas convencionais de três eletrodos (Figura 1). Como eletrodo de trabalho (ET), foram utilizados discos de ouro policristalino. O eletrodo-auxiliar (EA) ou contra-eletrodo utilizado foi uma placa de platina. Para o eletrodo de referência (ER), para a deposição foi utilizado eletrodo de prata/ cloreto de prata (Ag/AgCl), enquanto para a obtenção do perfil voltamétrico foi utilizado eletrodo reversível de hidrogênio (ERH).

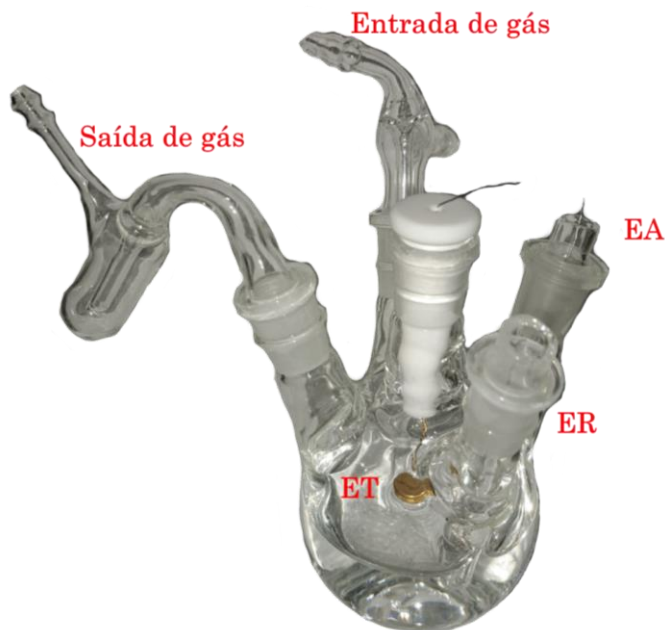


Figura 1. Célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos, tendo saída e entrada de gás, eletrodo de referência (ER), eletrodo auxiliar (EA) e eletrodo de trabalho (ET).

Os eletrodos foram polidos utilizando pasta de alumina (9,5; 3,0; 1,0 e 0,3 μ), sendo realizada verificação da superfície utilizando microscópio óptico (Eikonol do Brasil, EK 3 ST), com o polimento completo e auxílio de ultrassonificador os eletrodos foram lavados com solução de NaOH concentrada (3 mol L⁻¹) por 1 hora, sendo então lavados em solução de ácido sulfúrico concentrado (95%) por 30 minutos, os eletrodos foram lavados em água ultrapura e secos em atmosfera de N₂.

O microscópio de força atômica (MFA) XE7 (PARK SYSTEMS) foi utilizado para gerar imagens da morfologia dos eletrodos após o polimento, utilizando ponteira PPP-NCHR para caracterização sem contato com a superfície, sendo obtidas imagens em 8x8 μ m, 5x5 μ m e 1x1 μ m, com resolução de 256x256 pixels, em 3 regiões diferentes como triplicata.

Para a preparação dos experimentos foi realizada a limpeza das vidrarias, onde as mesmas foram imersas em solução básica de permanganato de potássio por 6 horas. Adicionalmente as células foram imersas em solução de peróxido de hidrogênio por 20 minutos. Finalmente as células foram imersas em água ultrapura e fervidas três vezes, com troca total da água após cada fervura.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT12 (Autolab). Com a célula montada houve injeção de gás N_2 no interior da solução e da célula por 10 minutos, assim saturando a solução e a atmosfera da célula com N_2 .

O uso de duas células foi necessário para diminuir o máximo possível a contaminação de ftalocianina na célula que é utilizada para obter-se o perfil voltamétrico do ouro antes e após a deposição.

Primeiramente foi montada uma célula eletroquímica com eletrólito de NaOH 0,1 mol L^{-1} onde foi realizado condicionamento eletroquímico por voltametria cíclica (VC) com taxa de varredura de 300 mVs^{-1} e faixa de potencial -0,1 – 1,9 V com uso de 100 ciclos. Então foi realizada VC com taxa de varredura 50 mVs^{-1} e faixa de potencial 0,05 – 1,6 V para obter-se o voltamograma inicial.

A eletrodeposição da ftalocianina de cobre foi realizada utilizando ftalocianina de cobre 2 mM em solução de NaOH 0,1M utilizando voltametria cíclica, onde a velocidade de varredura, número de ciclos e o uso de tratamento térmico foram variados em cada experimento. Para a deposição foi utilizado eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência, onde a faixa de potencial foi de -1,35 – 0,6 V.

Em alguns casos foi realizado tratamento térmico após a deposição, no qual o eletrodo é posicionado acima de uma superfície aquecida a 50°C por 10 minutos, sendo aquecido por convecção e radiação apenas. Então o eletrodo é lavado com água para remover os cristais de ftalocianina não depositados que permanecem na superfície.

Finalmente, com a deposição terminada, foi obtido o perfil voltamétrico do eletrodo com a primeira célula, sendo o processo de saturação com N_2 repetido, a VC foi realizada com os mesmos parâmetros que a VC do perfil anterior à deposição.

O eletrodo foi lavado com água ultrapura e seco em atmosfera de N_2 , então utilizando o microscópio de força atômica foram obtidas imagens da superfície do eletrodo utilizando os mesmos parâmetros das imagens anteriores à deposição, sendo também realizadas imagens de 3 regiões diferentes.

3.1. Técnicas utilizadas

Os métodos eletroanalíticos utilizam propriedades mensuráveis como corrente elétrica, diferença de potencial e acúmulo interfacial de carga que surgem a partir de fenômenos em que uma espécie redox interage física ou quimicamente com o meio ou as interfaces. Com o uso de perturbações controladas ao sistema, como uma diferença de potencial entre eletrodos de uma célula eletroquímica, pode-se mensurar os sinais eletroanalíticos que resultam das interações [9].

A voltametria cíclica é a técnica mais utilizada para adquirir informações sobre os processos eletroquímicos, sendo muito eficiente para caracterizar o processo, fornecendo informações sobre a termodinâmica do processo redox, a cinética de reações heterogêneas e reações químicas acopladas a processos adsorptivos [9].

O microscópio de força atômica (Figura 2) apresentam grandes vantagens ao ser comparado com outros microscópios tendo maior resolução, sendo capaz de fornecer imagens em 3 dimensões da superfície do material, a amostra não precisa ser recoberta com material condutor, é capaz de medir diretamente a rugosidade do material, sendo essas vantagens extremamente úteis para caracterização de novos materiais.

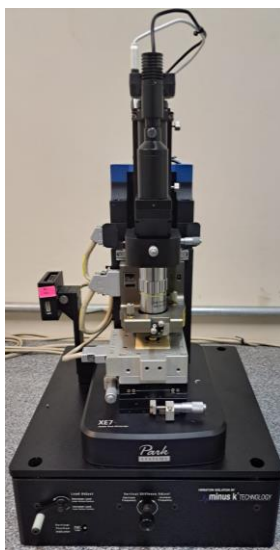


Figura 2. Microscópio de força atômica sobre mesa de isolamento de vibrações.

Para a obtenção de imagens o microscópio de força atômica (MFA) utiliza das forças de atração e repulsão que existem na aproximação de materiais. O MFA apresenta um cantiléver

que é suporte para uma ponteira (Figura 3) com a qual se realiza uma varredura sobre a amostra, no momento que ocorre a varredura os átomos da ponteira interagem com a superfície da amostra e dependendo da distância as interações são atrativas ou repulsivas.

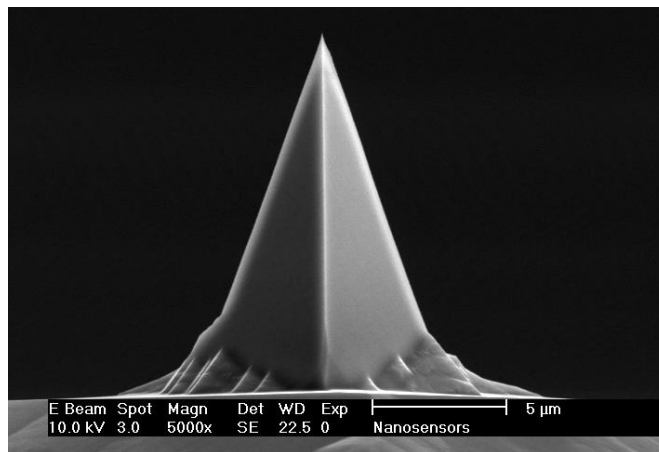


Figura 3. Ponteira PPP-NCHR para MFA, imagem obtida com microscópio eletrônico de varredura [10].

A força repulsiva ocorre quando a ponteira e a amostra estão tão próximas (na escala de Å) que as nuvens eletrônicas destas começam a se repelir, enfraquecendo a força atrativa, a força repulsiva é consequência direta do princípio de exclusão de Pauli.

A força atrativa pode ser resultado de diferentes tipos de força, como eletrostáticas, forças de Van der Waals, forças químicas, forças magnéticas, força capilar e atração gravitacional. As forças de Van der Waals podem ser classificadas em forças de indução, orientação e dispersão.

O funcionamento do MFA depende de vários instrumentos, entre eles está o cantilever, que durante a varredura sofre deflexões devido à interação ponta-amostra, sobre ele incide um laser que é posteriormente detectado por um fotodiodo que é capaz de detectar a variação no cantilever causado pelas interações ponteira-amostra (Figura 4). O fotodiodo envia essa informação para o controlador, que ajusta a posição relativa amostra/cantilever, e para um computador que constrói a topografia digitalizada da superfície da amostra.

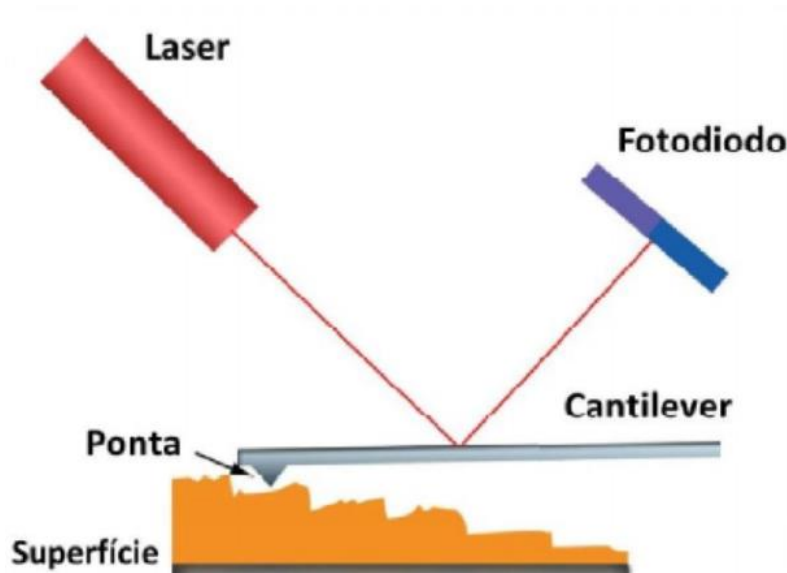


Figura 4. Esquema do funcionamento do MFA.

