



**Universidade de Brasília
Instituto de Química**

Matheus Freire de Figueiredo Silva

Trabalho de Conclusão de Curso

**Caracterização óptica e eletroquímica de
suspensões e filmes ultrafinos de tanino**

**Brasília - DF
2023**

Matheus Freire de Figueiredo Silva

**Caracterização óptica e eletroquímica de
suspensões e filmes ultrafinos de tanino**

**Trabalho de conclusão de curso em
Química apresentado ao Instituto
de Química da Universidade de
Brasília, como requisito parcial
para obtenção do título de Bacharel
em Química.**

**Orientador: Leonardo Giordano
Paterno**

**Brasília - DF
2023**

Agradecimentos

Em primeiro lugar, a Deus, que me abençoou realizando todos os meus pedidos. Eu pedi força e Deus me deu dificuldades para me tornar mais forte. Eu pedi sabedoria e Deus me deu problemas para resolver. Eu pedi coragem e Deus me deu perigos para superar. Graças a ele, pude me fortalecer e ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo de minha graduação e vida.

Aos meus queridos pais, Raimundo Júnior e Danielle Freire por nunca terem medido esforços para me proporcionar um ensino de qualidade, me apoiando, financeira e emocionalmente, durante toda minha jornada de vida. À minha família, em especial a meu amado irmão Davi Freire, minha maior alegria, e ao meu avô Raimundo Nonato, pelo companheirismo, pela cumplicidade e pelo apoio em todos os momentos delicados da minha vida.

Ao meu professor, orientador e amigo Leonardo Paterno, que conduziu esse trabalho com paciência e dedicação, sempre disponível a compartilhar todo o seu vasto conhecimento e me ajudar a aprender. Sua presença e dedicação à essa pesquisa junto com seu grande carisma foi um fator crucial para me motivar durante meu trabalho. Junto a ele, não poderia esquecer, o doutor Floriano Pastore, um brilhante orientador, a quem devo agradecer a infinita dedicação e paciência que teve comigo durante todos estes anos, desde o meu primeiro contato como monitor até a finalização da minha graduação. Muito obrigado a vocês, por serem pessoas, amigos, pesquisadores e professores sensacionais.

Aos verdadeiros amigos, que direta ou indiretamente sempre estiveram ao meu lado, pela amizade incondicional e pelo apoio demonstrado ao longo de todo o período de tempo em que me dediquei a este trabalho. Vocês possuem meu eterno agradecimento.

Aos amigos que fiz na UnB e à família do LATEQ, especialmente aos colegas Arthur Santos e Nathália Shinzato, que me auxiliaram e me guiaram muito em meu tempo no LATEQ, e também à família do LABPOLN, em especial ao Ítalo Costa, Fernando Alves. Marcos Gross e a Karolyne Vilela, por toda a paciência e camaradagem.

À todos os professores que fizeram parte da minha graduação, em especial aos professores Daniel Scalabrini, Jez Willian, Elaine Rose, Cláudia Gatto, Aline Lima, Stefannie de Sá, Luis Miranda, Ângelo Lima, Carlos Cordova e Carlos Kleber, pelas correções, ensinamentos, conselhos, conversas, brincadeiras, pela ajuda e pela paciência que guiaram meu aprendizado e me permitiram alcançar meu melhor desempenho no processo de formação profissional ao longo do curso.

Ao Instituto de Química por disponibilizar toda a infraestrutura necessária para a conclusão deste trabalho.

Ao Dr. Marcelo A. P. Silva, do Instituto de Física de São Carlos, USP, pela aquisição das imagens de AFM.

Por último, mas não menos importante, gostaria de agradecer a mim mesmo, por nunca ter desistido dos meus sonhos e por persistir na luta mesmo após tantas derrotas. *“Vá ainda mais longe, Plus Ultra” - (All Might).*

Dedico este trabalho ao meu irmão Davi,
você é minha razão de viver.

Resumo

Os taninos são polifenóis naturais com excelentes propriedades antioxidantes e de tingimento, com vasta aplicação nas indústrias de alimentos e bebidas, cosméticos, tintas e curtumes. Todavia, sua estrutura molecular contendo anéis aromáticos conjugados torna-os bastante atraentes para a construção de dispositivos optoeletrônicos, especialmente sensores. Nesse sentido, esse trabalho de conclusão de curso propõe a caracterização das propriedades ópticas e eletroquímicas de suspensões e filmes ultrafinos de taninos, visando futuras aplicações. Primeiramente foram obtidos espectros de absorção no UV-Vis de suspensões de tanino weibull (TW) e ácido tânico (TA), os quais apresentaram uma banda intensa, por volta de 280 nm, típica das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ em compostos aromáticos. Também, foi possível determinar o coeficiente de absorvidade desses materiais, e se observou que o TA é um absorvente melhor que o TW, devido a sua maior pureza. Em seguida, foram produzidos filmes ultrafinos de ambas os substratos com poli(álcool vinílico) (PVA) e com o hidrocloreto de poli(dialildimetil amônio) (PDAC) depositados pela técnica de automontagem layer-by-layer (LbL). A deposição com o PVA é de natureza secundária (ligações de hidrogênio), enquanto no PDAC temos interações eletrostáticas (policátion + poliânion). O TW foi depositado em ambos os polímeros, enquanto que o TA não obteve êxito em deposição com PVA. Observou-se que a absorção de todos os três filmes produzidos aumenta linearmente com o número de bicamadas de polímero/tanino, sugerindo que cada bicamada adsorvida contribui com uma mesma quantidade de material para o filme. Os filmes depositados por interação eletrostática demonstraram uma espessura e rugosidade menores que o filme depositado por interações secundárias. Tratando-se de eletroquímica, todos os filmes demonstraram um caráter isolante, porém os filmes de PDAC mostraram ser capazes de conduzir reações redox.

Palavras-chave: polifenóis, ácido tânico, filmes ultrafinos, técnica de automontagem, voltametria

Abstract

Tannins are natural polyphenols with excellent antioxidant and dyeing properties, widely used in the food and beverage, cosmetics, paints, and leather industries. However, their molecular structure containing conjugated aromatic rings makes them highly attractive for the construction of optoelectronic devices, especially sensors. In this regard, this work proposes the characterization of the optical and electrochemical properties of tannin suspensions and ultra-thin films, aiming for future applications. Initially, UV-Vis absorption spectra were obtained for tannin weibull (TW) and tannic acid (TA) suspensions, both showing an intense band around 280 nm, typical of $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions in aromatic compounds. The absorptivity coefficient of these materials was also determined, showing that TA is a better absorber than TW due to its higher purity. Subsequently, ultra-thin films of both substrates were produced with poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDAC) deposited using the layer-by-layer (LbL) self-assembly technique. PVA deposition involves secondary interactions (hydrogen bonds), while PDAC relies on electrostatic interactions (polycation + polyanion). TW was successfully deposited on both polymers, while TA failed to deposit with PVA. It was observed that the absorption of all three films linearly increases with the number of polymer/tannin bilayers, suggesting a consistent contribution of material from each adsorbed bilayer to the film. Films deposited through electrostatic interactions exhibited lower thickness and roughness compared to the film deposited through secondary interactions. In terms of electrochemistry, all films exhibited insulating characteristics, but PDAC films demonstrated the ability to conduct redox reactions.

Key-words: polyphenols, tannic acid, ultra-thin films, self assembly technique, voltammetry

LISTA DE EQUAÇÕES

| | |
|--|----|
| Equação 1. Lei de Beer-Lambert..... | 31 |
|--|----|

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----|
| Figura 1. Classificação geral dos polifenóis. Adaptado de ref. ¹⁹ | 3 |
| Figura 2. Moléculas típicas de tanino hidrolisável com a característica unidade de açúcar ao centro que confere a característica hidrolisável. Adaptado de ref. ⁸ | 4 |
| Figura 3. Fórmula estrutural da molécula de flavan-3,4-diol..... | 4 |
| Figura 4. Estrutura molecular do tanino. Adaptado de ref. ⁶ | 5 |
| Figura 5. Aparência de alguns taninos diferentes. Adaptado de ref. ²³ | 6 |
| Figura 6. Espectro de absorbância no UV de diferentes extratos de tanino vegetal. Adaptado de ref. ²⁴ | 6 |
| Figura 7. Modelo de interação entre tanino e proteínas do colágeno. Adaptado de ref. ⁶ | 7 |
| Figura 8. Proposta de estrutura molecular do ácido tânico..... | 8 |
| Figura 9. Alguns documentos antigos escritos com tintas metalogálicas e os efeitos de sua corrosão..... | 9 |
| Figura 10. Uma fotografia de ouro egípcio em relevo, contendo finas camadas de ouro cobrindo uma estrutura de madeira com texto esculpido elevado e decorações, encontrado no túmulo do faraó Tutancâmon (governou de 1332 a 1323 a.C.). Adaptado da ref. ³² | 11 |
| Figura 11. Taça de Lycurgus (Roma - séc IV d.C). Adaptada de ref. ³³ | 12. |
| Figura 12. Esquema de deposição de filmes pela técnica LbL. Adaptado de ref. ⁴⁰ | 14 |
| Figura 13. Esquema de interação do ácido tânico com substrato PDAC. Adaptado de ref. ⁴² | 15 |
| Figura 14. Estruturas Molecular (a) PVA - poli(álcool vinílico) e (b) PDAC - hidrocloreto de poli(dialildimetil amônio)..... | 16 |
| Figura 15. Esquema de célula eletroquímica utilizada. Adaptado de ref. ⁵⁶ | 20 |
| Figura 16. (a) Espectros de absorção no UV-Vis de soluções de TW em diferentes concentrações, conforme indicado. (b) Curva de calibração do TW..... | 29 |

| | |
|--|----|
| Figura 17. (a) Espectros de absorção no UV-Vis de soluções de TA em diferentes concentrações, conforme indicado. (b) Curva de calibração do TA..... | 30 |
| Figura 18. (a) Espectro de acompanhamento da deposição do filme PVA+TW no UV-vis. (b) Curva de deposição de TW..... | 32 |
| Figura 19. (a) Espectro de acompanhamento da deposição do filme PDAC+TW no UV-vis. (b) Curva de deposição de TW..... | 34 |
| Figura 20. (a) Espectro de acompanhamento da deposição do filme PDAC + TA no UV-vis. (b) Curva de deposição de TA..... | 35 |
| Figura 21. Imagens de topografia obtidas por AFM dos filmes..... | 36 |
| Figura 22. Imagens de topografia obtidas por AFM a 5 µm x 5 µm e 1 µm x 1 µm dos filmes..... | 37 |
| Figura 23. Voltamogramas cíclico em Na ₂ SO ₄ dos filmes..... | 38 |
| Figura 24. Voltamograma cíclico em Na ₂ SO ₄ comparativo entre filmes a 100 mV.s ⁻¹ | 39 |
| Figura 25. Voltamogramas cíclicos em par redox dos filmes..... | 40 |
| Figura 26. Voltamograma cíclico em par redox comparativo entre filmes a 100 mV.s ⁻¹ | 41 |
| Figura 27. Gráfico de log (velocidade) x ΔE _p | 42 |
| Figura 28. (a) Gráfico de log (velocidade) x corrente anódica e catódica. (b) Gráfico da raiz da velocidade x corrente anódica e catódica..... | 43 |
| Figura 29. Gráficos de Nyquist para os eletrodos..... | 44 |
| Figura 30. Circuito de Randles. Adaptado de ref. ⁵⁷ | 45 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----------|
| Tabela 1. Valores de R^2 ajustados e provável mecanismo dos filmes..... | 43 |
| Tabela 2. Parâmetros de ajuste para a resposta de impedância dos eletrodos..... | 45 |

LISTA DAS PRINCIPAIS ABREVIações

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

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

ITO – Óxido de estanho dopado com índio (do inglês *Indium-doped Tin Oxide*)

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

PDAC – Hidrocloro de poli(dialildimetil amônio)

PVA - Poli(álcool vinílico)

TA- Ácido Tânico

TW - Tanino Weibull

UV-Vis – Ultravioleta e visível

VC - Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA..... | 3 |
| 2.1. Polifenóis..... | 3 |
| 2.1.1. <i>Tanino.....</i> | <i>3</i> |
| 2.1.2. <i>Ácido tânico.....</i> | <i>8</i> |
| 2.2. Filmes ultrafinos..... | 10 |
| 2.2.1. <i>História dos filmes ultrafinos.....</i> | <i>11</i> |
| 2.2.2. <i>Técnicas de deposição.....</i> | <i>13</i> |
| 2.3. Filmes ultrafinos com tanino..... | 15 |
| 2.3.1. <i>Características e propriedades.....</i> | <i>15</i> |
| 2.3.2. <i>Aplicações conhecidas.....</i> | <i>17</i> |
| 2.4. Técnicas de caracterização das suspensões e dos filmes.... | 18 |
| 2.4.1. <i>Estrutura e morfologia.....</i> | <i>19</i> |
| 2.4.2. <i>Comportamento eletroquímico.....</i> | <i>20</i> |
| 3. OBJETIVOS..... | 24 |
| 3.1. Objetivo geral..... | 24 |
| 3.2. Objetivos específicos..... | 24 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 25 |
| 4.1 Materiais..... | 25 |
| 4.2. Preparo das soluções e suspensões..... | 26 |
| 4.3. Preparo dos filmes..... | 26 |
| 4.4. Caracterização das suspensões..... | 27 |
| 4.5. Caracterização dos filmes..... | 27 |

| | |
|---|-----------|
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 29 |
| 5.1. Estrutura e morfologia..... | 29 |
| 5.1.1. <i>Caracterização das suspensões.....</i> | 29 |
| 5.1.2. <i>Caracterização dos filmes.....</i> | 32 |
| 5.2. Caracterização eletroquímica..... | 38 |
| 5.2.1. <i>Voltametria cíclica.....</i> | 38 |
| 5.2.3. <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica.....</i> | 44 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 47 |
| 7. PERSPECTIVAS..... | 49 |
| 8. REFERÊNCIAS..... | 51 |

1. INTRODUÇÃO

Os polifenóis são uma série de compostos naturalmente presentes em bebidas, vegetais, frutas e cereais ¹ e são metabólitos vegetais de plantas. Esses compostos compreendem uma grande variedade de moléculas que possuem uma estrutura de múltiplos anéis fenólicos que em geral lhes atribui características químicas específicas ². Em geral, podem ser divididos em duas categorias, os taninos e os flavonoides ³.