Para este trabalho foi utilizado apenas o modo não contato do MFA, onde o cantilever oscila em sua frequência de ressonância com baixa amplitude, assim a amostra não é tocada e não existe a preocupação da ponteira ser contaminada ou danificada. Neste modo o MFA age na região das forças atrativas, é geralmente utilizado para realização de imagens de amostras moles, porém fornece imagens com menos detalhes do que outros modos por estar sempre afastada da amostra [11].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização eletroquímica

Para caracterizar a superfície de ouro foi utilizada hidróxido de sódio como eletrólito suporte. Utilizando voltametria cíclica para caracterizar o comportamento da superfície eletródica com ou sem deposição de ftalocianina de cobre.

Os parâmetros utilizados e suas respectivas variações realizadas para comparação estão descritos na tabela. A partir daqui os eletrodos serão nomeados de acordo com a seguinte nomenclatura: Au - velocidade de varredura - nº de ciclos - com ou sem tratamento térmico - [FTCu]. Em conjunto com os experimentos realizados para o presente estudo foram utilizados dois experimentos anteriores (eletrodos Au-300-15-CT-20A e Au-300-15-CT-20B).

Tabela 1: parâmetros relacionados a cada eletrodo/deposição.

Eletrodo - deposição	Velocidade de varredura	Ciclos	Tratamento térmico	Concentração de FTCu
Au-050-05-CT-2	50 mVs ⁻¹	5	Sim	2 mM
Au-150-05-CT-2	150 mVs ⁻¹	5	Sim	2 mM
Au-300-05-CT-2	300 mVs ⁻¹	5	Sim	2 mM
Au-300-15-ST-2	300 mVs ⁻¹	15	Não	2 mM
Au-300-05-ST-2	300 mVs ⁻¹	5	Não	2 mM
Au-300-15-CT-2	300 mVs ⁻¹	15	Sim	2 mM
Au-300-15-CT-20A	300 mVs ⁻¹	15	Sim	20 mM
Au-300-15-CT-20B	300 mVs ⁻¹	15	Sim	20 mM

Os voltamogramas cíclicos obtidos estão apresentados na Figura 5, onde são comparados os perfis voltamétricos obtidos para cada eletrodo antes e após a eletrodeposição.

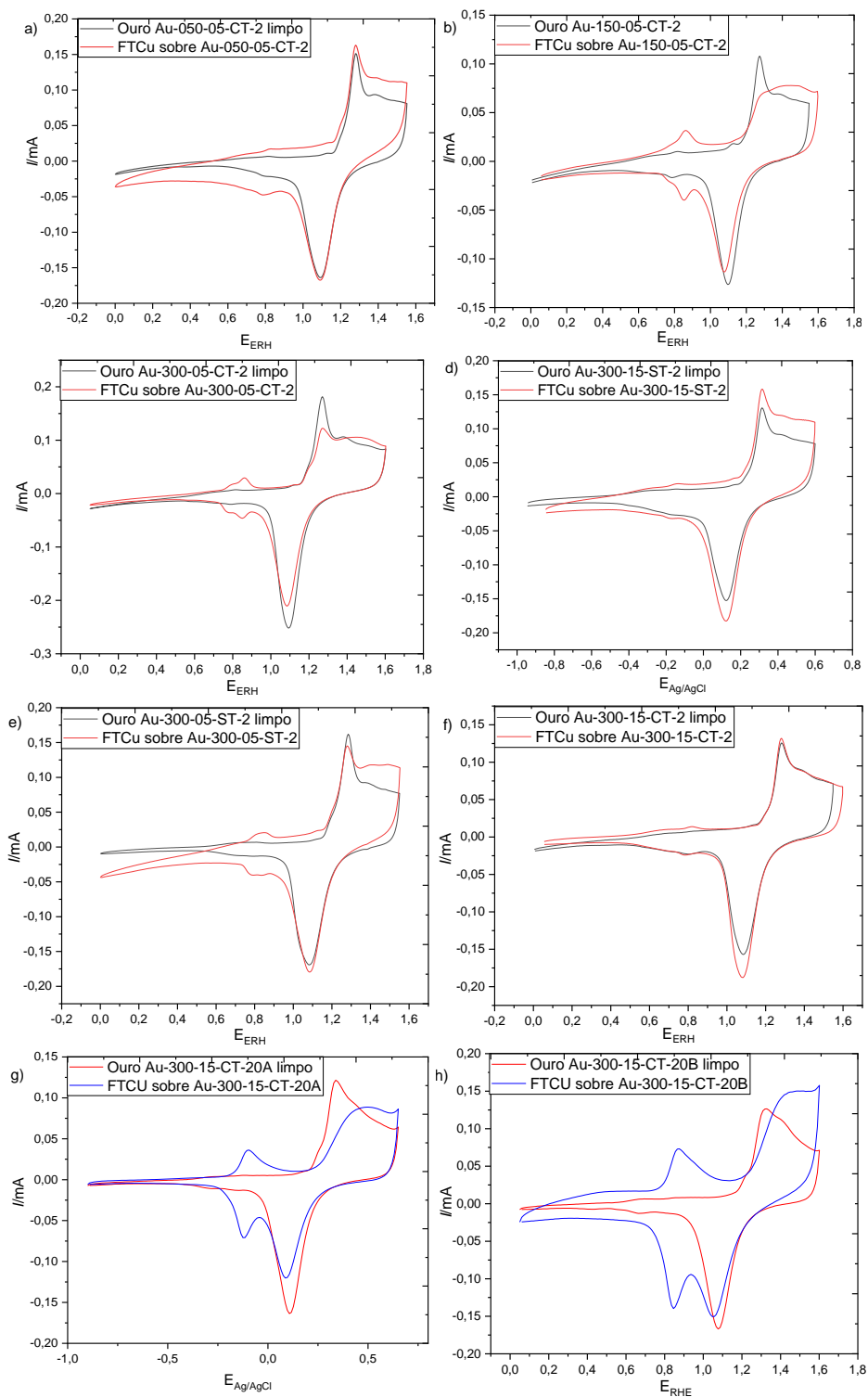


Figura 5. Comparação dos voltamogramas cíclicos obtidos antes e após a deposição: AU-050-05-CT-2 (a); AU-150-05-CT-2 (b); AU-300-05-CT-2 (c); AU-300-15-ST-2 (d); AU-300-05-ST-2 (e); AU-300-15-CT-2 (f); AU-300-15-CT-20A (g); AU-300-15-CT-20B (h).

Nota-se que a deposição não é reproduzível ao utilizar-se a solução de FTCu menos concentrada (2 mmol L⁻¹), podendo gerar diferentes perfis, enquanto a deposição com a solução de 20 mmol L⁻¹ (eletrodos AU-300-15-CT-20 e AU-300-15-CT-20) teve um comportamento reproduzível, permitindo calcular o grau de recobrimento (θ) da FTCu na superfície do eletrodo.

Para determinar o grau de recobrimento (θ), realizou-se a integração da área do pico correspondente à oxidação do ouro, na região entre aproximadamente 0,2 V e 0,60 V, antes e

Após a deposição (Figuras 6a e 6b), utilizando a seguinte equação [12]:

$$\theta = \left[1 - \frac{A_{Final}}{A_{Inicial}} \right] \cdot 100\%$$

Onde: A_{Final} é a área do pico de formação dos óxidos de ouro após a deposição da ftalocianina;

$A_{Inicial}$ é a área do pico de oxidação da superfície de ouro anterior à deposição.

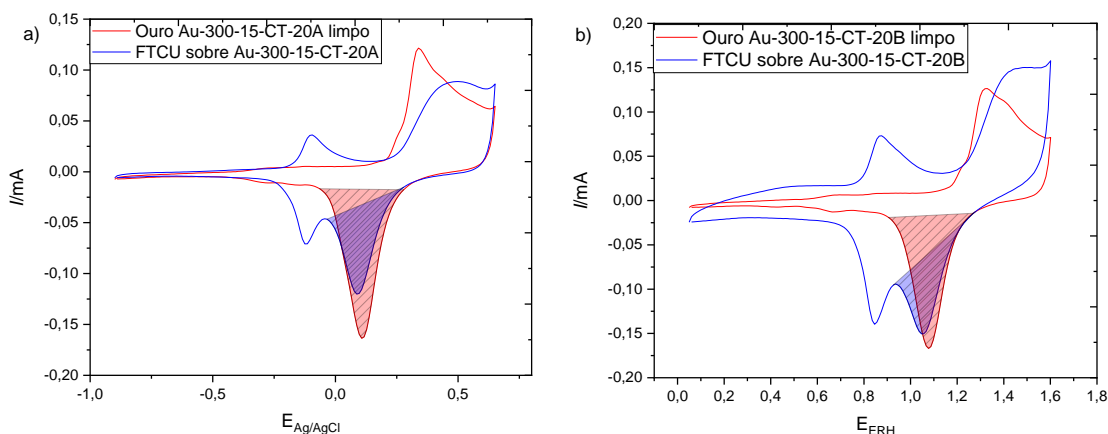


Figura 6. Integração da área do pico de redução do ouro utilizando método de polígonos antes e após a deposição: deposição AU-300-15-CT-20A (a); deposição AU-300-15-CT-20B (b).

No eletrodo AU-300-15-CT-20A o recobrimento calculado foi de aproximadamente 45,62% e no eletrodo AU-300-15-CT-20B em 47,26%. O recobrimento se mostrou reproduzível, uma vez que todos os parâmetros para ambos os eletrodos foram os mesmos.

4.2. Caracterização morfológica da superfície de ouro

As imagens obtidas utilizando microscópio de força atômica foram realizadas com dimensões 8x8 μm , 5x5 μm e 1x1 μm e uma visualização 3D da imagem 8x8 μm , com resolução de 256x256 pixels, o mapa térmico foi definido para preto em mais de 20 nm de profundidade e branco para mais de 20 nm de altura.

4.2.1. Deposição AU-050-05-CT-2

As imagens abaixo (Figura 7) foram realizadas após o polimento e limpeza no eletrodo AU-050-05-CT-2 sendo o resultado esperado pós polimento, na imagem percebe-se a presença de pequenos riscos e de pequenos pontos altos.

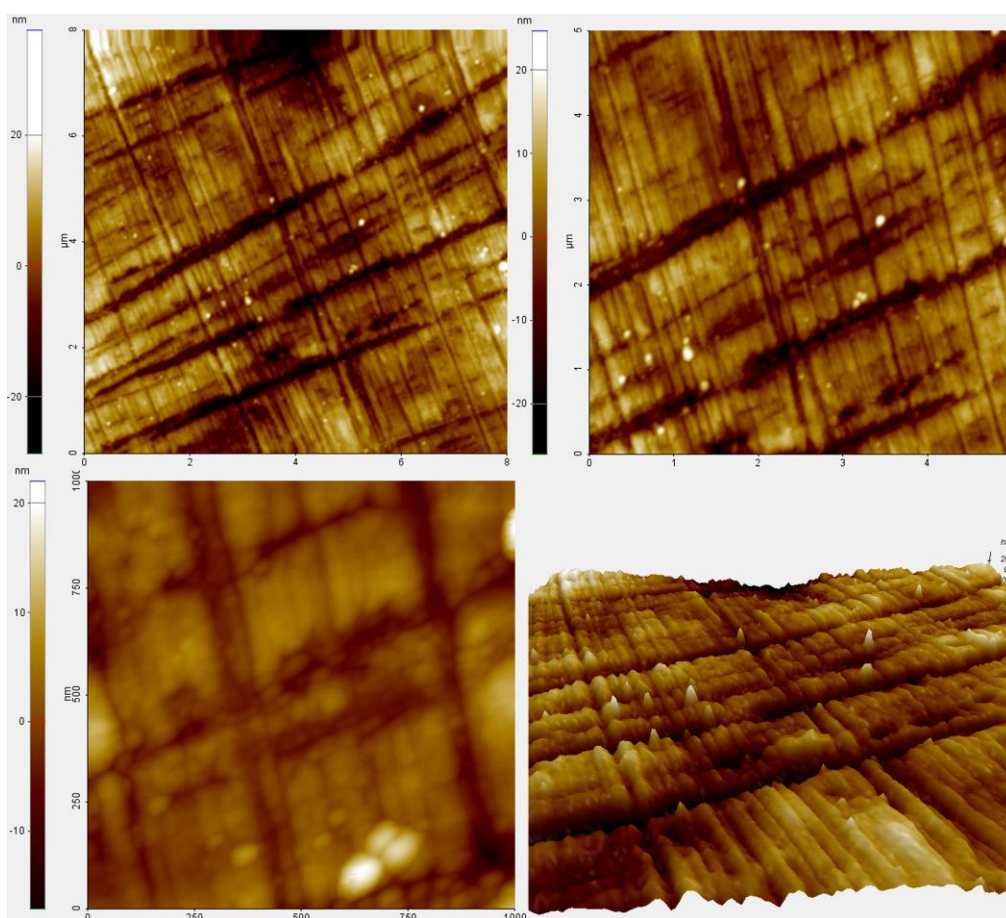


Figura 7. Morfologia da superfície de ouro anterior à deposição referente ao eletrodo AU-050-05-CT-2, obtida utilizando MFA.

Os pontos altos provavelmente partículas de alumina que ficaram presas na superfície do eletrodo, a etapa de limpeza diminuiu bastante a quantidade de alumina visível, mas a eliminação total não foi alcançada. A escala na visualização em 3D está em 1:1:10 (x:y:z)

Após a deposição (Figura 8) nota-se o surgimento de aglomerados de FTCu, principalmente nas bordas dos riscos, os aglomerados não possuem tamanho ou forma definidos, sendo semelhante a um filme fino.

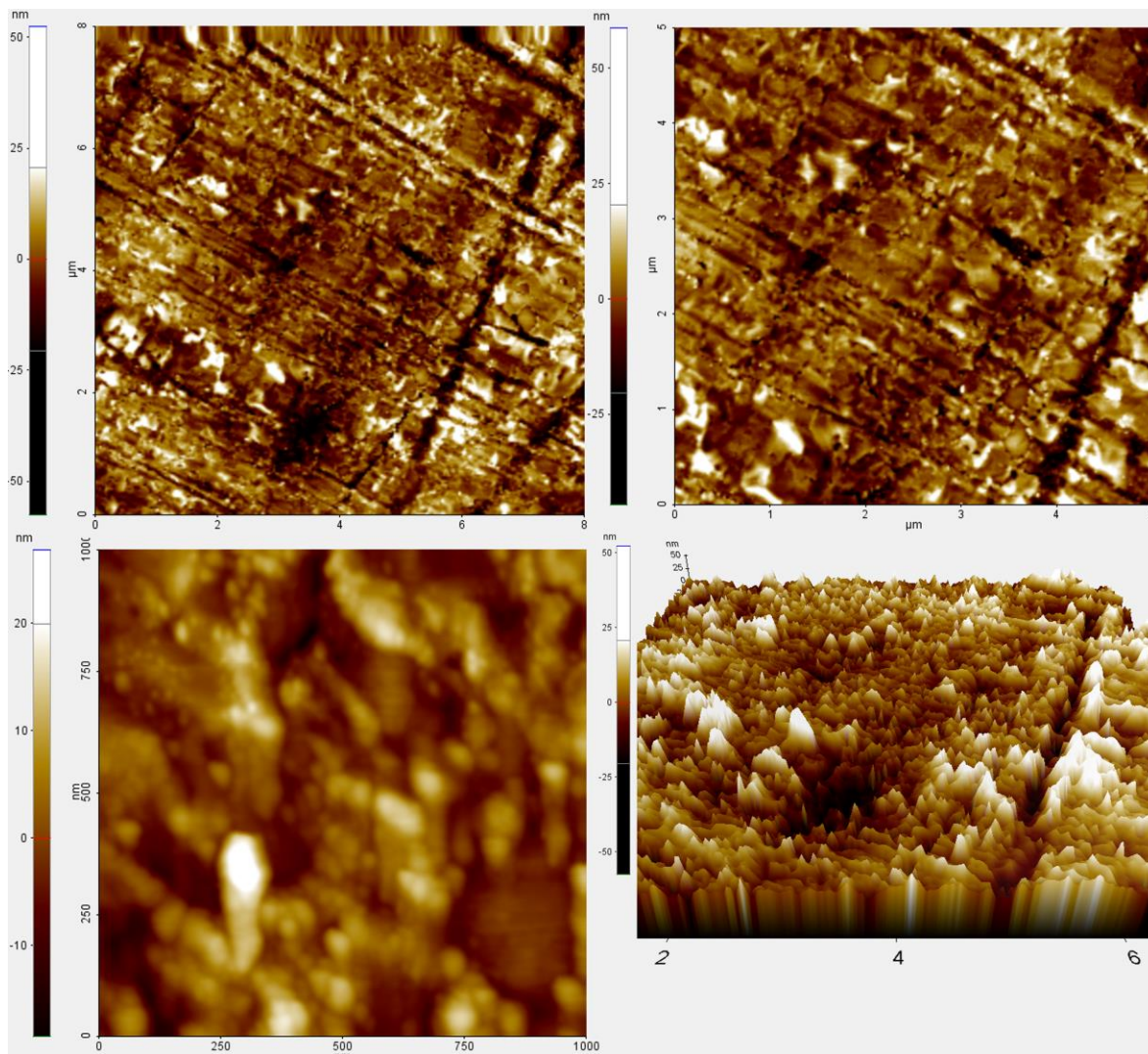


Figura 8. Morfologia da superfície de ouro após deposição referente ao eletrodo AU-050-05-CT-2.

O MFA é equipado com um microscópio óptico, com o qual foram registradas imagens da superfície de ouro antes (Figura 9a) e após a deposição (Figura 9b). Percebe-se que a deposição deixa os riscos menores mais aparentes, facilitando a percepção dos mesmos.

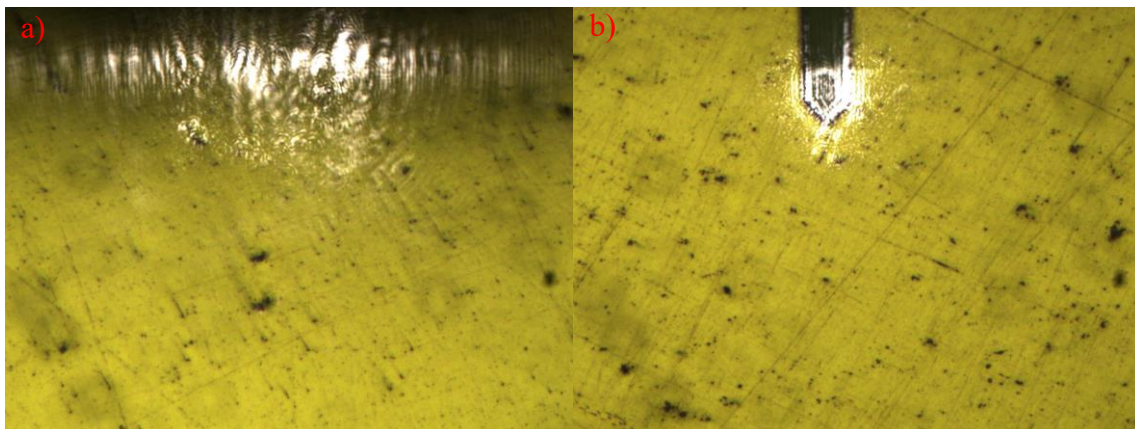


Figura 9. Imagem da superfície do eletrodo de ouro obtida com microscópio óptico embutido no MFA referente ao eletrodo AU-050-05-CT-2: antes da deposição (a); após a deposição (b).

4.2.2. Deposição AU-150-05-CT-2

As imagens obtidas com MFA do eletrodo AU-150-05-CT-2 antes (Figura 10) e após a deposição (Figura 11) estão dispostas abaixo, nota-se que com a eletrodeposição realizada com velocidade de varredura de 150 mVs^{-1} a forma com que a FTCu se deposita se alterou, onde surgiram aglomerados maiores e com formato mais definido.