Taninos fazem parte de uma grande classe de compostos polifenólicos naturais que ocorrem em uma infinidade de plantas e seus derivados ⁴. Seu uso abrange diversas áreas, incluindo a produção de alimentos, pois podem alterar propriedades químicas e sensoriais de diversas comidas e bebidas, além de possuir aplicações biomédicas como agentes antioxidantes ⁵. Na indústria, seu principal uso é no processo de curtimento da pele animal para produzir o couro e da produção de tintas metalogálicas (ou ferrogálicas)⁵⁻⁷ Seu uso para tintas pode ser datado desde a Roma antiga, mesmo que na época ainda não se soubesse que a coloração roxo-preto ou castanho-preto era consequência dos taninos interagindo com sais de ferro⁶.

Os taninos podem ser divididos em duas classes: os taninos condensados e os taninos hidrolisáveis. Os taninos condensados são derivados do flavan-3,4-diol, que pode se polimerizar de 1 a 11 unidades na estrutura e, geralmente, quando possuem maior dimensão se tornam insolúveis em água ⁸. Por outro lado, os taninos hidrolisáveis são formados por segmentos de ésteres de ácidos gálicos com ácidos elágicos glicosilados ⁹ e sofrem hidrólise aquosa ou enzimática, resultando na liberação de açúcares e ácidos orgânicos ¹⁰. Uma característica bem marcante de qualquer classe de taninos é seu alto peso molecular e seu elevado número de hidroxilas, em especial as fenólicas, que lhes atribui alta facilidade de interação molecular com outras moléculas por meio de ligações de hidrogênio ¹¹.

O ácido tânico, um tanino hidrolisável, é um dos compostos mais extensivamente estudados nesta classe ¹². O ácido tânico é considerado uma mistura de moléculas de poli galoil glicose e geralmente recebe a fórmula empírica

$C_{76}H_{52}O_{46}$ ¹³. Sua estrutura distinta confere propriedades específicas, incluindo a solubilidade em água e a alta capacidade de adesão forte nos mais diversos substratos, incluindo orgânicos e inorgânicos, hidrofílicos e hidrofóbicos, particulados ou planares¹².

Mais recentemente, as propriedades ópticas e eletroquímicas dos taninos vêm sendo exploradas na construção de revestimentos ópticos, biossensores e dispositivos de energia sustentável. Isso porque os taninos apresentam elevado coeficiente de absorvidade óptica, capacidade de armazenamento de íons e formação de complexos metálicos¹⁴, comportamento redox¹⁵, absorção de luz¹⁶ e propriedades luminescentes¹⁷. A versatilidade do tanino também permite a incorporação de outras propriedades desejáveis, como resistência à umidade e a capacidade de liberação controlada de substâncias¹². Além disso, são biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis, o que contribui para a sustentabilidade e redução do impacto ambiental. Nesse sentido, filmes ultrafinos de tanino começam a emergir e se tornar uma área cativante de pesquisa¹². A busca pelo aumento da sensibilidade e seletividade, bem como a diminuição do limite de detecção com o uso de sensores eletroquímicos e biossensores vem sendo o principal alvo de muitos dos estudos contemporâneos¹⁸. Assim, o tanino pode oferecer uma alternativa mais barata e simples para substituir ou acrescentar aos tipos de filmes atuais, visto que, este é um substrato natural presente nos mais diversos tipos de plantas e também é biosustentável.

Esse trabalho visa investigar e caracterizar as propriedades ópticas e eletroquímicas de suspensões e filmes ultrafinos de tanino, fornecendo entendimento acerca de suas propriedades únicas, técnicas de fabricação e aplicações e a natureza subjacente do tanino e do ácido tânico.

A seguir será apresentada uma revisão da literatura resumida sobre taninos e ácido tânico, princípios da técnica de automontagem e seu emprego na deposição de filmes ultrafinos de taninos, exemplos de aplicações em dispositivos e um pouco sobre as técnicas de caracterização. Posteriormente, serão apresentados os objetivos, os materiais e a metodologia empregada e os resultados obtidos. Ao final, serão apresentadas as conclusões e perspectivas futuras

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Polifenóis

Os polifenóis constituem uma série de compostos ubíquos derivados naturalmente principalmente de bebidas, vegetais, frutas e cereais ¹ e são metabólitos vegetais de plantas geralmente envolvidos no acúmulo ou defesa dessas contra raios ultravioleta, possuindo um papel crucial na inibição de doenças degenerativas como câncer e doenças cardiovasculares ¹⁹. Esses compostos compreendem uma grande variedade de moléculas que possuem uma estrutura polifenólica ². A **Figura 1** representa a classificação geral dos polifenóis.

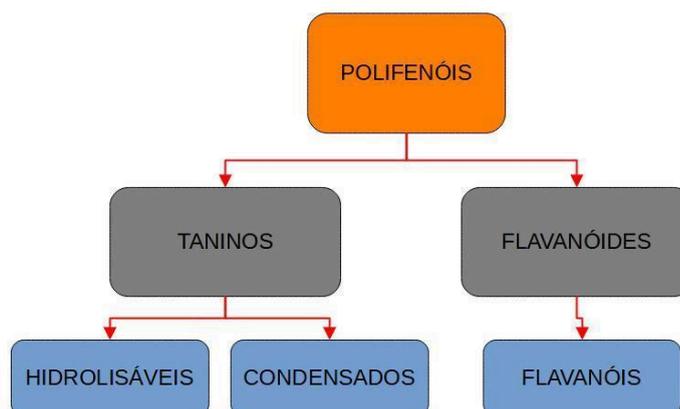


Figura 1. Classificação geral dos polifenóis. Adaptado de ref. ³.

2.1.1. Tanino

Os taninos fazem parte de uma grande classe de compostos polifenólicos naturais que ocorrem em uma infinidade de plantas e produtos extraídos ou derivados delas ⁴. Podem ser divididos em duas categorias: os hidrolisáveis e os condensados.

Os taninos hidrolisáveis são formados por segmentos de ésteres de ácidos gálicos com ácidos elágicos glicosilados ⁹ conforme demonstrado na **Figura 2**. Eles

são capazes de sofrer hidrólise aquosa ou enzimática, e encontram menor uso industrial ¹⁰.

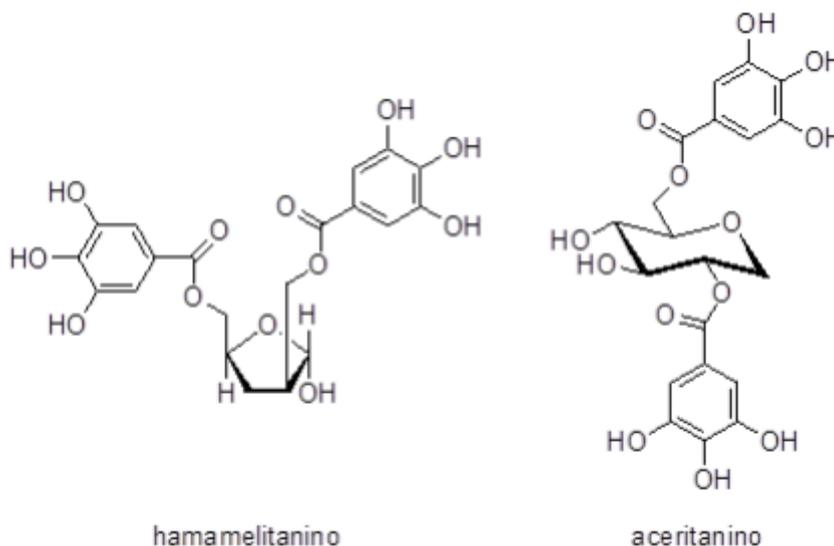


Figura 2. Moléculas típicas de tanino hidrolisável com a característica unidade de açúcar ao centro que confere a característica hidrolisável. Adaptado de ref. ⁹.

Os taninos condensados são derivados do flavan-3,4-diol (**Figura 3**), que pode se polimerizar de 1 a 11 unidades ⁸ na estrutura apresentada na **Figura 4**. Os taninos condensados compõem a maioria dos taninos utilizados nas indústrias, sendo mais comumente utilizados para curtimento de couro, lubrificante de brocas de perfuração de poços de petróleo ²⁰ e no tratamento de água, tanto como floculantes ²¹ como sedimento de partículas ²². Ainda, encontra-se taninos em diversos alimentos de forma natural, como frutas adstringentes e até mesmo no vinho, como também pode-se ter o tanino como aditivo para modificação de certos alimentos ⁵.

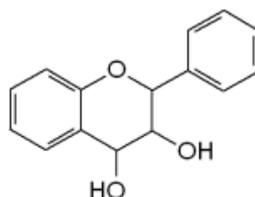


Figura 3. Fórmula estrutural da molécula de flavan-3,4-diol

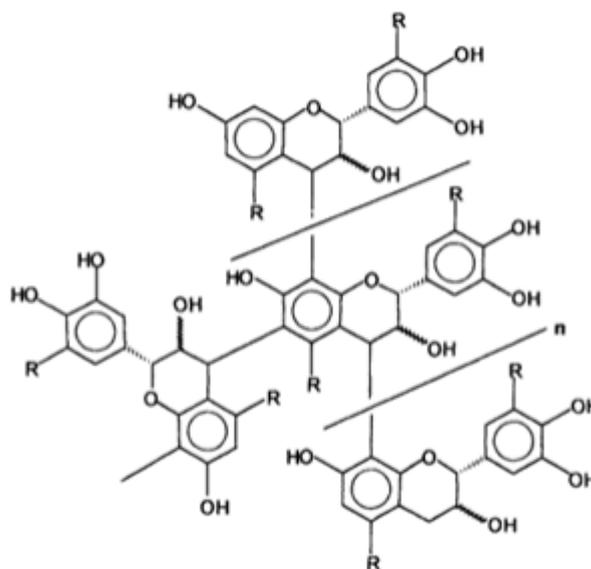


Figura 4. Estrutura molecular do tanino. Adaptado de ref. ⁷.

Por se tratar de um vasto grupo de substâncias, existem diversas variações estruturais e de tamanho entre diferentes taninos ⁵. Entretanto, todo tanino e derivado de tanino possui uma característica marcante, que é seu elevado número de hidroxilas, em especial as fenólicas, que facilitam a interação molecular com outras moléculas por meio de ligações de hidrogênio ¹¹. Essas ligações explicam o sabor adstringente dos taninos em alimentos, que ao entrar em contato com a saliva na boca, os taninos formam complexos com as proteínas através de fortes ligações de hidrogênio o que resulta em uma sensação de secura e rugosidade ⁹. Seu alto número de hidroxilas também facilita a formação de quelatos, conferindo ao tanino a capacidade de complexar com as mais diversas espécies e metais ^{15,21,22}. Outro benefício de suas hidroxilas é a capacidade de doar elétrons ou hidrogênio para espécies reativas de oxigênio, tornando os taninos ótimos antioxidantes e ótimos agentes redutores ^{5,15}.

Em geral, os taninos se apresentam na forma de pó, que podem exibir uma ampla gama de cores, sendo elas amarelo, castanho, vermelho ou até mesmo incolores ²³, que pode ser melhor observado na **Figura 5**. O tanino possui a capacidade de absorver luz desde o ultravioleta (UV) até o visível. Essa absorção ocorre devido às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ permitidas pela estrutura química do

tanino, que variam de tanino para tanino, pois são influenciadas por fatores como o tamanho da molécula e a conjugação dos anéis aromáticos. Como consequência, diferentes espécies de tanino podem exibir diferentes perfis de absorção de luz ²⁴ como é evidenciado na **Figura 6**.



Figura 5. Aparência de alguns taninos diferentes. Adaptado de ref. ²³.

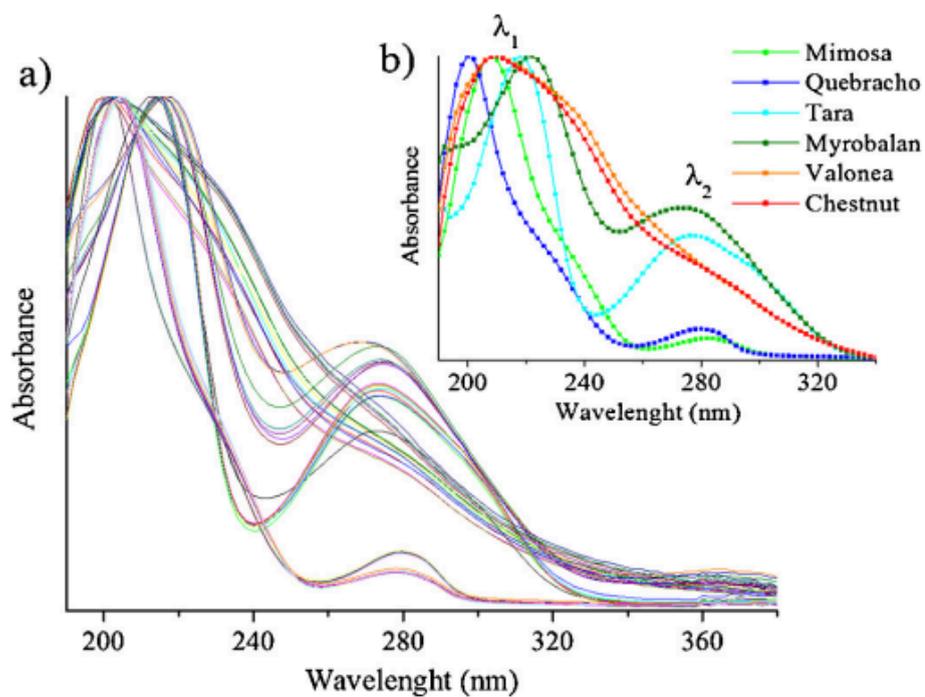


Figura 6. Espectro de absorvância no UV de diferentes extratos de tanino vegetal. (a) Todos os espectros analisados. (b) Análise do espectro médio. Adaptado de ref. ²⁴.

Os taninos são muito usados para alterar propriedades químicas e sensoriais de diversas comidas e bebidas, enquanto também possuem aplicações biomédicas como agentes antioxidantes ⁵. Na indústria, seu principal uso é no processo de curtimento e da produção de tintas metalogálicas (ou ferrogálicas) ⁵⁻⁷. Seu uso para tintas pode ser datado desde a Roma antiga, mesmo que na época ainda não se soubesse que a coloração roxo-preta ou castanho-preta era consequência dos taninos interagindo com sais de ferro ⁶.

A indústria de curtimento de couro, é a quem se deve atribuir o papel importante no avanço da pesquisa científica de taninos, sendo um dos processos mais antigos ainda em vigência ³. Atualmente, o uso de taninos vegetais no curtimento de couro representa cerca de 20% de todo couro fabricado no mundo ²⁵. No processo de produção de couro, a solução de tanino, um reagente líquido, junto com a pele, um substrato sólido, interagem pela ligação das hidroxilas fenólicas do tanino com as fibrilas do colágeno da pele através de ligações de hidrogênio ⁷, conforme demonstrado na **Figura 7**. Essas fortes interações estabilizam o tanino na superfície da pele, criando uma espécie de revestimento protetor, que impossibilita a interação das proteínas da pele com o exterior de maneira irreversível, aferindo-lhe rigidez ²⁶, mais resistência ao desgaste mecânico e menos suscetibilidade à degradação biológica, bem como a outros tipos de ataque ²⁵.

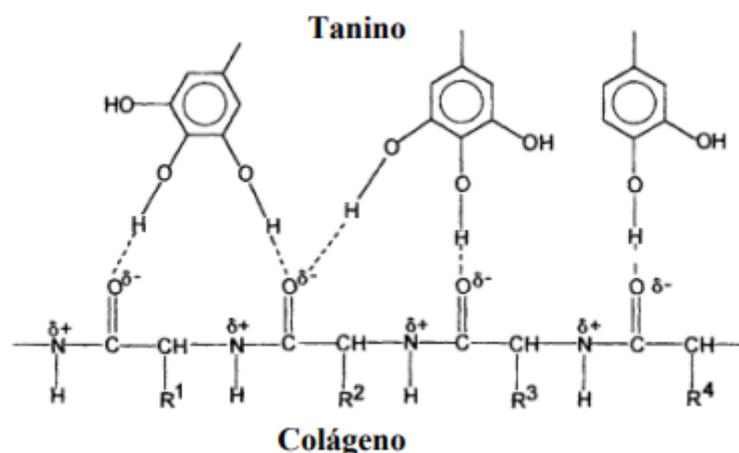


Figura 7. Modelo de interação entre tanino e proteínas do colágeno. Adaptado de ref. ⁷.

Além das diversas aplicações acima, taninos também são comumente usados na indústria de adesivos e em tecnologias de membranas⁹. Uma espécie de tanino em específico, o ácido tânico, tem muitas outras aplicações na indústria e na academia, sendo esse o mais usado em estudos e pesquisas.

2.1.2. Ácido tânico

O ácido tânico é um tanino hidrolisável e um dos compostos mais extensivamente estudados dentro da classe dos taninos⁸. O ácido tânico é considerado uma mistura de moléculas de poli galoil glicose e geralmente recebe a fórmula empírica $C_{76}H_{52}O_{46}$ ⁹, possuindo a estrutura demonstrada na **Figura 8**. Dentre suas distintas características, destacam-se sua alta solubilidade em água e álcool e sua alta capacidade de adesão robusta nos mais diversos substratos, incluindo orgânicos e inorgânicos, hidrofílicos e hidrofóbicos, particulados ou planares⁸.

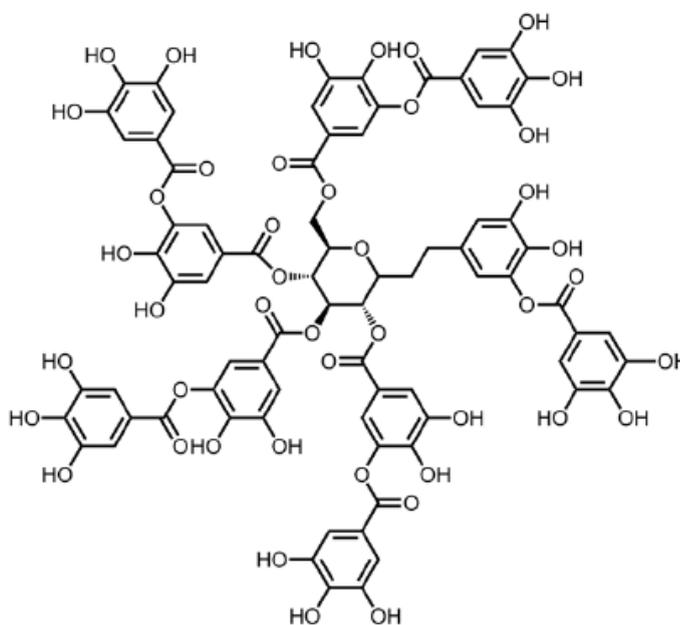


Figura 8. Proposta de estrutura molecular do ácido tânico.

Seu uso em pesquisas e estudos abrange diversas áreas, especialmente tecnologias de membranas ¹², porém seu uso industrial é focado na produção de tintas metalogálicas ⁶. Sua descoberta data da Roma antiga, onde se usavam complexos de ácido tânico com o íon férrico que apresentam coloração roxo-preto ou castanho-preto, para tinturas ⁶. A química por trás dessa aplicação ocorre com a mistura do tanino com o íon férrico, forma-se um complexo de tanato ferroso solúvel em água ²⁷. Devido à sua solubilidade, a tinta se torna capaz de penetrar a superfície do papel, dificultando a sua eliminação. Quando exposto ao oxigênio, um pigmento chamado tanato férrico é formado. Este complexo não é solúvel em água, contribuindo para a sua permanência como tinta de escrita. As tintas ferrogálicas podem apresentar potencial corrosivo em certas circunstâncias, especialmente quando em contato com papéis de qualidade inferior ou sensíveis a ácidos, como apresentado na **Figura 9**. Essa corrosão geralmente ocorre devido à oxidação do ferro presente na tinta. No entanto, nem todas as tintas ferrogálicas apresentam esse potencial corrosivo. A corrosão dessas tintas depende de vários fatores, incluindo a formulação específica da tinta, as condições ambientais, a qualidade e a sensibilidade do papel utilizado, além da presença de outros agentes corrosivos no ambiente ^{6,27}.



Figura 9. Alguns documentos antigos escritos com tintas metalogálicas e os efeitos de sua corrosão.

Além do íon férrico, o ácido tânico pode reagir com muitos outros íons metálicos. Embora a tinta de galha de ferro tenha sido gradualmente substituída por outras tintas durante os séculos 19 e 20 ²⁷, a reação entre ácido tânico e íons metálicos ainda se mostra de grande utilidade em muitos campos atualmente, incluindo tecnologias de membrana ⁸.

O ácido tânico, por ser um tanino, também possui as mesmas aplicações de taninos condensados, como curtimento de couro, tratamento de águas e etc. Mais um fator que torna essa espécie de suma importância para estudos tânicos. O que torna seu difícil uso para aplicações em escala industrial é o fato de ser uma forma do tanino, mais pura e refinada, sendo taninos condensados em geral mais fáceis de se obter ³.

2.2. Filmes ultrafinos

Os filmes ultrafinos são películas de material que se depositam em uma superfície com espessura na faixa de nanômetros a micrômetros ²⁸. Suas propriedades e aplicações abrangem as mais diversas áreas, e são dependentes de sua composição, espessura, e etc. Dentre suas propriedades únicas destacam-se a grande relação superfície/volume, propriedades de transporte favoráveis, propriedades físicas alteradas e efeitos de confinamento quântico resultantes de sua escala, que torna esses filmes comparáveis a comprimentos de onda de elétrons e fóton ²⁹. Suas aplicações abrangem diversas áreas, e sendo as mais comuns a optoeletrônica, a fotovoltaica e a produção de sensores e dispositivos biomédicos ³⁰. Todas essas características e aplicações levaram a um aumento significativo no interesse de mais estudos na área de ciência de materiais, envolvendo diferentes tipos de filmes e melhorias ^{30,31}.

A seguir, nesta revisão bibliográfica, serão abordados a história dos filmes ultrafinos, seus principais usos e aplicações, bem como os principais materiais usados na confecção desses filmes.

2.2.1. História dos filmes ultrafinos

Os primeiros filmes ultrafinos datam desde o Egito antigo, há mais de 5000 anos, durante a idade do bronze. Os filmes eram compostos de ouro, que era utilizado para aplicações decorativas e ópticas ³². Um exemplo, desses filmes de ouro com espessura de menos de 3000 Ångströms (Å) são os encontrados cobrindo estátuas e jóias de cobre e bronze em túmulos antigos na Pirâmide de Djoser (Netjerykhet), construída pelo segundo rei da Terceira Dinastia, Reino Antigo (de 2667 a 2648 a.C.) em Saqqara, **Figura 10** ³².



Figura 10. Uma fotografia de ouro egípcio em relevo, contendo finas camadas de ouro cobrindo uma estrutura de madeira com texto esculpido elevado e decorações, encontrado no túmulo do faraó Tutancâmon (governou de 1332 a 1323 a.C.). Adaptado da ref. ³².

Outro exemplo da longa história de partículas com dimensões nanométricas vem dos romanos, que no século IV d.c usavam nanopartículas de ouro para decoração de copos e taças, por exemplo, a taça de Lycurgus que possui nanopartículas de prata e ouro embutidas em vidro (**Figura 11**) ³³. Foi somente durante o século XX que a tecnologia de filmes ultrafinos começou a se desenvolver de forma mais rápida. Durante a Segunda Guerra Mundial, os filmes ultrafinos tinham sua presença marcada na indústria de revestimentos ópticos para a produção de lentes e espelhos ³⁴. A primeira publicação “oficial” sobre o tema de

nano materiais pode ser datada de 1981, quando Herbert Gleiter publicou um artigo sobre as propriedades únicas e excepcionais dos materiais nanoestruturados ³⁵.



Figura 11. Taça de Lycurgus (Roma - séc IV d.C).

A presença de nanopartículas de ouro e prata conferem cor esverdeada quando observada por reflexão e avermelhada quando vista pela transmissão da luz. Adaptada de ref. ³³.

Desde então, a humanidade obteve o conhecimento para confecção de filmes ultrafinos de metais, óxidos metálicos, nitretos diversos, carbonetos, semicondutores e polímeros ³⁴. Não só foi adquirida a capacidade de produção, como também a capacidade de estudar e controlar suas propriedades químicas, ópticas, elétricas e mecânicas, que diferem consideravelmente dos materiais brutos dos quais são derivados ^{34,36}. É de amplo conhecimento que esses materiais nanoestruturados podem apresentar resistências muito altas, tanto mecânica, quanto térmica e química, bem como temperaturas de sinterização reduzidas, difusividade mecânica e térmica aumentada, melhor armazenamento e transferência de carga na superfície do material, adsorção e atividade catalítica aprimoradas e propriedades físicas atraentes (por exemplo, propriedades de absorção e espalhamento de luz, sensibilidade óptica, molhabilidade) ^{29, 34, 37}.

2.2.2. Técnicas de deposição

Atualmente, os filmes ultrafinos podem ser obtidos de forma controlada e muito eficiente usando diversos métodos de deposição física e química em condições ideais. Dentre os métodos de deposição existentes temos a deposição física de vapor (PVD), que abrange um grande grupo de técnicas de revestimento de superfície, sendo algumas delas a evaporação a vácuo; a epitaxia por feixe molecular (MBE), a pulverização catódica, a deposição com laser pulsado (PLD), o spin coating e os métodos de spray coating ³⁸. Além das técnicas físicas, temos também as técnicas de deposição química de vapor (CVD) que são frequentemente usadas para obter filmes finos de uma variedade de materiais. Dentre suas técnicas, temos a utilização de precursores organometálicos (MOCVD), deposição de camada atômica (ALD) e eletrodeposição ³⁸.

Em 1991, Decher et al. propuseram a técnica de automontagem camada por camada ou LBL (do inglês layer-by-layer) que atualmente é amplamente difundida na literatura ³⁹⁻⁴¹. A deposição por LBL permite produzir filmes com um elevado controle da espessura em escala manométrica. Essa técnica se baseia na interação eletrostática entre materiais catiônicos e aniônicos ^{40,41}. A principal vantagem oferecida pela técnica LbL é a possibilidade de se controlar a espessura do filme tanto pelo número de bicamadas depositadas quanto pelas condições das soluções/suspensões de deposição (concentração, pH e força iônica). Além disso, é facilmente executada, não exige vidraria sofisticada e pode ser realizada em condições ambientes comuns de laboratório, o que torna a técnica simples e de baixo custo ³⁹.

Existem diversas maneiras de realização da deposição LbL, desde a simples imersão do substrato nas soluções de deposição, como as assistidas por aspensão (spray) e por centrifugação (spin-coating). Porém, a forma mais difundida de realização da deposição é por meio da imersão do substrato nas soluções/suspensões dos materiais. Inicia-se emergindo o substrato em uma das soluções de material catiônico. Entre cada adsorção, o substrato é enxaguado com solução aquosa ácida/básica para a remoção do material fracamente adsorvido,

seguido de secagem com jato de ar comprimido ou gás inerte. Após isso, é inserido no material aniônico e assim sucessivamente. O ciclo descrito resulta na formação de uma bicamada de materiais catiônico/aniônico e é ilustrado de forma esquemática na **Figura 12**.