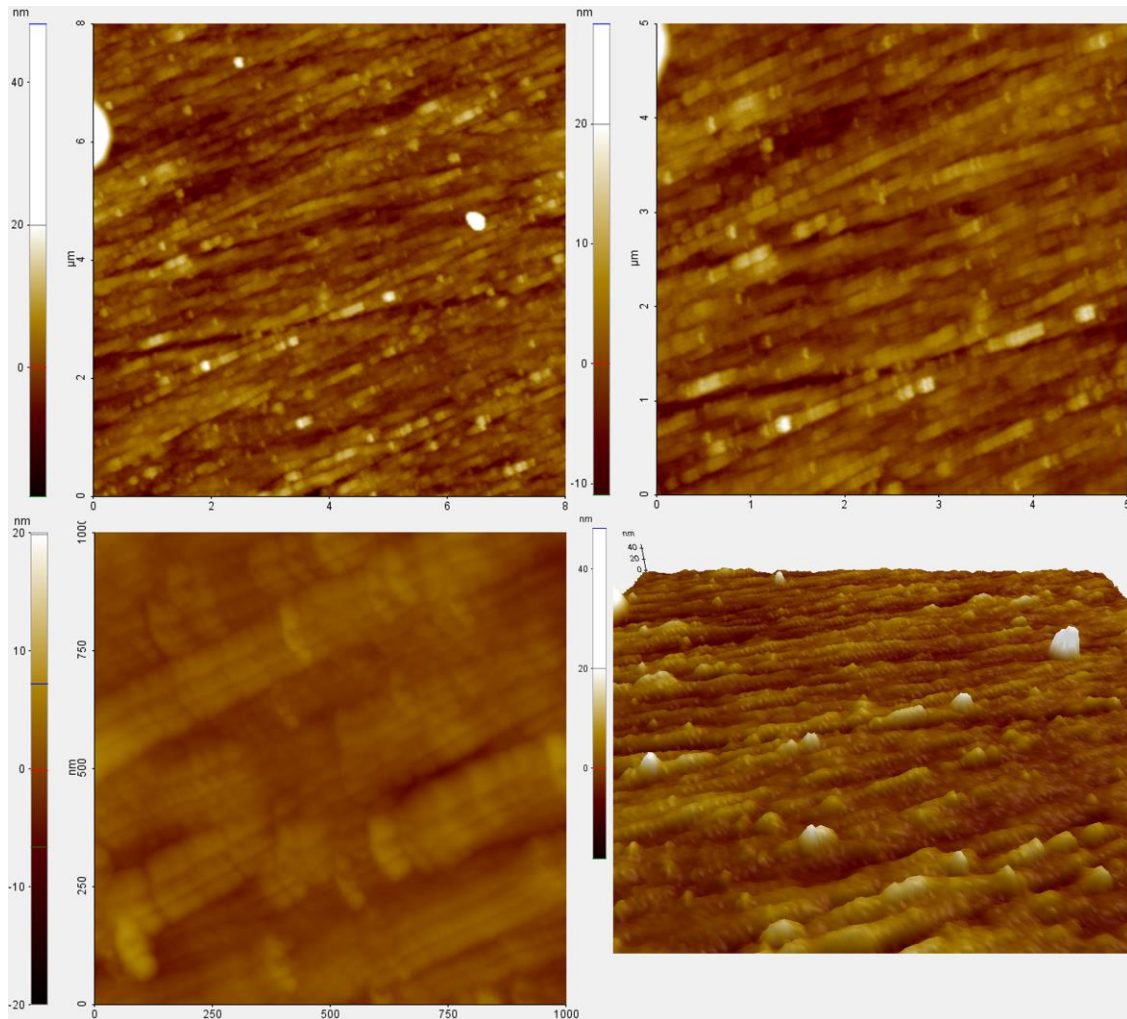


Figura 10. Morfologia da superfície de ouro anterior a deposição referente ao eletrodo AU-150-05-CT-2.

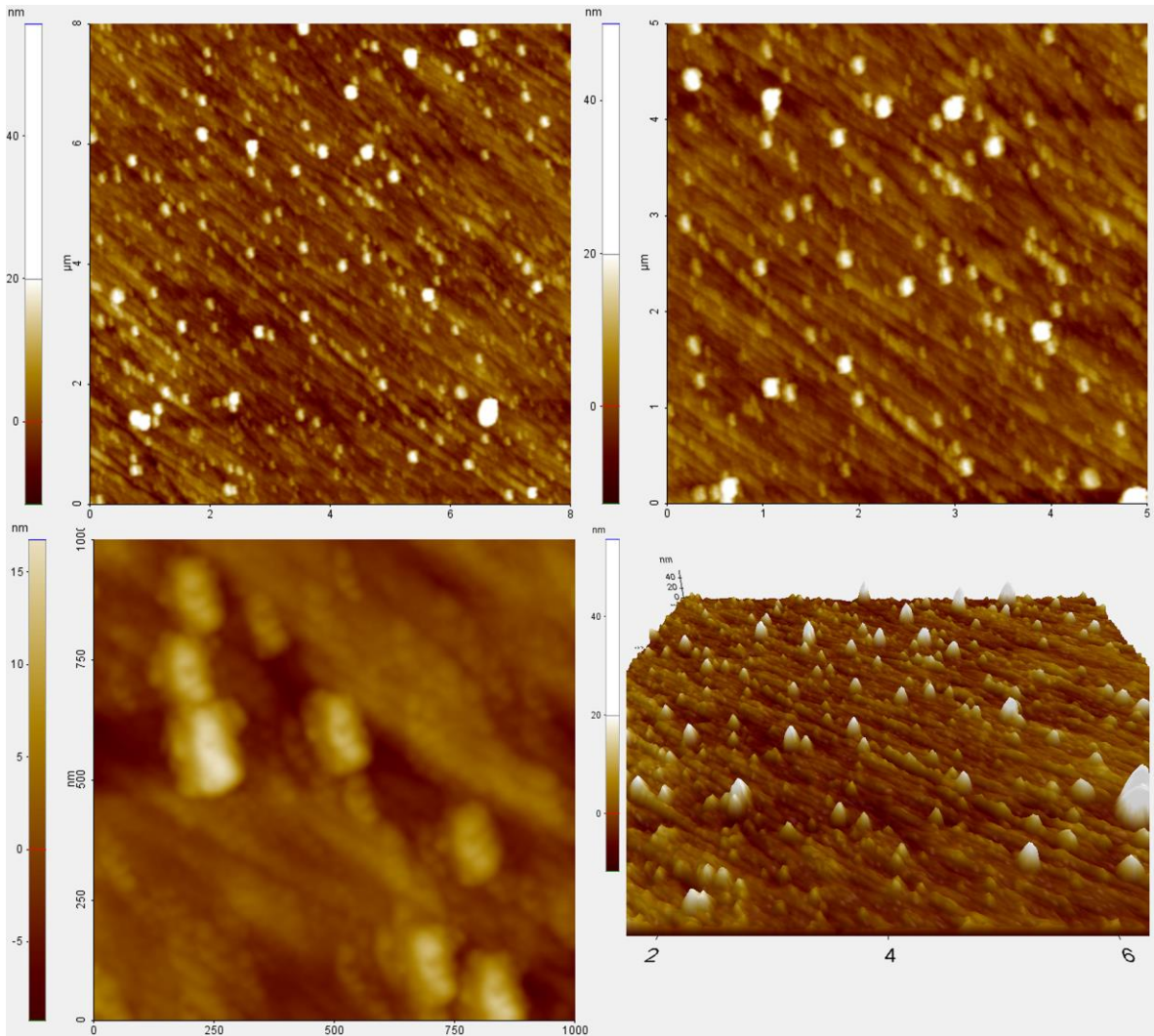


Figura 11. Morfologia da superfície de ouro após a deposição referente ao eletrodo AU-150-05-CT-2.

4.2.3. Deposição AU-300-05-CT-2

As imagens obtidas para a superfície de ouro do eletrodo AU-300-05-CT-2 estão expostas na Figura abaixo (12), correspondendo a antes e após a deposição, respectivamente. O aumento da velocidade para 300 mVs^{-1} gerou aglomerados com tamanho maior em relação à superfície, o que não necessariamente é causado por um aumento da massa depositada. A morfologia do material depositado também mostrou ter replicado a morfologia original da superfície do ouro.

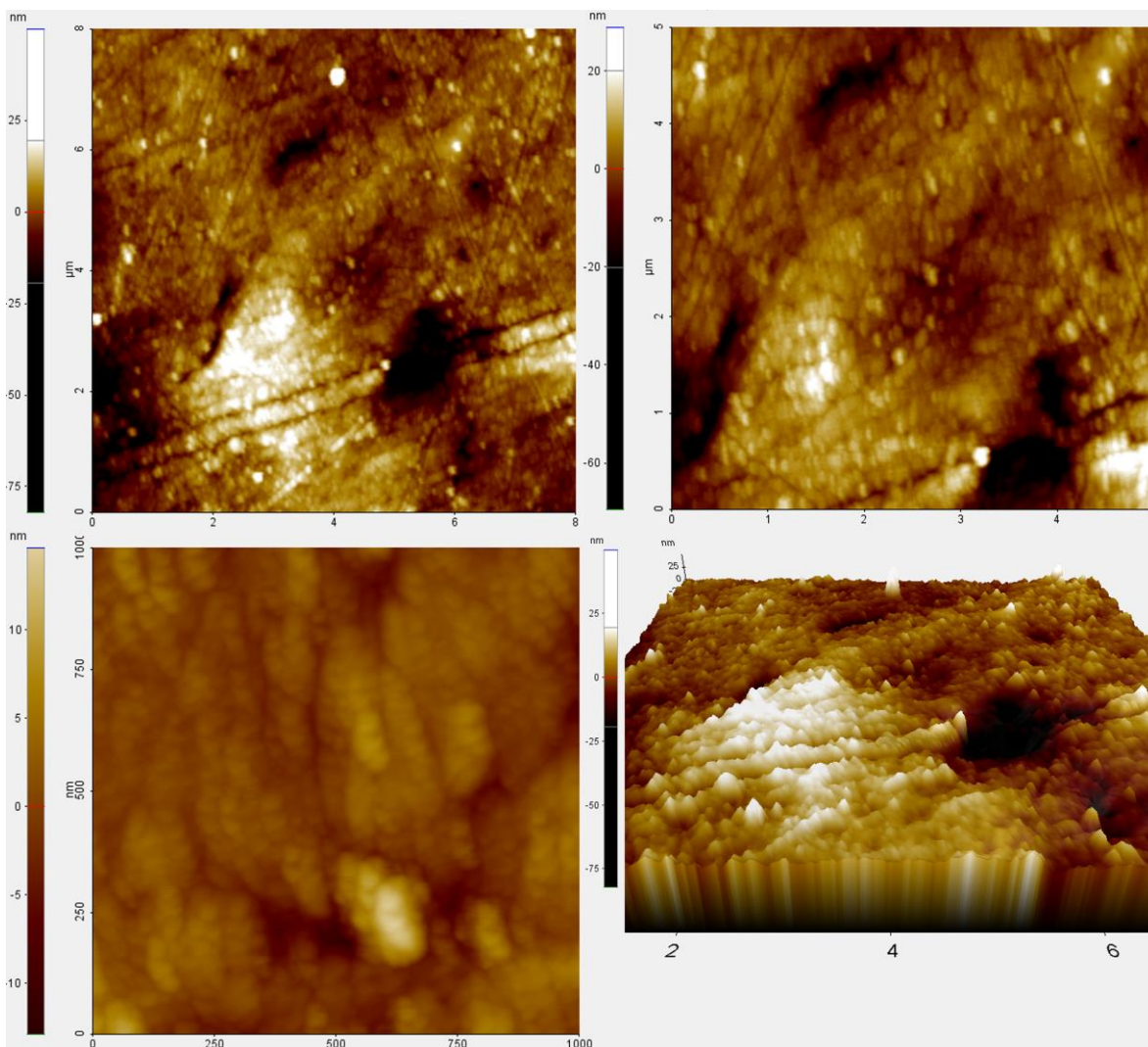


Figura 12. Morfologia da superfície de ouro anterior a deposição referente ao eletrodo AU-300-05-CT-2.

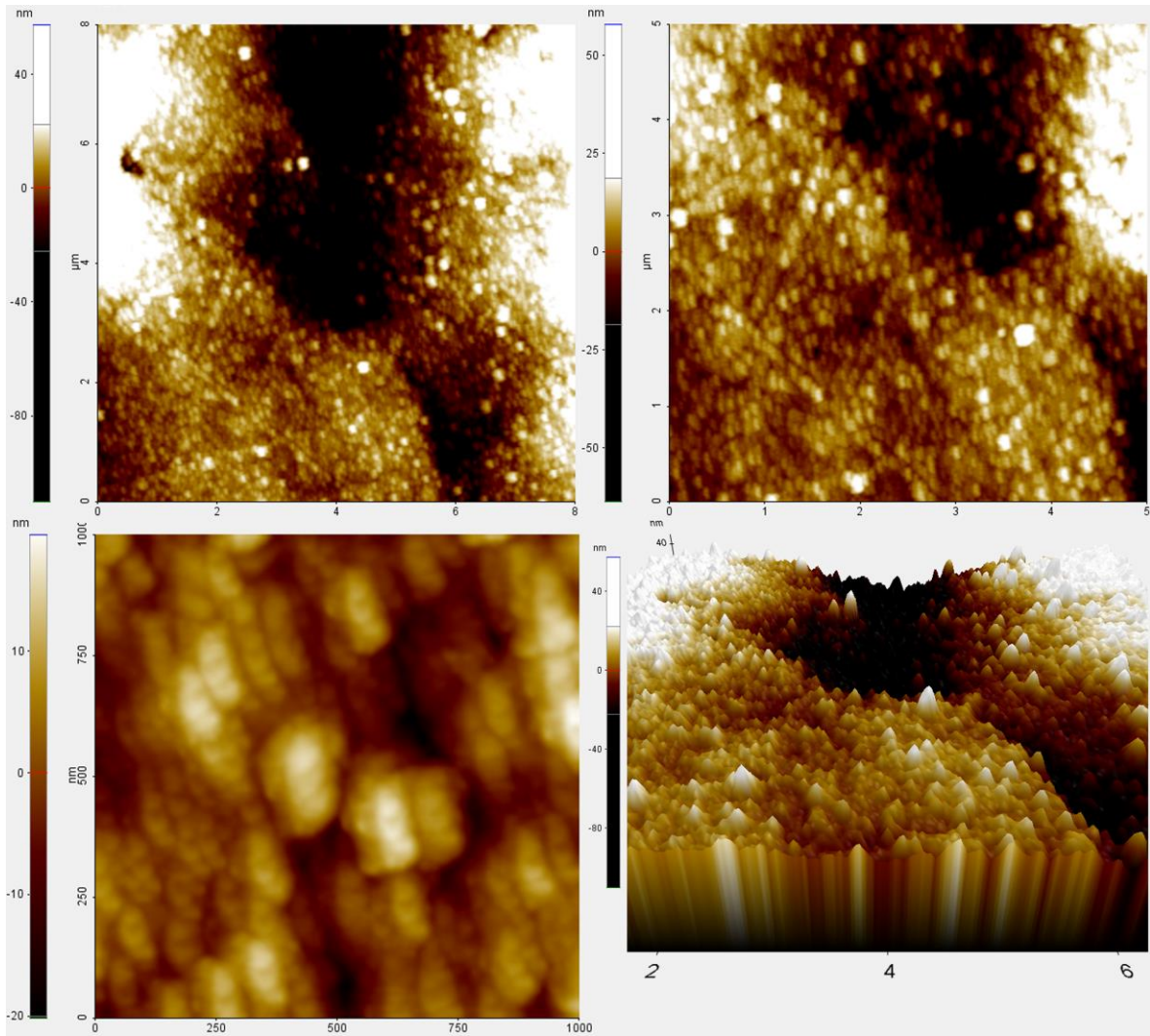


Figura 13. Morfologia da superfície de ouro após a deposição referente ao eletrodo AU-300-05-CT-2.

4.2.4. Deposição AU-300-15-ST-2

As imagens obtidas para a superfície de ouro do eletrodo AU-300-15-ST-2 estão expostas na Figura abaixo (15), correspondendo a antes e após a deposição, respectivamente. Nota-se que assim como nos experimentos A, a deposição ocorre de forma favorável nas proximidades de riscos. Os aglomerados se assemelham levemente a um formato triangular, semelhante a uma transição da estrutura amorfa para um formato definido.

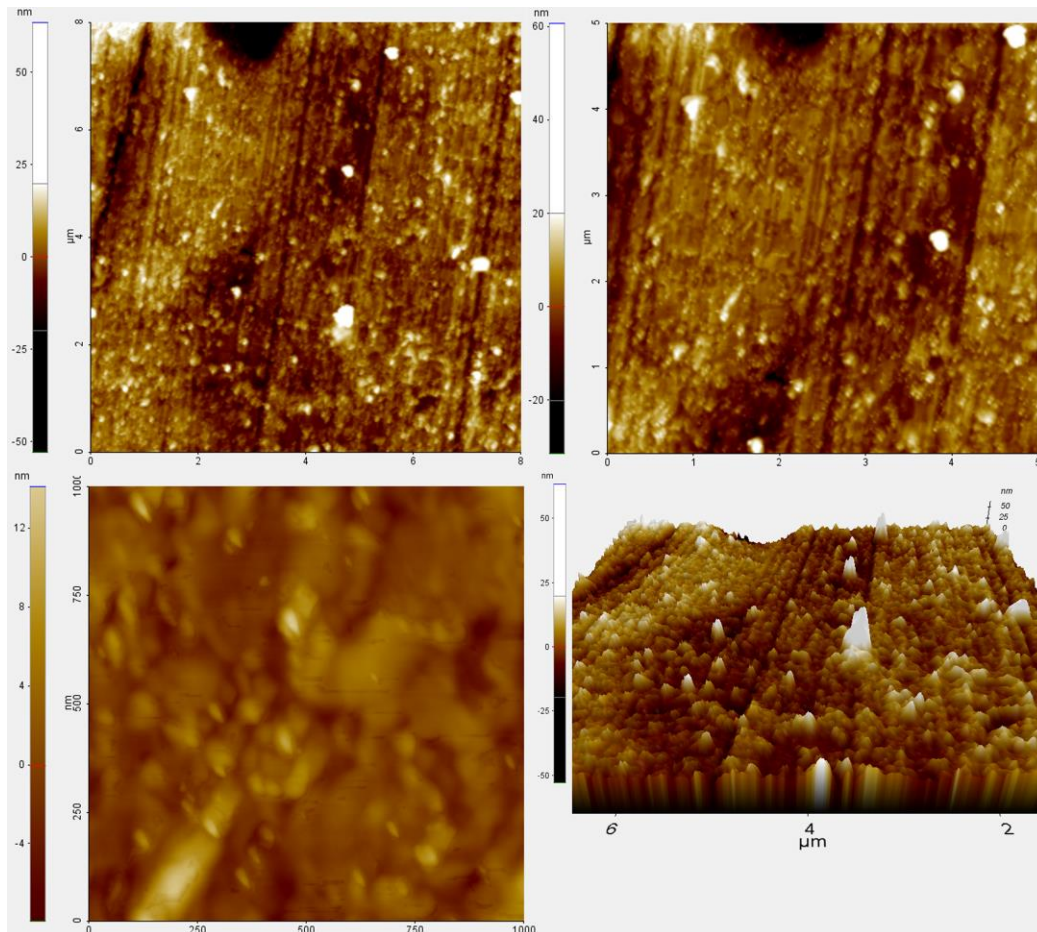


Figura 14. Morfologia da superfície de ouro anterior a deposição referente ao eletrodo AU-300-15-ST-2.

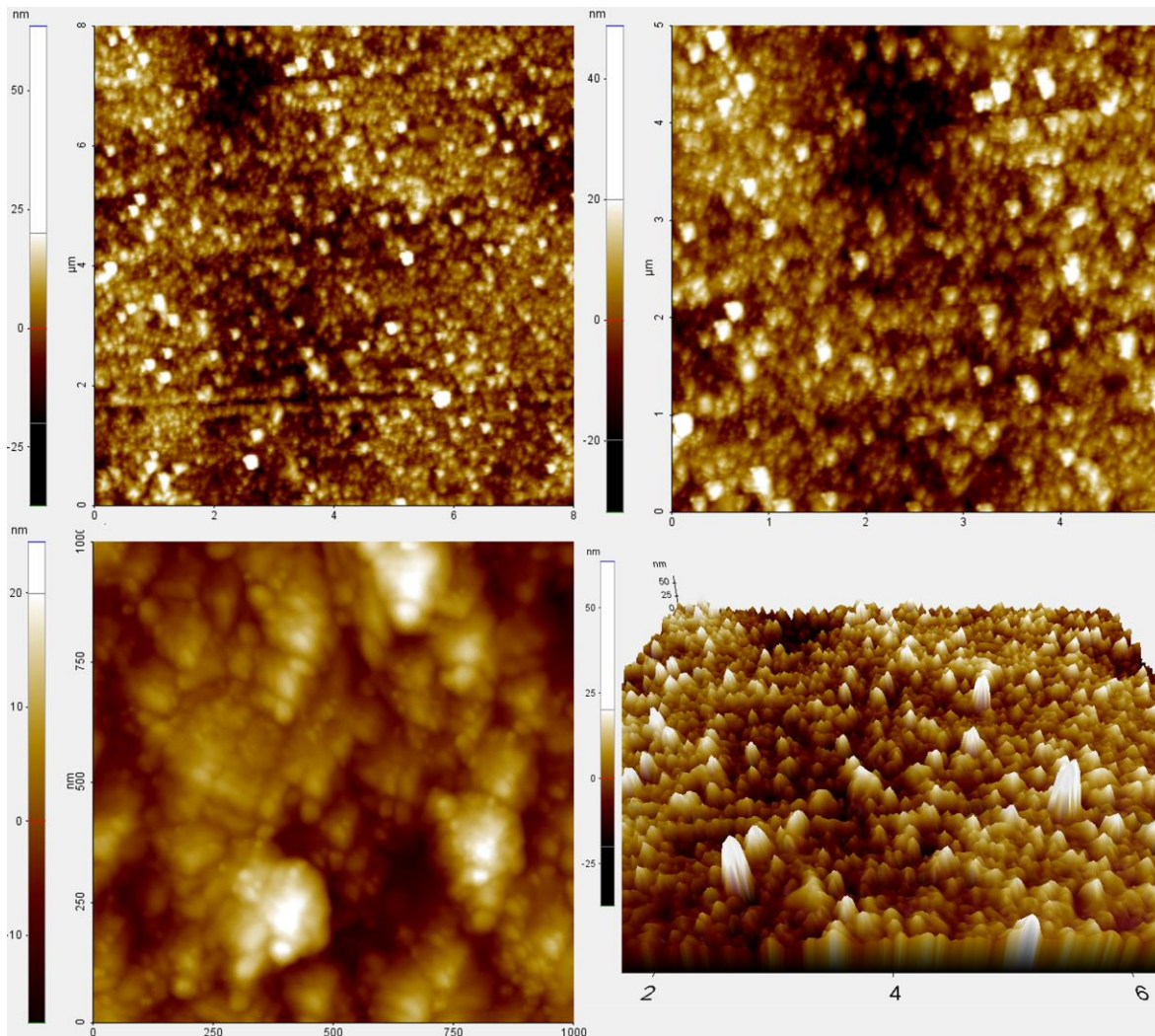


Figura 15. Morfologia da superfície de ouro após a deposição referente ao eletrodo AU-300-15-ST-2.