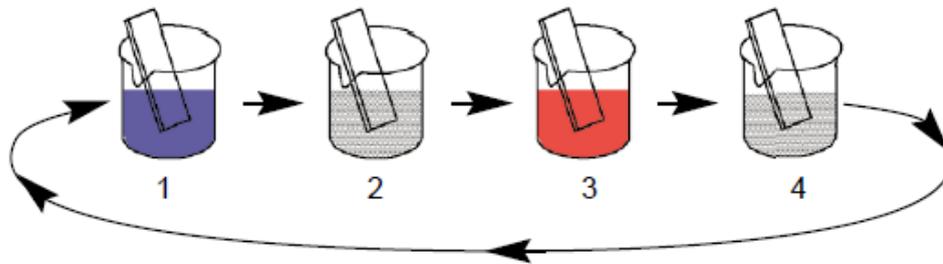


Figura 12. Esquema de deposição de filmes pela técnica LbL. 1 e 3 representam as soluções/suspensões catiônicas/aniônicas; 2 e 4 são as soluções de enxágue. Adaptado de ref. ⁴⁰.

A formação de camadas ocorre por meio da atração eletrostática entre as espécies de carga oposta. Ao submergir o substrato com cargas negativas na solução do material catiônico, há a adsorção do material por atrações eletrostáticas, que cessam automaticamente quando a carga líquida do substrato é invertida. Neste instante, as espécies de mesma carga da solução passam a ser repelidas e a adsorção cessa por conta própria, levando a característica “autolimitante” do LbL. O substrato modificado, agora com uma camada catiônica, atua como sítio de ancoragem para a deposição de espécies aniônicas. A deposição dessas espécies ocorre pelo mesmo mecanismo descrito anteriormente, formando uma nova camada, seguindo essa sequência catiônica/aniônica até atingir o número de camadas ou espessura desejados ³⁹.

A deposição por LbL é favorecida com o uso de materiais que desfrutam de um número expressivo de sítios para que ocorra a adsorção/compensação eletrostática. Além de interações eletrostáticas, a formação de camadas pode decorrer por outros tipos de interação secundária, como ligação de hidrogênio, forças de dispersão, transferência de carga ou até mesmo por estabelecimento de ligações covalentes ³⁹.

2.3. Filmes ultrafinos com tanino

Recentemente, a deposição de filmes de tanino/ácido tânico vem se tornando alvo de estudos visando à caracterização de suas diversas propriedades ópticas e eletroquímicas ¹².

2.3.1. Características e propriedades

Dentre suas propriedades, um estudo observou a influência do pH na produção de filmes ultrafinos de TA e chegou à conclusão que é um fator crucial ⁴². A estrutura dos filmes varia de acordo com o pH de deposição e sua formação se dá pela interação do TA (um poliânion) com um policátion, por exemplo o hidrocloreto de poli(dialildimetilamônio) (PDAC). Um modelo desta interação pode ser observado na **Figura 13**.

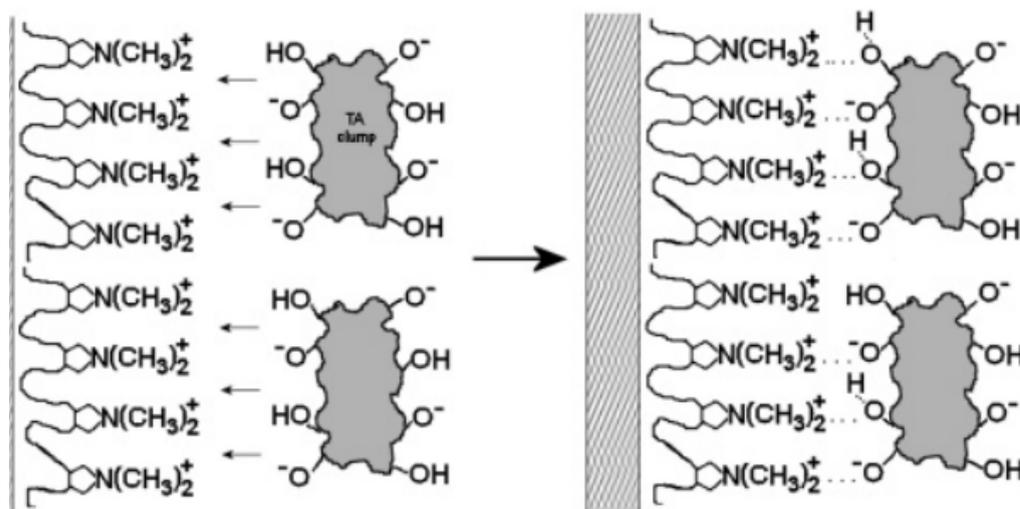


Figura 13. Esquema de interação do ácido tânico com substrato PDAC. Adaptado de ref. ⁴².

Entretanto, ainda existem estudos que demonstram que é possível fazer essa deposição por outros métodos além da interação eletrostática, beneficiando-se das ligações de hidrogênio que as hidroxilas fenólicas dos taninos realizam ⁴³. Não só isso, mas o uso dessa propriedade dos taninos implica no uso de polímeros neutros

que não apresentam toxicidade elevada como a grande maioria dos polycations. Dessa forma, um bom candidato a polímero neutro é o poli(álcool vinílico) (PVA), enquanto que para polímero catiônico, temos o PDAC como uma boa referência em estudos de filmes ultrafinos ⁴². Ambas as estruturas estão representadas na **Figura 14**.

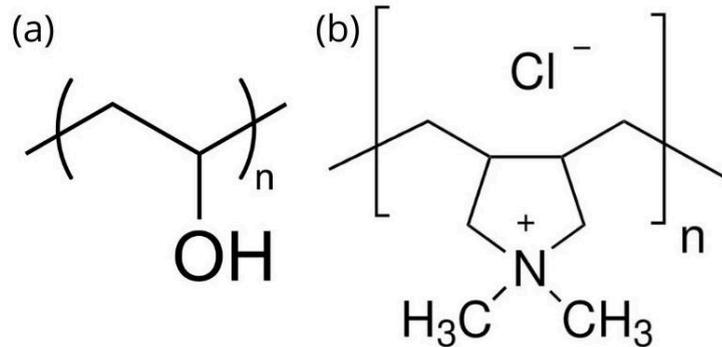


Figura 14. Estruturas Molecular (a) PVA - poli(álcool vinílico) e (b) PDAC - hidrocloreto de poli(dialildimetil amônio).

Em muitas das pesquisas sobre filmes ultrafinos de tanino, observa-se a preferência por eletrólitos não aquosos ^{44,45}. Essa escolha se dá pelo caráter isolante e de super capacitor (SC) que os polifenóis apresentam ⁴⁵. Esse caráter é oriundo de sua complexidade estrutural, elevada área de superfície e porosidade, que implicam na utilização de eletrólitos não aquosos com uma maior faixa de potencial, o que melhora seu estudo ^{45,46}. O uso de eletrólitos não aquosos contribui para a manutenção da integridade do filme ultrafino, evitando possíveis reações de hidrólise ou outras alterações indesejadas.

É interessante notar que, apesar da preferência por eletrólitos não aquosos, há diversos casos em que eletrólitos aquosos são empregados com sucesso ^{47,48}. Em um estudo específico, foi explorada a utilização de um eletrólito aquoso de sulfato de sódio (Na_2SO_4) para a reação eletroquímica de redução de N_2 (síntese da amônia). Nesse estudo um nanofio de ouro foi modificado com TA rico em oxigênio para proceder a reação e o resultado foi uma alta taxa de rendimento de NH_3 combinado com uma alta eficiência de Faraday e uma excelente durabilidade ⁴⁸.

2.3.2. Aplicações conhecidas

Esses filmes se destacam pela versatilidade e o potencial de aplicação em diversas áreas, além do uso de polifenóis oferecer alternativas ecologicamente corretas e economicamente viáveis para a produção de materiais funcionais e nanopartículas com propriedades e aplicações diversas.

Dentre as aplicações conhecidas, uma das mais comuns encontradas na literatura é a de revestimento ⁴⁷. Seu caráter isolante permite a aplicação como revestimento protetor em superfícies metálicas ou substratos sensíveis à corrosão. Um exemplo similar é a sua aplicação em protetores solares, onde o TA foi depositado por LbL com nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂ NPs). As partes galoil do TA capturam espécies reativas de oxigênio e facilitam o bloqueio de raios UV através da injeção de carga na banda de condução do TiO₂. Os filmes multicamadas de TiO₂-TA aumentam significativamente a proteção solar, reduzindo as espécies reativas de oxigênio e tornando-as eficazes para a proteção solar sem toxicidade a longo prazo ⁴⁹.

Outra aplicação comumente vista com tanino é no sistema de entrega de medicamento (*drug delivery*). A estratégia é desenvolver cápsulas baseadas em redes do tipo metal-fenol (MPN), cujas propriedades de liberação são adaptadas para entrega de medicamentos conforme a arquitetura molecular da rede ¹³. Também, é interessante ressaltar a tecnologia de membranas, onde combinando o TA com poli(acrilonitrila) reticulada (PAN) por polimerização interfacial, obtém-se uma membrana estável em ambientes solventes agressivos e exibindo uma permeância excepcional em N-Metil-2-pirrolidona (NMP). A incorporação de compostos naturais como o TA oferece uma alternativa econômica para membranas de nanofiltração em solventes orgânicos, com simplicidade na reação interfacial e substituição de aminas aromáticas tóxicas ⁵⁰.

Apesar de não ser um bom condutor o TA também atua como um agente redutor e estabilizador ambientalmente amigável para a síntese de nanopartículas de metal. O método químico envolvido é a redução de sais metálicos com o uso de TA como agente molde e estabilizante, oferecendo facilidade relativa e controle

sobre o tamanho das partículas e as propriedades de superfície ⁵¹. Ao modificar um eletrodo com nanocompósito de óxido de grafeno (GO) reduzido com TA, cria-se um biossensor baseado na eletroquímica direta da glicose oxidase (GOx). O uso do TA permite modificações de superfície para alterações de pH e temperatura, melhorando a transferência de elétrons. Esse biossensor em questão exibiu uma resposta linear para a oxidação da glicose, com uma ampla faixa de detecção e alta sensibilidade ⁵².

Por fim, o uso de nanopartículas de prata e ouro modificadas com TA (TA-AgNPs e TA-AuNPs) induzem a maturação e ativação de células dendríticas (DC) na presença de antígenos HSV-2 (vírus da herpes). Dessa forma, possuem ação antimicrobiana e podem ajudar a superar a supressão da ativação das DCs induzida pelo vírus ⁵³.

2.4. Técnicas de caracterização das suspensões e dos filmes

A caracterização dos filmes ultrafinos desempenha um papel fundamental no avanço da pesquisa e desenvolvimento de materiais com aplicações eletroquímicas e ópticas. Cada filme apresenta propriedades únicas e sensíveis específicas de sua estrutura, morfologia e eletroquímica, tornando essencial uma análise minuciosa para otimizar seu desempenho em diversas aplicações. Explorar as nuances invisíveis desses filmes ultrafinos através das mais diversas técnicas de caracterização existentes, abrem um caminho para o desenvolvimento de materiais mais eficientes, sustentáveis e adaptáveis às demandas crescentes da tecnologia moderna.

2.4.1. Estrutura e morfologia

Uma caracterização estrutural e morfológica de filmes ultrafinos fornece informações valiosas sobre a distribuição de fases, defeitos estruturais, e a presença de nanoestruturas, que são elementos decisivos para ajustar as propriedades específicas dos filmes conforme as demandas de cada aplicação.

Um poderoso aliado no estudo de sua estrutura é a espectroscopia de absorção no UV-Vis ⁵⁴. Essa técnica é rotineiramente empregada para avaliar as propriedades ópticas dos filmes ultrafinos, permitindo a análise da absorção de luz em diferentes comprimentos de onda, gerando informações sobre a estrutura eletrônica e a presença de transições eletrônicas nos materiais.

Outra técnica que auxilia no estudo da estrutura e morfologia de filmes é a Microscopia de Força Atômica (AFM), que é uma técnica amplamente empregada na investigação da morfologia superficial de filmes ultrafinos com alta resolução ^{54,55}. Basicamente, a AFM mede as forças de interação (atração e repulsão) entre uma ponta de prova (sonda) e a superfície do material, permitindo mapear as variações de força em distâncias atômicas e, por reconstrução em software, gerar uma imagem da topografia. Permite também estimar a espessura do filme e a rugosidade. Em outros modos de operação, pode ser usada para determinar as propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas da superfície do material ⁵⁵. Essa abordagem não apenas contribui para a compreensão da morfologia superficial, mas também é essencial para otimizar a uniformidade e a qualidade dos filmes.

A sinergia entre técnicas de caracterização óptica, como a espectroscopia UV-Vis e a microscopia de força atômica (AFM), oferece uma caracterização abrangente de filmes ultrafinos, permitindo uma análise aprofundada da estrutura, composição e morfologia.

2.4.2. Comportamento eletroquímico

Quando se trata de caracterização eletroquímica, o foco é a avaliação do comportamento eletroquímico dos filmes, fornecendo dados cruciais sobre sua resposta frente a potenciais elétricos, sua cinética de reações e transferência de carga ^{56,57}. Esse tipo de análise é vital para avaliar possíveis aplicações como sensores, capacitores, e dispositivos eletroquímicos.

A escolha de um substrato condutor desempenha um papel crucial nas análises eletroquímicas de filmes ultrafinos. Nesse contexto, o óxido de estanho dopado com índio (ITO) destaca-se como uma das melhores opções, oferecendo diversas vantagens significativas. O que o destaca nesse tipo de análise é sua alta condutividade elétrica, estabilidade eletroquímica e fácil manuseio ⁵⁸.