4.2.5. Deposição AU-300-05-ST-2

As imagens obtidas para a superfície de ouro do eletrodo AU-300-05-ST-2 estão expostas na Figura abaixo (17), correspondendo a antes e após a deposição, respectivamente. Comparando com os resultados obtidos nos eletrodos AU-300-15-ST-2 e AU-300-05-ST-2, fica evidente que o número de ciclos aumenta a deposição no eletrodo onde as estruturas formadas tendem a crescer verticalmente, mas muito pouco horizontalmente, evitando se espalhar pela superfície, como também a quantidade de matéria depositada altera a morfologia da deposição.

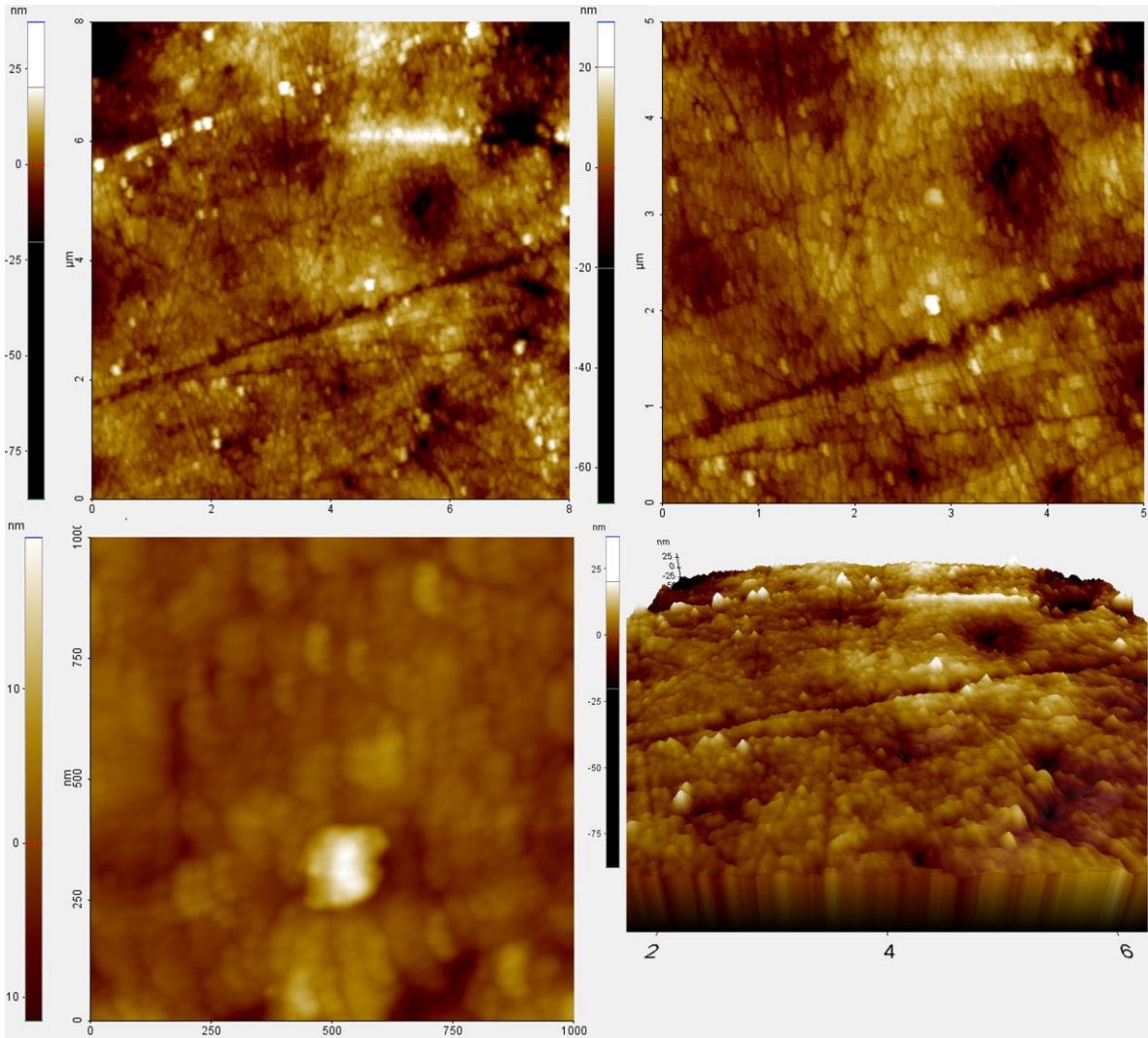


Figura 16. Morfologia da superfície de ouro anterior à deposição referente ao eletrodo AU-300-05-ST-2.

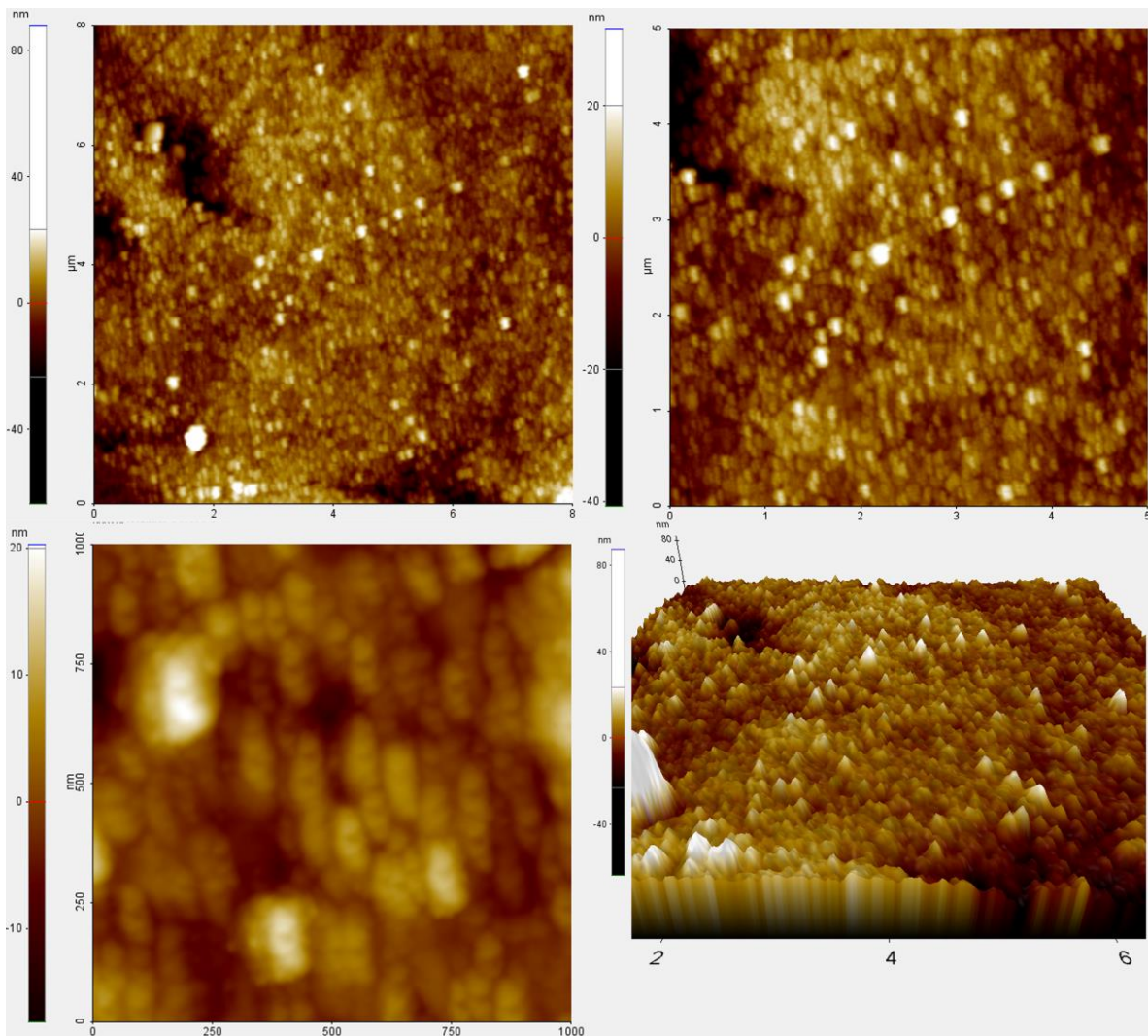


Figura 17. Morfologia da superfície de ouro após a deposição referente ao eletrodo AU-300-05-ST-2.

4.2.6. Deposição AU-300-15-CT-2

As imagens obtidas para a superfície de ouro do eletrodo AU-300-15-CT-2 estão expostas na Figura 18, correspondendo a antes e após a deposição, respectivamente. Neste eletrodo foi possível ver um polimento insatisfatório com o microscópio ótico, como também contaminação de FTCu na célula eletroquímica onde era obtido o perfil antes da deposição.

Para que não houvessem contaminações futuras a solução de limpeza das células foi refeita e separada. A etapa de polimento até este ponto continha alumina 0,05 μm , porém a mesma foi deixada de ser utilizada por aprofundar riscos já presentes e estar causando riscos visíveis a olho nu.

Contudo as imagens obtidas representam a deposição que ocorreu após uma eletrodeposição não intencional durante a obtenção do perfil voltamétrico anterior à deposição, com faixa de potencial -0,1 – 1,9V (ERH) por 100 ciclos, utilizando-se uma concentração consideravelmente baixa.