Para a condução de todas as medidas eletroquímicas, é feito o uso de uma célula eletroquímica. Essa célula é dotada de três eletrodos imersos num solvente com um eletrólito. Os eletrodos são o de referência, ao qual o potencial aplicado/medido é referenciado; um eletrodo de trabalho, onde a reação eletroquímica de interesse ocorre; e o contra-eleto, que serve para coletar o circuito da célula. O eletrólito tem a função de prover a condutividade elétrica do meio ⁵⁶. Um esquema simplificado dessa célula pode ser visto na **Figura 15**.

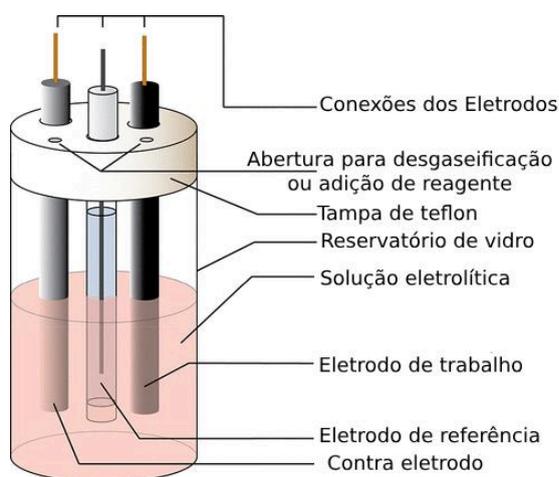


Figura 15. Esquema de célula eletroquímica utilizada. Adaptado de ref. ⁵⁶.

No âmbito das técnicas eletroquímicas aplicadas à caracterização de filmes ultrafinos, a voltametria cíclica (VC) é uma das ferramentas mais simples e práticas utilizadas ⁵⁶. A técnica consiste na aplicação de um potencial a uma célula eletroquímica e a medição da corrente que se desenvolve no eletrodo de trabalho. O potencial varia linearmente ao longo do tempo e é aplicado na forma de onda triangular, partindo de um valor inicial até um valor limite pré-estabelecido e, quando o atinge, é invertido e aplicado no sentido contrário, até o valor de início. Esse ciclo pode ser repetido várias vezes, na mesma taxa ou sob taxas variadas. A curva corrente-potencial de um experimento de VC informa sobre reações eletroquímicas (faradaicas), reversíveis e irreversíveis que ocorrem no sistema, bem como a eventual presença de fenômeno capacitivo. A presença de picos na curva voltamétrica indica a ocorrência de reações redox, e seus potenciais de pico fornecem informações sobre a posição dos estados redox e as características cinéticas das reações. A magnitude das correntes de pico está relacionada à concentração das espécies redox presentes no sistema e à eficiência da transferência de elétrons. Já a área sob os picos, está relacionada à quantidade total de carga transferida durante as reações redox ⁵⁹.

Ao se analisar o voltamograma cíclico obtido de uma VC, pode-se fazer diversas análises diferentes, e ainda comparativas. Para isso, a velocidade de varrimento do potencial é um parâmetro extremamente importante, pois, faz com que a escala de potenciais seja também uma escala de tempos, e, graças aos avanços tecnológicos, hoje é possível estudar processos que ocorrem numa escala de tempo, que pode ir de horas a milissegundos ⁶⁰. Utilizando a diferença entre os picos anódicos e catódicos em diferentes velocidades, pode-se obter o ΔE_p , e com ele observar como se dá a reversibilidade da reação redox em função do logaritmo da velocidade. Ou seja, quanto maior for o ΔE_p , mais irreversível o processo se torna, indicando um deslocamento maior para uma das espécies do par redox ⁶⁰.

No contexto de filmes ultrafinos de tanino, a VC pode ser empregada para compreender como as propriedades eletroquímicas desses filmes respondem a diferentes condições experimentais, orientando o desenvolvimento e a otimização desses materiais para diversas aplicações, como sensores e outros dispositivos

eletroquímicos. Além disso, possibilita a investigação das reações redox associadas aos polifenóis, fornecendo informações detalhadas sobre a cinética eletroquímica, a estabilidade do filme, a eficácia de transferência de carga no filme e a natureza que rege o processo redox.

Na avaliação se o processo redox é controlado por difusão ou adsorção, pode-se usar a variação das densidades de corrente de pico anódico (J_{pa}) e catódico (J_{pc})²⁸. Para isso, plota-se o valor dessas correntes em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ou de seu logaritmo ($\log v$)^{28,60}. Ao fazer um ajuste linear, e observar os coeficientes angulares das retas, pode-se inferir se é um processo de difusão ou de adsorção. Um processo controlado por difusão possui uma linearidade melhor no gráfico da raiz da velocidade, e refere-se a uma situação em que a transferência de elétrons entre espécies redox ocorre está limitada pela taxa de difusão dessas espécies no meio. Ou seja, esse mecanismo está relacionado com a velocidade com que as espécies redox podem se deslocar da solução para a superfície do eletrodo (ou vice-versa)²⁸. Já um processo redox controlado por adsorção, possui uma linearidade maior no gráfico do log da velocidade, implicando que a reação redox está fortemente influenciada pela adsorção de uma ou ambas as espécies redox na superfície do eletrodo. Isso indica que para que haja o processo redox, deve haver uma adesão das espécies no eletrodo²⁸. O entendimento desses processos é crucial para a otimização de sistemas eletroquímicos e a aplicação de filmes ultrafinos em diferentes contextos.

Outra técnica amplamente utilizada é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), que oferece uma análise mais aprofundada do comportamento elétrico em uma interface eletrodo/eletrólito⁵⁷. A EIS mede a impedância (Z) em diferentes frequências, permitindo a avaliação de fenômenos dependentes do tempo, que por sua vez, permitem determinar os mecanismos de transferência de carga e difusão. Durante a varredura, a frequência do sinal aplicado é sistematicamente alterada ao longo de uma faixa definida, geralmente de frequências baixas a altas. Para cada frequência, a EIS mede a impedância elétrica do sistema, que é uma medida da oposição que o sistema oferece à passagem da corrente alternada⁶¹. Os espectros de impedância podem ser construídos de

diferentes formas, sendo o mais usual em eletroquímica o diagrama de Nyquist (Z' vs $-Z''$). O eixo Z' representa a resistência do sistema, enquanto $-Z''$ está associado à capacitância ou processos de difusão. Em baixas frequências, onde processos mais lentos dominam, a impedância é predominantemente representada na parte real do gráfico (Z'). À medida que a frequência aumenta, processos mais rápidos começam a contribuir para a impedância, manifestando-se na parte imaginária do gráfico ($-Z''$). A transição entre essas regiões no gráfico de Nyquist reflete a resposta do sistema em diferentes escalas de tempo ⁵⁷.

A beleza de um gráfico de Nyquist reside na sua capacidade de simplificar dados complexos, revelando padrões distintos que refletem propriedades únicas do eletrodo. Por meio de um ajuste destes dados utilizando circuitos equivalentes apropriados, como proposto por Randles-Sevcik, pode-se obter parâmetros de grande relevância para a caracterização, como por exemplo: resistência de transferência de carga (R_{CT}), a capacitância de dupla camada (C_{DL}) e a impedância de Warburg (W) ^{57,61}.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Esse trabalho visa investigar e caracterizar as propriedades ópticas e eletroquímicas de suspensões e filmes ultrafinos de tanino.

3.2. Objetivos específicos

- Caracterizar suspensões aquosas de tanino por espectroscopia de absorção no UV-Vis;
- Depositar pela técnica de automontagem LbL filmes de tanino em combinação com polímeros;
- Caracterizar a estrutura e a morfologia dos filmes por espectroscopias de absorção no UV-Vis e microscopia de força atômica (AFM);
- Avaliar as propriedades eletroquímicas dos filmes por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os seguintes materiais foram adquiridos comercialmente e usados assim como recebidos:

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) 98% m/m em H_2O (Synth)
- Ácido tânico, TA (Sigma-Aldrich)
- Água ultrapura (resistividade: 18 $\text{M}\Omega$ cm)
- Ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), 99% (Sigma-Aldrich)
- Ferrocianeto de potássio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), 98% (Sigma-Aldrich)
- Hidroclorato de poli(dialildimetilamônio) - PDAC, 450.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 20% (m/m) em H_2O . (Sigma-Aldrich)
- Hidróxido de amônio (NH_4OH) 28% m/m em H_2O (Synth)
- Hidróxido de sódio (NaOH) 99% (Vetec)
- Lâmina retangular de quartzo (1 mm x 10 mm x 20 mm)
- Lâminas de ITO – Óxido de estanho dopado com índio (1 mm x 10 mm x 20 mm)
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 35% m/m em H_2O (Supelco)
- Poli(álcool vinílico) - PVA, 90.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Sigma-Aldrich)
- Sulfato de sódio (Na_2SO_4) 99% (Sigma-Aldrich)
- Tanino Weibull, TW (Tanac)

4.2. Preparo das soluções e suspensões

Todas as soluções e suspensões foram preparadas utilizando água ultrapura (resistividade: 18 M Ω cm). A concentração de TW, TA, PVA e PDAC foi fixada em 1 g.L⁻¹. As soluções foram armazenadas em geladeira até que fosse necessário seu uso. Os valores médios de pH das soluções de TW e TA foram de 5,0 e 3,0, respectivamente, utilizando o pHmetro (Hanna HI2221).

Para as caracterizações, foram utilizadas as suspensões estoque com concentração de 1 g.L⁻¹ de TA e TW previamente preparadas. Para o TW, as concentrações preparadas foram de: 250,0 mg.L⁻¹; 187,5 mg.L⁻¹; 125,0 mg.L⁻¹; 62,5 mg.L⁻¹ e 25,0 mg.L⁻¹. Para o TA, as concentrações preparadas foram de: 25,00 mg.L⁻¹; 18,75 mg.L⁻¹; 12,50 mg.L⁻¹; 6,25 mg.L⁻¹ e 2,50 mg.L⁻¹. A escolha para o uso de concentrações menores se deve ao fato de que o TA, quando na mesma concentração de TW, excede a capacidade limite de precisão do equipamento. Após o preparo das diluições, estas foram imediatamente encaminhadas para a Central Analítica do IQ/UnB (CAIQ).

O eletrólito empregado para todas as medidas eletroquímicas foi o Na₂SO₄ 0,1 M. Para a caracterização das propriedades eletroquímicas foi utilizado o par redox ferri/ferrocianeto de potássio (K₃[Fe(CN)₆] e K₄[Fe(CN)₆], respectivamente) 1 mM em Na₂SO₄ 0,1 M.

4.3. Preparo dos filmes

Os filmes foram depositados em substratos de quartzo (1 mm x 10 mm x 20 mm) e ITO (1 mm x 10 mm x 20 mm, SnO₂.xIn; resistividade: 15 Ω .quadrado) utilizando a técnica LbL em temperatura ambiente.

O substrato de quartzo foi lavado com “solução piranha” (H₂SO₄:H₂O₂, 3:1, v/v) seguida de enxágue com água ultrapura, solução RCA (H₂O:NH₄OH:H₂O₂, 5:1:1, v/v) e, finalmente enxágue com água ultrapura. Após estas etapas, a lâmina foi mantida em água ultrapura e em geladeira até a deposição dos filmes.

Para a lavagem das lâminas de ITO, os substratos foram esfregados, um por um, com detergente neutro e com auxílio de uma luva. Em seguida, foram transferidos para um béquer contendo água ultrapura e detergente neutro, e mantido em banho ultrassônico por 20 minutos. Após enxague e remoção total do detergente, os substratos foram mantidos em água ultrapura e em geladeira até seu uso.

O processo de deposição seguiu as seguintes etapas: inicialmente, submergiu-se o substrato em suspensão do polímero (PVA ou PDAC) por 3 minutos, seguido de enxágue em água ultrapura mantida sob agitação magnética intensa, por 20 s, e secagem com compressor de ar. Em seguida, o mesmo procedimento foi empregado na deposição da camada de tanino (TW ou TA). Ao término do ciclo foi obtida uma bicamada polímero/tanino, e este processo foi repetido até atingir 10 bicamadas.

Para o acompanhamento da deposição por espectroscopia de absorção UV-Vis, os filmes foram depositados sobre lâminas de quartzo. A escolha de substrato de quartzo para essa caracterização se deve a sua total transparência na região UV e pelo fato de o tanino absorver fortemente no UV.

4.4. Caracterização das suspensões

Para a caracterização das suspensões por absorção no UV-Vis, foi usado o espectrofotômetro ultravioleta-visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) - Varian - Cary 5000, fazendo uma varredura de 800 nm até 200 nm, utilizando feixe duplo, sem correção de linha de base. As suspensões foram analisadas em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

4.5. Caracterização dos filmes

A deposição dos filmes foi monitorada *ex-situ* por espectroscopia de absorção no UV-Vis. Foram registrados espectros após a deposição das primeiras camadas

de polímero e de tanino, para registro de suas contribuições individuais e após isso nas bicamadas: 3, 5, 7 e 10. Os filmes foram analisados em um suporte próprio para lâminas.

Para obtenção das imagens de AFM (Microscopia de força atômica), as amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Microscopia do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP), onde foram analisadas no microscópio Bruker Dimension ICON (modo intermitente, cantilever de silício com constante de mola de 40 N.m^{-1}).

A caracterização eletroquímica se deu pelo uso das técnicas de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) com o potenciostato-galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204. Todas as medidas foram conduzidas em temperatura ambiente em uma célula de três eletrodos, com o filme de interesse depositado sobre ITO como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl saturado).

As medições foram realizadas em solução aquosa de Na_2SO_4 0,1 M (eletrólito suporte) e em Na_2SO_4 + ferri/ferrocianato de potássio 1 mM.

Na VC, somente em eletrólito, foram realizadas varreduras de -1,0 V até 1,0 V, escolhidas ao todo 5 velocidades de varredura: 25, 50, 100, 200 e 300 mV.s^{-1} . Na VC em eletrólito + ferri/ferrocianeto, seguiu-se os mesmos parâmetros, com exceção do intervalo de potencial, que foi de -0,5 V, até 1,0 V.

O experimento de impedância eletroquímica foi realizado apenas em eletrólito + ferri/ferrocianato. Os espectros foram registrados no intervalo de frequências de 100 kHz a 0,1 Hz, com amplitude de potencial de 50 mV e potencial de célula fixado no potencial de oxidação do ferrocianeto, que dependeu do filme preparado.

Os resultados de todas as medições foram tratados com o auxílio do programa Nova 1.11.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estrutura e morfologia

5.1.1. Caracterização das suspensões

A caracterização das suspensões de TW resultou no espectro da **Figura 16.a**. Com o conhecimento das absorbâncias e das concentrações, plotou-se a curva de calibração da **Figura 16.b**.

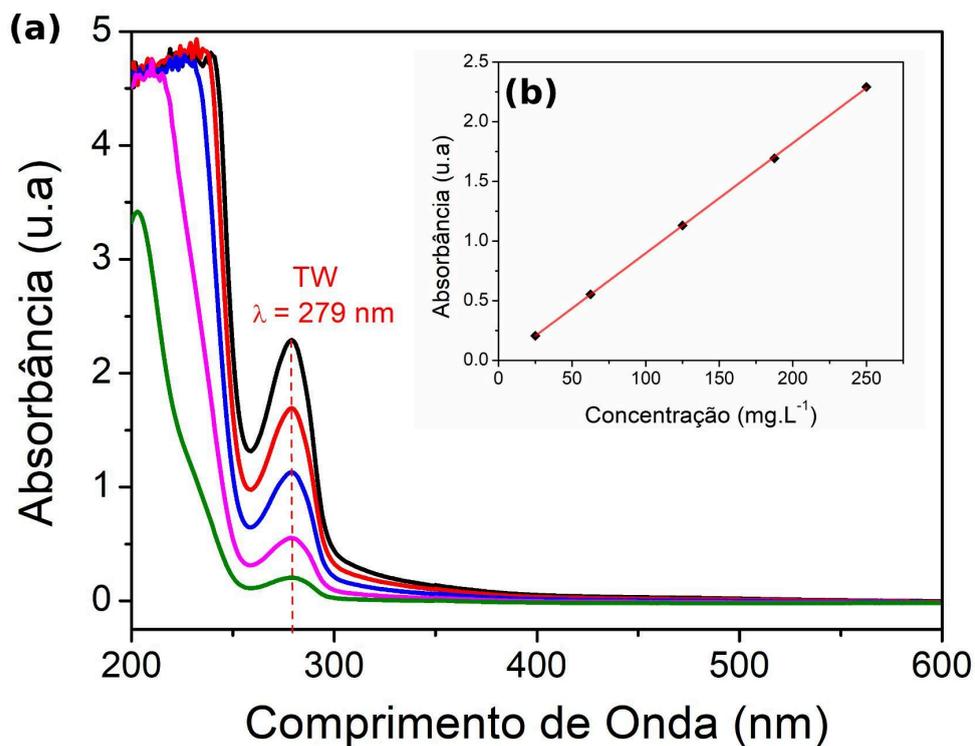


Figura 16. (a) Espectros de absorção no UV-Vis de soluções de TW em diferentes concentrações, conforme indicado. (b) Curva de calibração do TW.

O espectro resultou em um aumento linear da absorbância em função da concentração de TW, que resultou numa curva de calibração com **equação da reta:** $y = -0,02591 + 9,24 \cdot 10^{-4} \cdot x$ com um $R^2 = 0,999$.

De acordo com a literatura, taninos possuem duas bandas de absorção; a primeira delas, na faixa de 210-220 nm, é atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ envolvendo ligações carbono-carbono do anel aromático que são conjugadas; uma segunda, entre 280 nm e 320 nm, que é associada a transições $n \rightarrow \pi^*$ envolvendo a transferência de elétrons do par solitário de oxigênio para o orbital π^* do carbono, que faz alusão aos grupos funcionais hidroxila e éster presentes nos taninos ⁴². O pico com menor comprimento de onda ficou extremamente ruidoso, o que dificulta sua análise, visto que, as concentrações são relativamente baixas, o que indicaria uma dificuldade de caracterização de amostras mais concentradas. O espectro rendeu uma curva bem fidedigna ao esperado, com um coeficiente de Pearson muito próximo de 1.

A caracterização das suspensões de TA resultou nos espectros da **Figura 17.a**. Com o conhecimento das absorbâncias e das concentrações, plotou-se a curva de calibração da **Figura 17.b**.

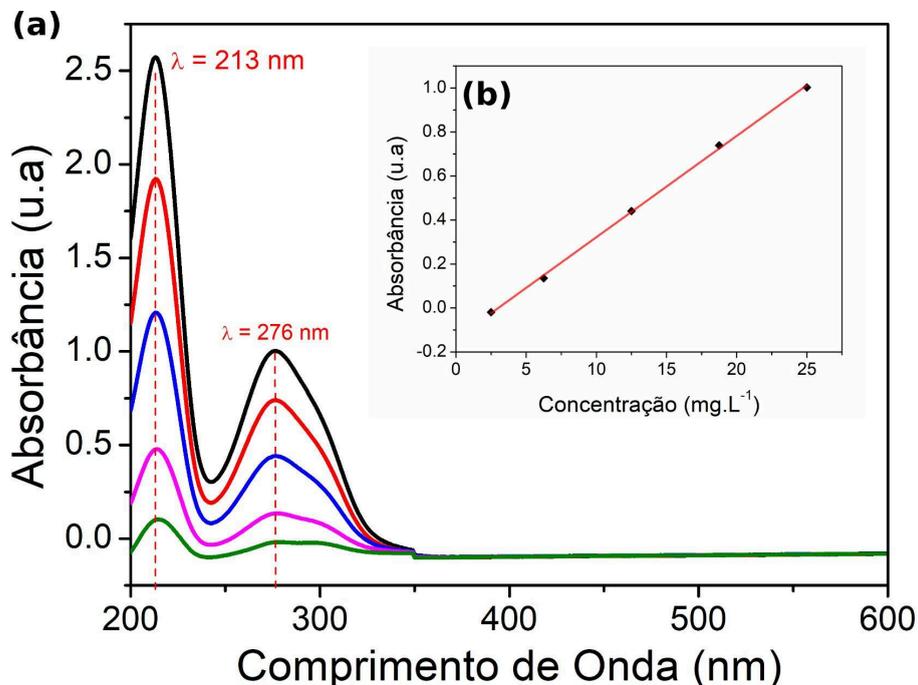


Figura 17. (a) Espectros de absorção no UV-Vis de soluções de TA em diferentes concentrações, conforme indicado. (b) Curva de calibração do TA.

O espectro resultou em um aumento linear da absorvância em função da concentração de TA, que resultou numa curva de calibração com **equação da reta: $y = - 0,139 + 0,046*x$** com um **$R^2 = 0,998$** .

Inicialmente, o TA já demonstrou possuir uma absorvância molar maior que o TW em seus testes preliminares. Por isso, suas concentrações estão bem abaixo das escolhidas para caracterização do TW. Suas duas bandas de absorvância apareceram dentro da faixa apresentada na literatura ⁴², e com ambos os picos muito bem definidos. Foram plotadas curvas de ambos os picos, e o pico de 213 nm apresentou um coeficiente de Pearson melhor, entretanto o pico de 276 nm não diferiu muito e foi o escolhido para construção da curva. O motivo da escolha foi o fato das absorvâncias nessa região serem menores, o que indica que caso seja analisada uma amostra com concentrações maiores, os sinais dessa região serão menos ruidosos. Além disso, é uma região onde muitas espécies absorvem luz, como por exemplo, poluentes e o Oxigênio Molecular ⁶².

Com base nos espectros, e nas curvas de calibração, foi possível aferir a absorvância de ambas as TA, utilizando uma igualdade da Lei de Beer-Lambert (**Equação 1**), com o coeficiente angular.

$$\varepsilon = \frac{A}{(C*l)} = \frac{\text{Coeficiente Angular}}{\text{Caminho ótico}} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde ε é o coeficiente de absorvância, A é a absorvância, C a concentração da espécie e l o caminho ótico da cubeta (1 cm). Os valores obtidos foram de:

$$\varepsilon_{\text{TW-279nm}} = 9,24 * 10^{-6} \text{ L.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$$

$$\varepsilon_{\text{TA-275nm}} = 4,6*10^{-5} \text{ L.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$$

Ao comparar os valores obtidos, têm-se que a absorvância do TA é 4,97 vezes maior que a do TW. Isso confirma o que foi observado ao usar as mesmas concentrações de TA e TW nas medidas. Esse resultado mostra que o TW, por se tratar de uma amostra comercial, possui muitos outros aditivos desconhecidos que não contribuem para a absorção do tanino ali presente.

5.1.2. Caracterização dos filmes

A deposição dos filmes foi monitorada por espectroscopia de absorção no UV-Vis. Inicialmente, registrou-se a contribuição do PVA e do TW. Não se observou nenhuma contribuição do PVA para o espectro do filme. A contribuição do TW foi percebida em 275 nm. Após isso, acompanhou-se a deposição registrando a absorbância do filme em bicamadas específicas (1, que seria o TW, 3, 5, 7 e 10). O resultado é a **Figura 18**, onde se tem o espectro de acompanhamento (18.a) e também uma curva de deposição (18.b). Com base na caracterização do TW previamente feita, usou-se as absorbâncias dos picos de TW, para se determinar a concentração presente em cada bicamada, o que resultou na figura 18.b.

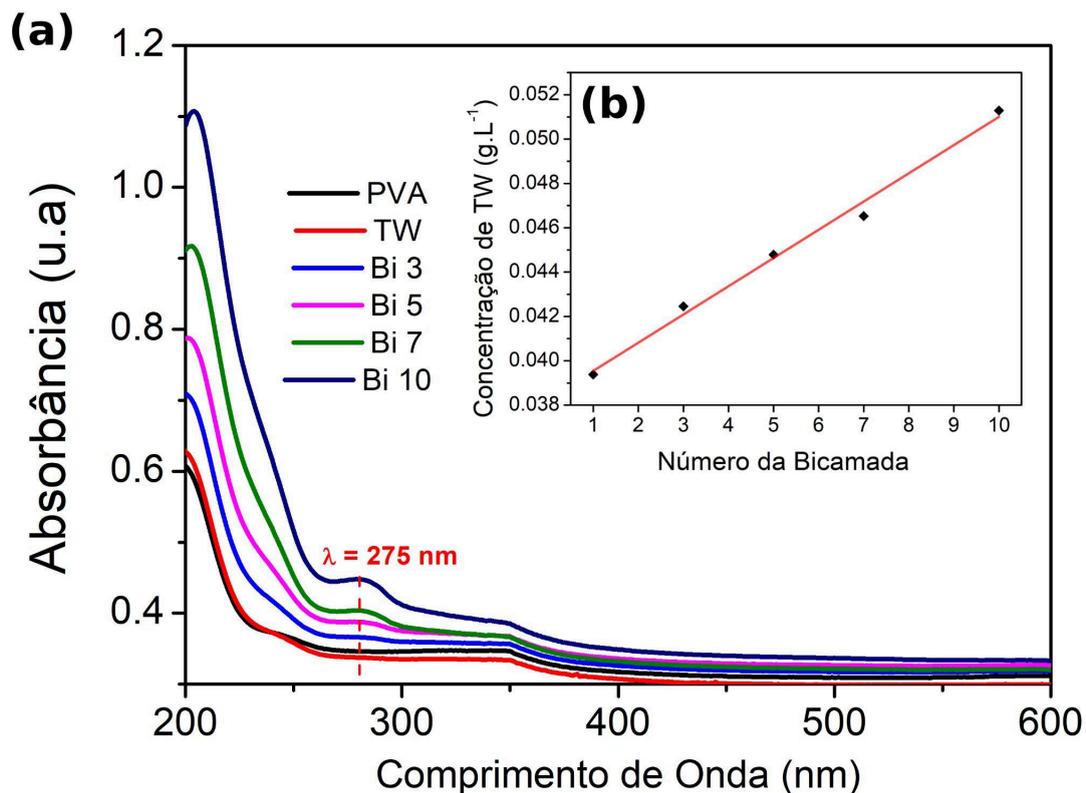


Figura 18. (a) Espectro de acompanhamento da deposição do filme PVA+TW no UV-vis.
(b) Curva de deposição de TW.

Nota-se que a absorvância registrada em 275 nm, referente ao TW, aumenta linearmente (**equação da reta: $y = 0,03826 + 1,27 \cdot 10^{-3} \cdot x$** com um **$R^2 = 0,988$**) com o número de bicamadas PVA/TW depositadas, indicando, portanto, que cada bicamada depositada contribui com a mesma quantidade de TW para o filme. Isso está de acordo com resultados prévios publicados ⁴² (ainda que com soluções eletrolíticas diferentes), demonstrando que o sucesso da adsorção é atribuído ao estabelecimento de ligações de hidrogênio entre o tanino e o PVA.

Durante a deposição do filme de PVA + TA, notou-se uma certa dificuldade. Ao acompanhar a deposição por UV-Vis, percebeu-se que não havia nenhuma contribuição do TA para o espectro, indicando assim que sua deposição não foi bem sucedida, mesmo após outras duas tentativas ajustando o pH da amostra, de modo a neutralizar as cargas do TA. Isso leva a outra abordagem com o TA, que é a interação eletrostática entre polycation e poliânion. O polycation escolhido foi o PDAC. Para fins de comparação, optou-se também por depositar o TW com o PDAC, para ter um comparativo entre a interação eletrostática do PDAC com a intermolecular do PVA.