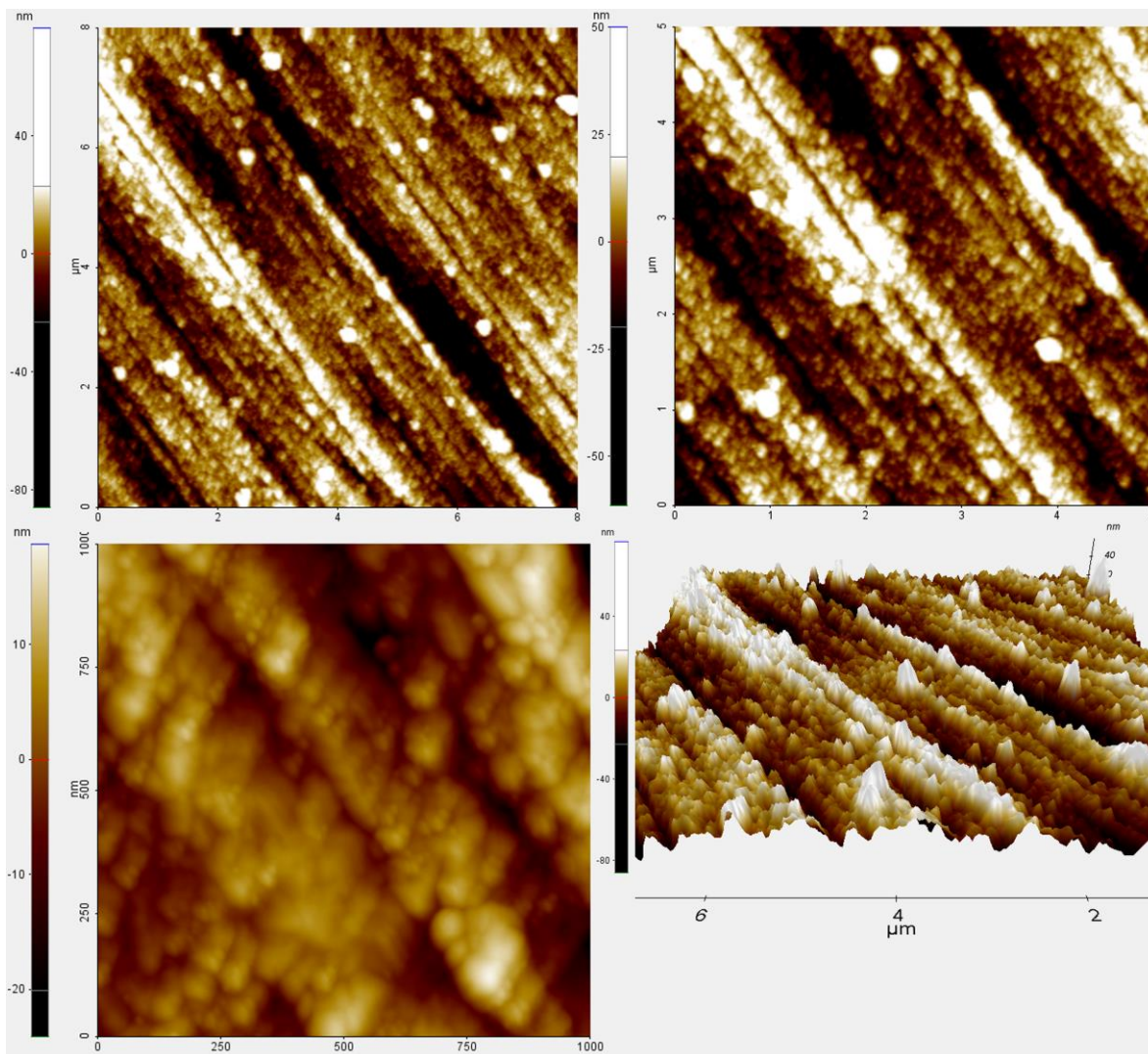


Figura 18. Morfologia da superfície de ouro anterior a deposição referente ao eletrodo AU-300-15-CT-2.

Apesar da contaminação a eletrodeposição foi realizada, gerando uma estrutura diferente da que emergiu da deposição acidental, a morfologia é bem definida e se repete pela superfície. Observa-se que a variação de altitude nos pontos aumentou, indicando que a deposição se sobrepôs ao que já estava depositado seguindo a tendência observada de evitar os pontos profundos da superfície e aumentar os aglomerados.

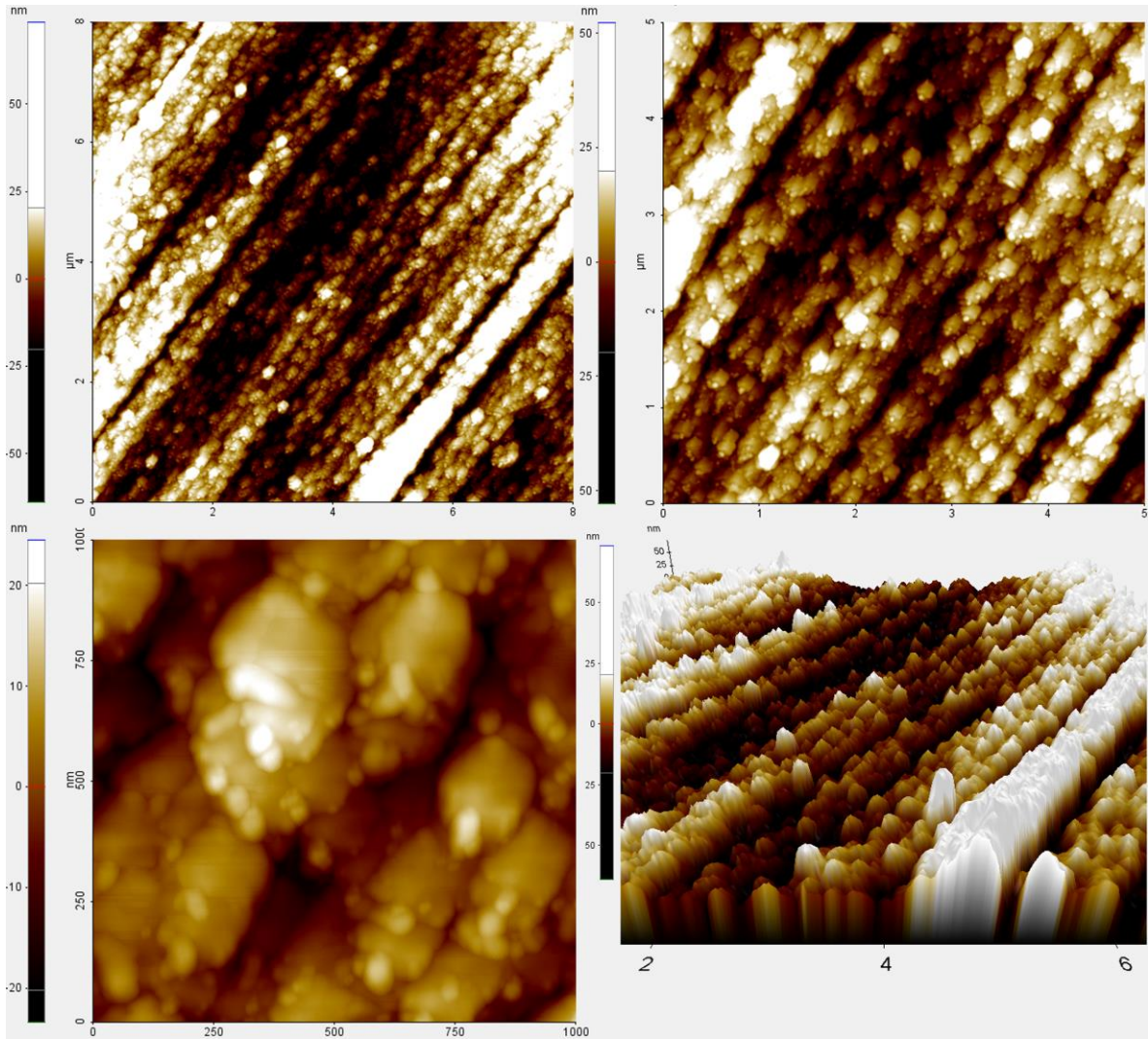


Figura 19. Morfologia da superfície de ouro após a deposição referente ao eletrodo AU-300-15-CT-2.

Na Figura 20 abaixo estão expostas as imagens obtidas utilizando o microscópio óptico do MFA antes (a) e após a segunda deposição (b). É possível perceber que os riscos ficaram mais visíveis, o que pode ser atribuído à deposição.

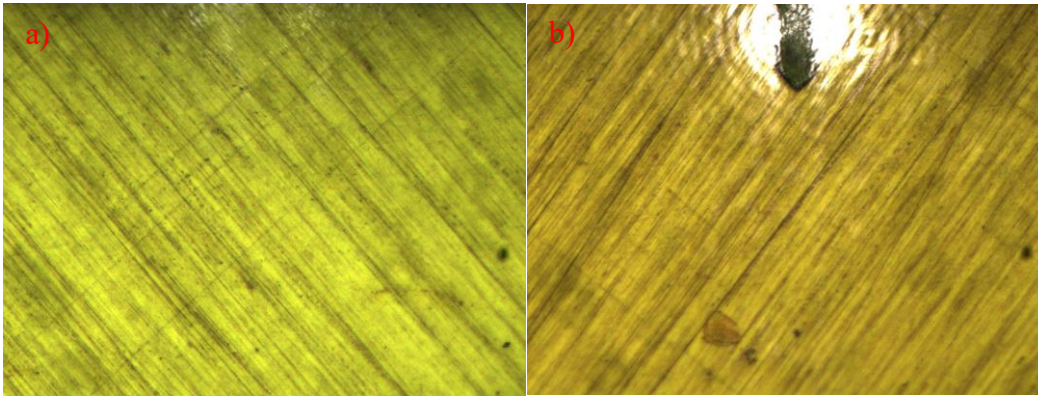


Figura 20. Imagem da superfície do eletrodo de ouro obtida com microscópio ótico embutido no MFA referente ao experimento AU-300-15-CT-2: antes da deposição (a); após a deposição (b).

4.2.7. Deposição AU-300-15-CT-20A e AU-300-15-CT-20B

Os eletrodos AU-300-15-CT-20A e AU-300-15-CT-20B tiveram as imagens obtidas durante o meu projeto de PIVIC “caracterização morfológica de superfícies de ouro modificadas com ftalocianinas de cobre utilizando a técnica de microscopia de força atômica” realizado no lema (UFMS). Foram apenas obtidas imagens dos eletrodos após a eletrodeposição, as imagens são de tamanho $5 \times 5 \mu\text{m}$ e $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$, estando dispostas na Figura 21.