Dessa forma, a deposição dos filmes de PDAC também foi monitorada por espectroscopia de absorção no UV-Vis. Os resultados para o filme PDAC/TW são apresentados na **Figura 19**.

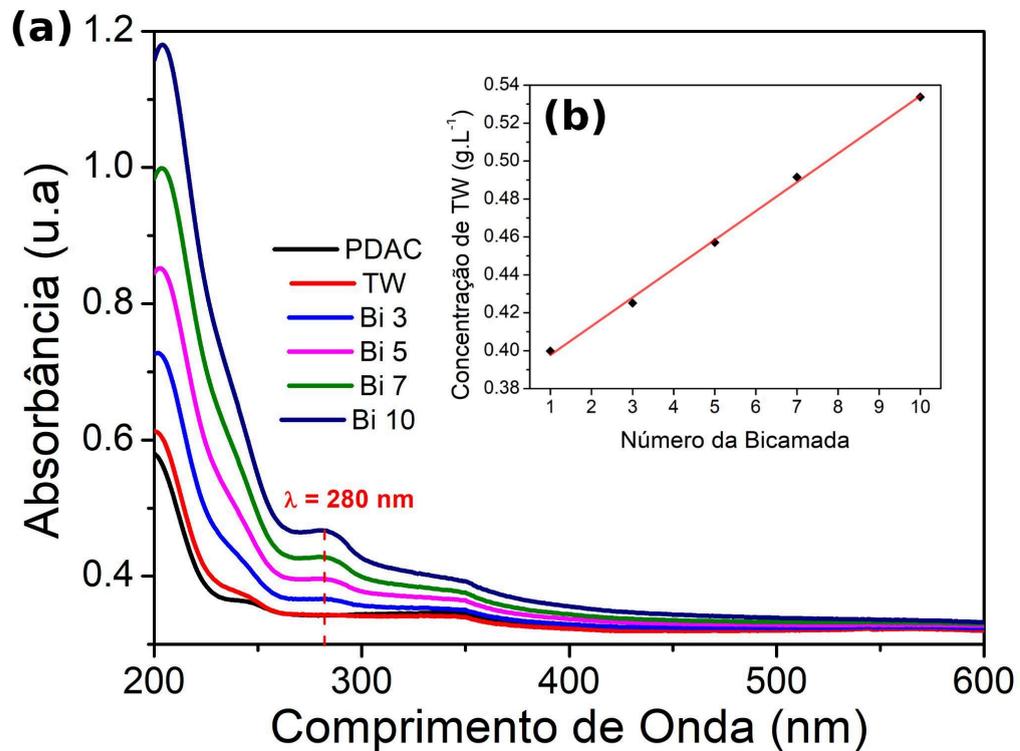


Figura 19. (a) Espectro de acompanhamento da deposição do filme PDAC+TW no UV-vis.
(b) Curva de deposição de TW.

Nota-se que a absorvância registrada em 280 nm, referente ao TW, aumenta linearmente (**equação da reta: $y = 0,3825 + 1,518 \cdot 10^{-2} \cdot x$** com um **$R^2 = 0,997$**) com o número de bicamadas PDAC/TW depositadas, indicando, portanto, que cada bicamada depositada contribui com a mesma quantidade de TW para o filme. Algo a se notar é o deslocamento da banda de absorção do TW se comparado com a caracterização da suspensão e o filme com PVA.

A deposição do filme de PDAC + TA pode ser observada na **Figura 20**.

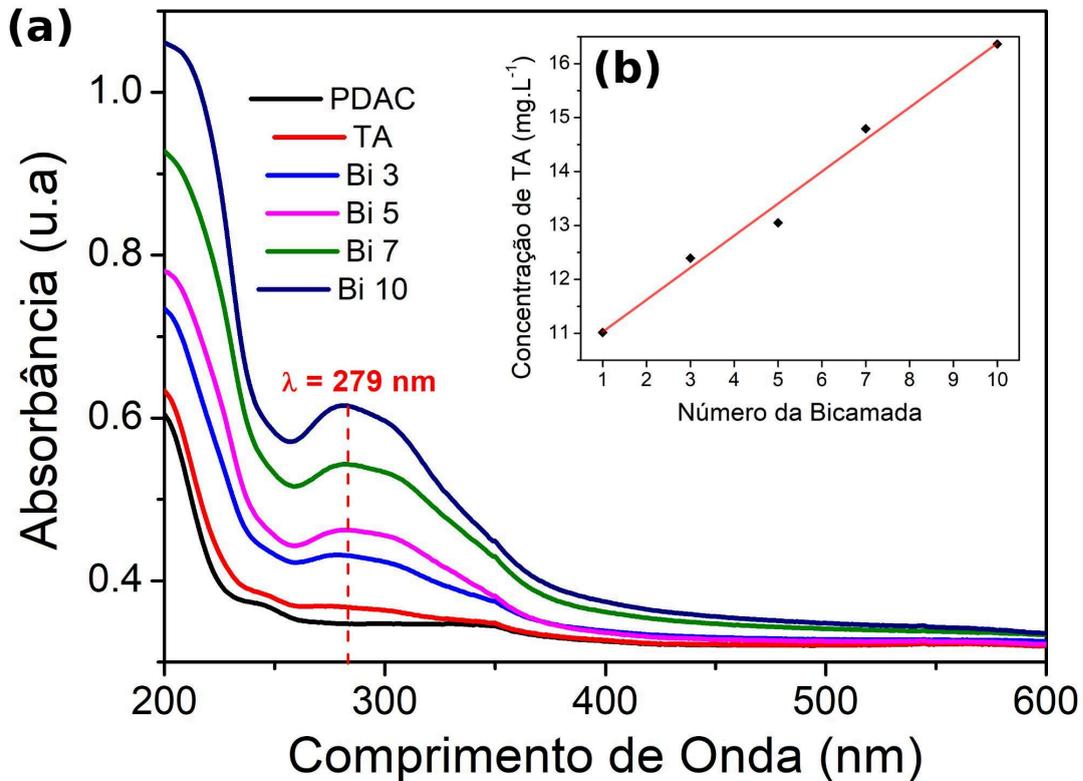


Figura 20. (a) Espectro de acompanhamento da deposição do filme PDAC + TA no UV-vis. (b) Curva de deposição de TA.

Aqui, em 279 nm temos o mesmo comportamento de aumento linear (equação da reta: $y = 0,01043 + 5,94 \cdot 10^{-4} \cdot x$ com um $R^2 = 0,984$) das concentrações de TA, indicando que cada bicamada depositada contribui com a mesma quantidade de TA para o filme. Algo a se notar é a diferença na escala. Nos filmes de PVA + TW e PDAC + TW, temos concentrações muito maiores. O motivo do filme com TA ter valores de absorvância similares aos outros e ainda sim estar depositado em uma concentração tão pequena é o seu coeficiente de absorvância molar, que já foi estimado ser 4,97 vezes maior que o do TW.

Utilizando os valores dos coeficientes angulares das retas das curvas de deposição, pode-se fazer um ajuste com as unidades e obter o valor da deposição em mg.cm^{-2} . Com isso, têm-se os valores $7,87 \cdot 10^6 \text{ mg.cm}^{-2}$ para o filme PVA + TW, $6,58 \cdot 10^5 \text{ mg.cm}^{-2}$ para o filme PDAC + TW e $1,68 \cdot 10^7$ para o filme PDAC + TA.

Para as análises de AFM, foram obtidas três imagens para cada um dos três filmes (PVA + TW, PDAC + TW e PDAC + TA). A primeira imagem foi obtida na região onde existe o menisco da deposição. Seu resultado pode ser observado a seguir:

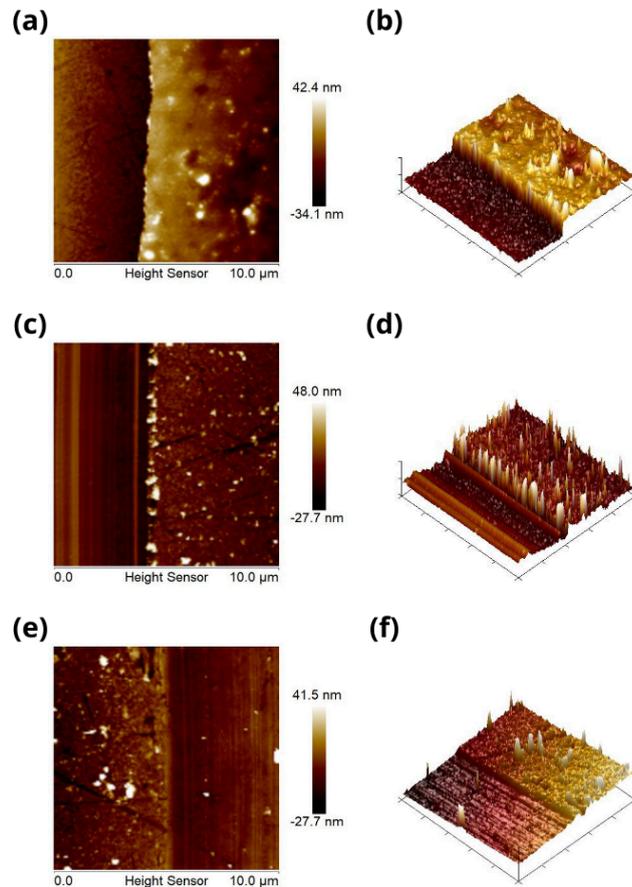


Figura 21. Imagens de topografia obtidas por AFM dos filmes (PVA/TW) (a) e (b), (PDAC/TW) (c) e (d), (PDAC/TA) (e) e (f).

Através dessas imagens mediu-se a espessura dos filmes (correspondente à altura média do degrau), que foi de 39,1 nm no filme de PVA + TW, 15,6 nm em PDAC + TW e por fim 15,9 nm no filme PDAC + TA. Isso mostra que os filmes depositados por interações eletrostáticas foram mais compactos que o filme depositado por interações moleculares secundárias.

Em seguida, foram obtidas duas imagens diretamente sobre o filme depositado, uma a 5 μm de distância e a outra a 1 μm de distância. Os resultados de ambas as imagens podem ser observados a seguir:

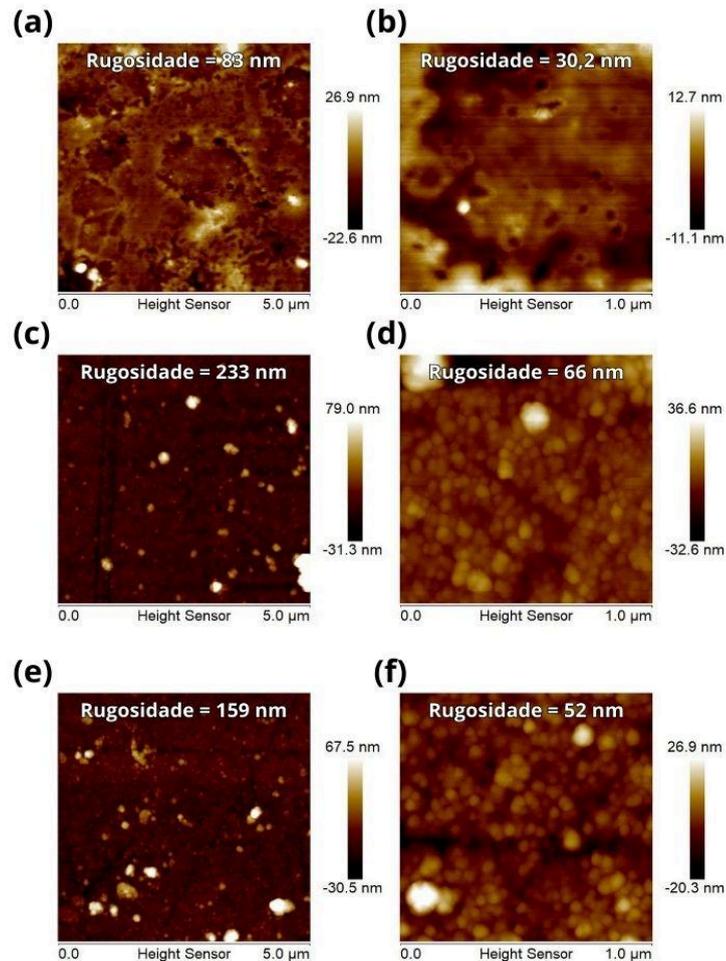


Figura 22. Imagens de topografia obtidas por AFM a 5 μm x 5 μm e 1 μm x 1 μm dos filmes (PVA/TW) (a) e (b), (PDAC/TW) (c) e (d), (PDAC/TA) (e) e (f).

Avaliando a rugosidade nas imagens de 5 μm x 5 μm e 1 μm x 1 μm , têm-se que, em ambas, as rugosidades são crescentes na seguinte ordem: PVA + TW, PDAC + TA e PDAC + TW. Em geral, os valores de rugosidade foram altos, o que reflete a morfologia globular da superfície dos filmes.

5.2. Caracterização eletroquímica

5.2.1. Voltametria cíclica

A caracterização eletroquímica dos filmes em eletrólito Na_2SO_4 por VC em diferentes velocidades de varredura do potencial resultou nas curvas apresentadas na **Figura 23**.