Nestas imagens é possível identificar dois comportamentos possíveis para a deposição, os aglomerados de FTCu podem ser acumular nas bordas de riscos, formando grandes deposições, ou podem formar pequenos aglomerados espalhados e um filme fino. A principal diferença entre os dois eletrodos é o número de risco definidos e de depressões sem definição. No eletrodo com menos risco e mais superfícies planas as deposições se mostram mais aleatórias e menores.

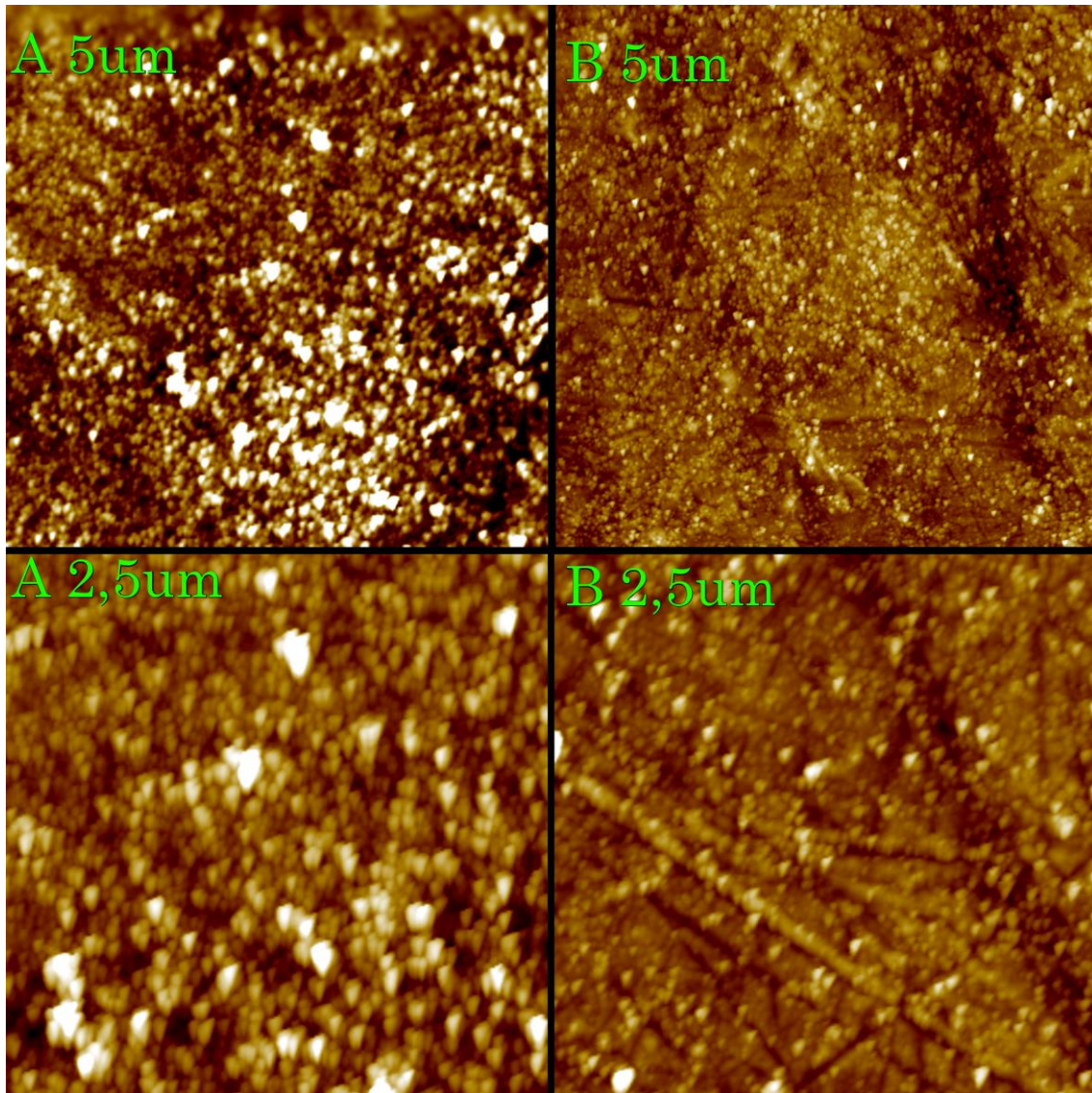


Figura 21. Morfologia da superfície de ouro após a deposição: eletrodo AU-300-15-CT-20A (a); eletrodo AU-300-15-CT-20B (b). Fonte: projeto PIVIC “caracterização morfológica de superfícies de ouro modificadas com ftalocianinas de cobre utilizando a técnica de microscopia de força atômica”.

Os aglomerados se mostraram com formato definido triangular, porém analisando em 3 dimensões a forma não é um prisma bem definido, mas sim como pirâmides pouco definidas. O formato surgiu com a maior deposição nesses eletrodos, a qual foi consequência do uso de solução de FTCu mais concentrada.

4.3. Efeitos observados

Para deposições com menos material a morfologia do material depositado não apresentou características claras, porém com o aumento da deposição os aglomerados de ftalocianina de cobre começam a se apresentar como como pirâmides pouco definidas de base triangular. Essa morfologia se torna mais clara com os eletrodos AU-300-15-CT-20A e AU-300-15-CT-20B, onde o recobrimento da superfície foi suficientemente elevado para que a morfologia fosse observada.

Em todas as variações dos experimentos a deposição seguiu o comportamento encontrado anteriormente, onde a deposição é favorecida na região próxima a riscos, evitando regiões de maior profundidade.

Nos experimentos AU-XXX-05-T/2, onde a velocidade de varredura durante a eletrodeposição foi aumentada gradativamente, nota-se que, quando realizada em baixas velocidades a FTCu se deposita de forma homogênea, formando um filme sobre a superfície. Com o uso de velocidades mais altas a deposição é feita de forma concentrada, formando aglomerados, efeito que pôde ser controlado.

As superfícies observadas nos experimentos B demonstram que com o aumento do número de ciclos a deposição aumenta, porém para ser possível definir como é esta correlação seriam necessários mais experimentos.

Comparando-se os experimentos AU-300-05-CT-2 e AU-300-05-ST-2, onde a única variável era a realização ou não de tratamento térmico pós deposição, nota-se que o tratamento térmico aumenta a deposição obtida de forma considerável, sendo uma etapa necessária para uma deposição eficiente.

As superfícies resultantes do eletrodo AU-300-15-CT-2, onde ocorreu deposição não intencional utilizando-se uma célula contaminada, mostram um comportamento interessante em suas imagens: a deposição acidental apresentou o formato piramidal, porém a posterior eletrodeposição realizada não apresentou o mesmo. A morfologia encontrada era muito bem definida, sendo diferente dos outros experimentos, implicando que seria possível conseguir estruturas complexas ao recobrir estruturas anteriores.

Além disso, as estruturas triangulares visualizadas no experimento AU-300-15-CT-2 após a contaminação implicam que a variação de potencial durante a voltametria cíclica possibilitou o rearranjo nas moléculas, fazendo surgir a morfologia triangular esperada em deposições de alto recobrimento.

5. CONCLUSÃO

O estudo morfológico das superfícies de ouro modificadas por ftalocianina de cobre demonstrou que a eletrodeposição ocorre de forma diferente dependendo dos parâmetros utilizados para tal, sendo eles a presença de riscos na superfície metálica, a velocidade de variação de potencial utilizada durante a deposição, a concentração da solução, o uso de tratamento térmico após a deposição e o número de ciclos.

As moléculas de FTCu apresentam a tendência de se acumular em aglomerados ao invés de se depositarem de forma homogênea. A deposição tende a formar aglomerados nas bordas de riscos ou de depressões na superfície, ao passo que em partes planas a posição das deposições é aleatória.

O aumento da concentração da solução de ftalocianina de cobre utilizada para eletrodeposição aumenta os aglomerados e diminui o número de ciclos necessários para obter-se um determinado recobrimento, apesar de não afetar a morfologia geral que os aglomerados obtiveram. Ao realizar outro processo de eletrodeposição é possível gerar estruturas novas, porém como a morfologia dessas estruturas é definida não pode ser afirmado.

A mudança na velocidade de varredura durante as voltametrias cíclicas define se a deposição será mais semelhante a um filme fino ou causará aglomerados. O formato de pirâmide triangular encontrado em superfícies com maior deposição indica que existe uma quantidade mínima de FTCu que deve ser depositada na superfície para que a forma surja.

O tratamento térmico aumentou a quantidade de matéria que foi efetivamente depositada, porém não altera como a matéria se adere na superfície, não apresentando rearranjo.

A mudança na morfologia causada pelo aumento no número de ciclos indica que a variação de potencial utilizada na voltametria cíclica é capaz de aumentar a definição das estruturas.

REFERÊNCIAS

- [1] Potter, W.Z. and Manji, H.K., Clin. Chem. 40, 279 (1994).
- [2] Nimgampalle M, Chakravarthy H, Sharma S, Shree S, Bhat AR, Pradeepkiran JA, Devanathan V. Neurotransmitter systems in the etiology of major neurological disorders: Emerging insights and therapeutic implications. Ageing Res Rev. 2023 Aug
- [3] Coury, L. A., Jr., Huber, E. W., and Heineman, W. R., Application of Modified Electrodes in the Voltammetric Determination of Catecholamine Neurotransmitters, Applied Biosensors. Wise, D. L., eds. Butterworths, Boston, (1989).
- [4] Hawlet, M. D., Tatawawadi, S. V., Piekarski, S. and Adams, R.N., J. Am. Chem. Soc., 89, 447 (1967).
- [5] Sternson, A. W., McCreery, R. L., Feinberg, and Adams, R. N., J. Electroanal. Chem. 46, 313 (1973).
- [6] Senoh, S., Witkop, B., J. Am. Chem. Soc. 81, 6231 (1959).
- [7] Kapin, J. J., In Actions of Hormones on Molecular Processes. Lieack, G. and Kritchevsky, D. Eds. Wiley, New York (1964).
- [8] M.J. Giz 1, B. Duong, N.J. Tao, J. Electroanal. Chem. 465 (1999) 72–79.
- [9] PACHECO, Wagner Felipe et al. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. Revista Virtual de Química, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.
- [10] Ponteira PPP-NCHR visualizada com microscópio eletrônico de varredura. Disponível em: <https://www.nanosensors.com/pointprobe-plus-non-contact-tapping-mode-high-resonance-frequency-reflex-coating-afm-tip-PPP-NCHR>. Acesso em 25 de novembro de 2023.
- [11] PINTO, E. P.; RAMOS, G. Q.; DA FONSECA FILHO, H. D. O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. Estação Científica (UNIFAP), v. 3, n. 2, p. 41-50, 2015.

[12] Silva, Rubens MC, Giuseppe A. Camara, and M. Janete Giz. "Electro-oxidation of ethanol on PtRh surfaces partially covered by Sn." *Electrochimica Acta* 308 (2019): 167-173.