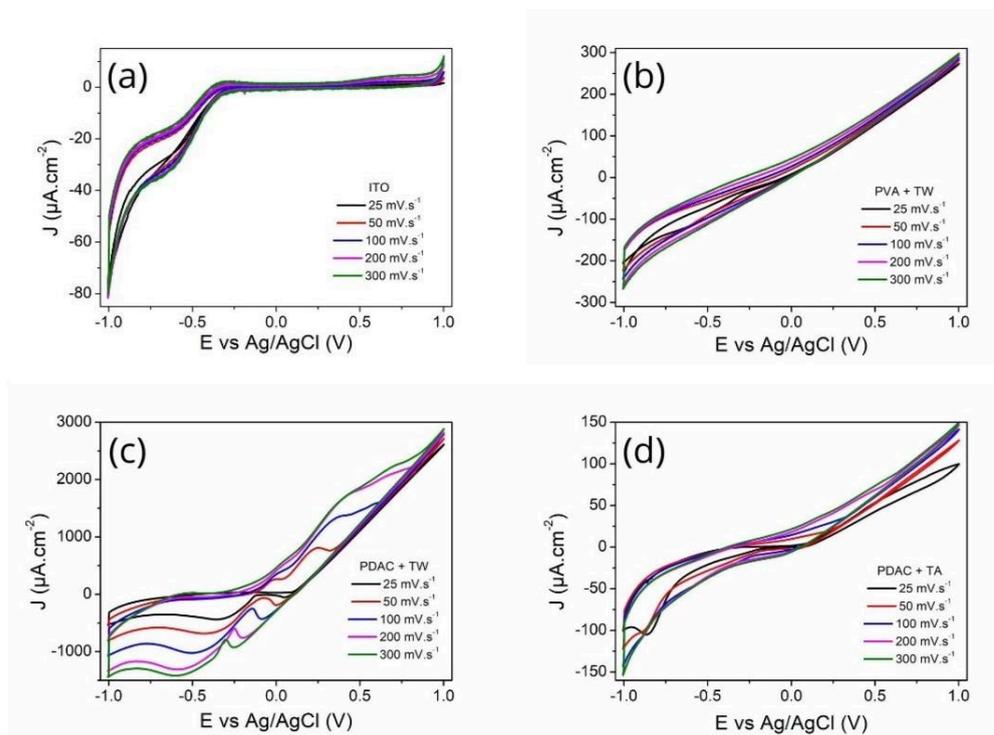


Figura 23. Voltamogramas cíclico em Na_2SO_4 dos filmes (a) ITO, (b) PVA + TW, (c) PDAC + TW, (d) PDAC + TA em diferentes velocidades.

A fim de comparação, escolheu-se a velocidade de 100 mV.s^{-1} e plotou-se os resultados dos voltamogramas de todas as amostras + ITO (branco) em um único gráfico presente na **Figura 24**.

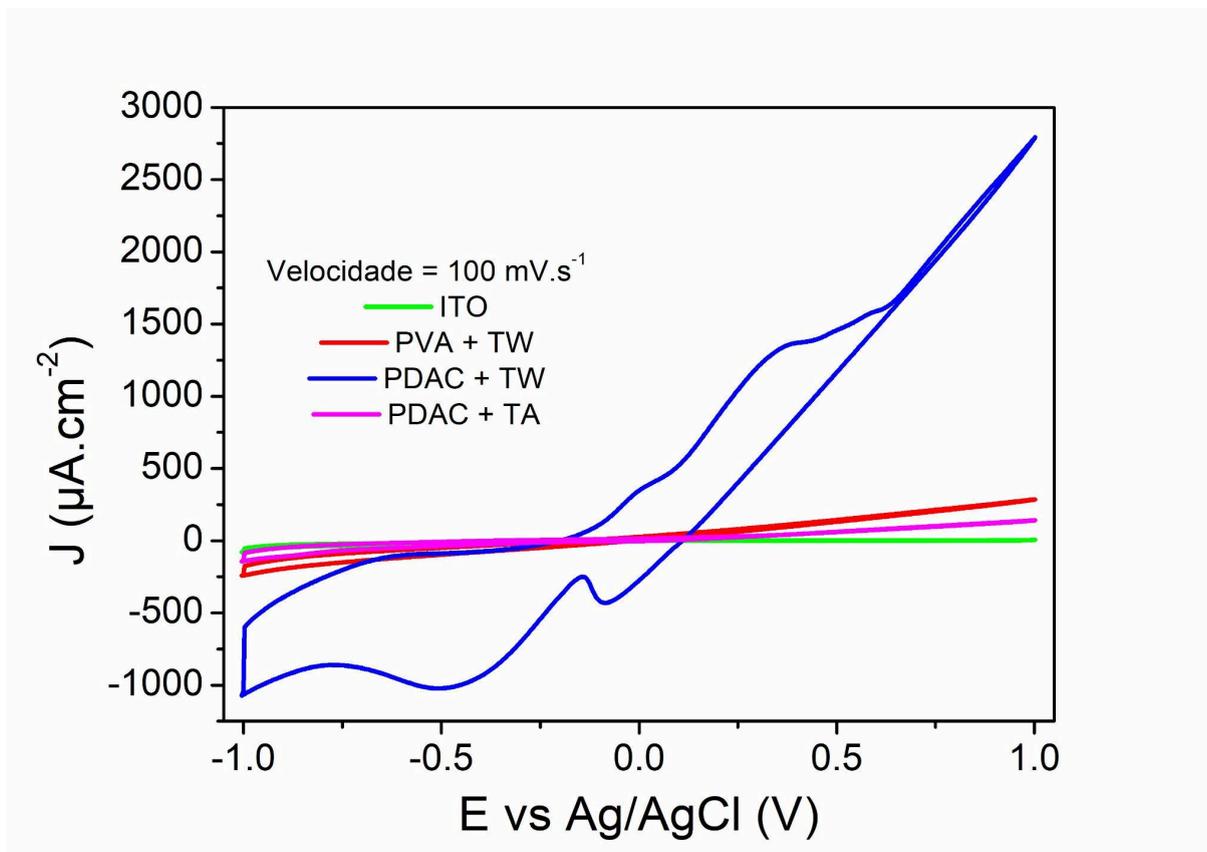


Figura 24. Voltamograma cíclico em Na₂SO₄ comparativo entre filmes a 100 mV.s⁻¹.

Na faixa de potencial investigada, não se observa nenhuma reação eletroquímica nos eletrodos, exceto para a amostra PDAC+TW. Para essa, observa-se um par redox em +0,27 V e - 0,19 V, e mais um pico catódico -0,49 V, este sem apresentar uma oxidação correspondente. O par em +0,27 V, -0,19 V se refere à oxidação do anel fenólico, que se transforma em quinona, e seu retorno à forma fenólica, respectivamente, como descrito na literatura ⁶³. Por ora, não encontramos definição para o segundo pico catódico em -0,49 V.

Com a janela de varredura ajustada para -0,50 V até +1,00 V, iniciou-se a caracterização eletroquímica dos filmes no par redox ferri/ferrocianeto de potássio, cujos resultados são apresentados na **Figura 25**.

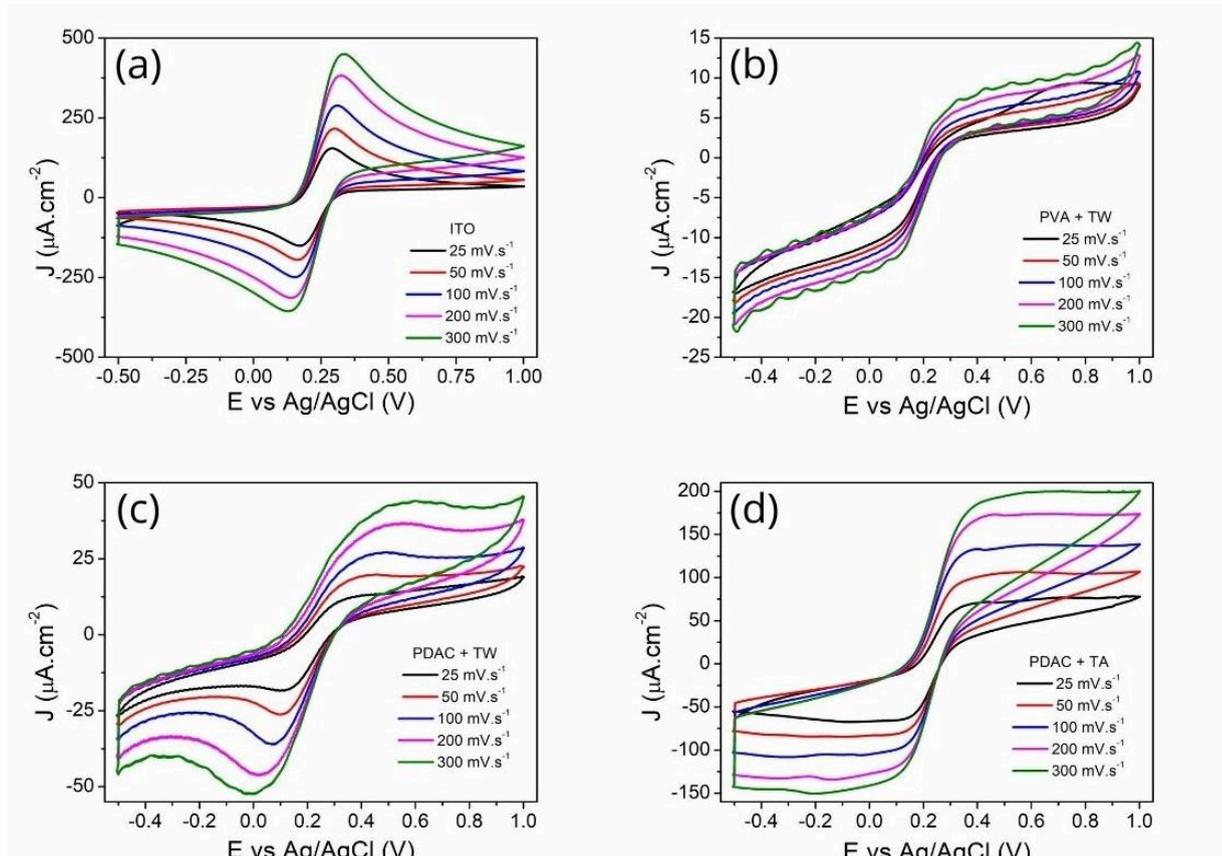


Figura 25. Voltamogramas cíclicos em par redox dos filmes
(a) ITO, (b) PVA + TW, (c) PDAC + TW, (d) PDAC + TA em diferentes velocidades.

A fim de comparação, escolheu-se a velocidade de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e plotou-se os resultados dos voltamogramas de todas as amostras + ITO (branco) em um único gráfico presente na **Figura 26**.

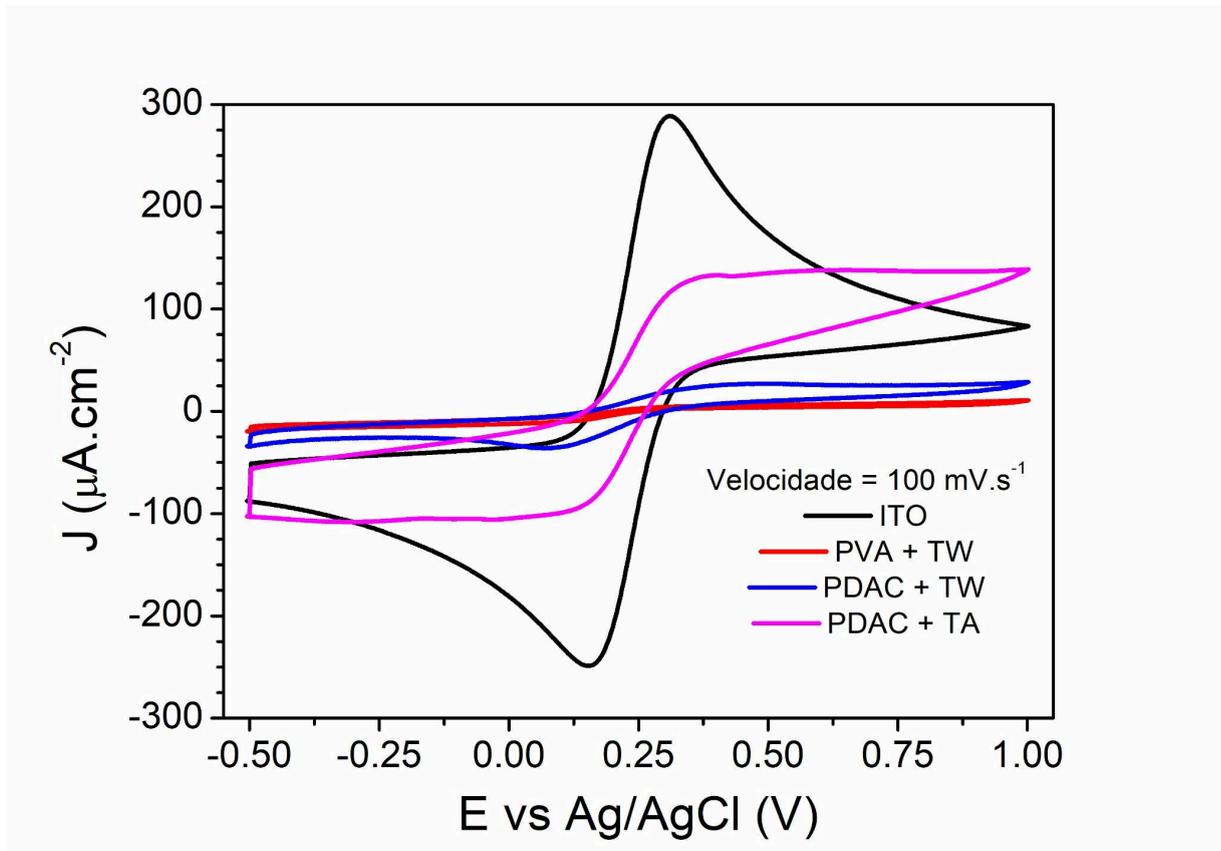


Figura 26. Voltamograma cíclico em par redox comparativo entre filmes a 100 mV.s^{-1} .

Para todos os eletrodos, observa-se um par redox bem definido entre +0,125 V e +0,375 V, que é correspondente à interconversão ferri ↔ ferro. Apesar disso, nota-se que a corrente referente a essa reação é muito maior no eletrodo sem filme do que naqueles modificados com filmes de tanino, além de uma definição pior. Isso sugere que os filmes de tanino são isolantes elétricos, o que piora a cinética de transferência de carga na interface eletrodo-solução. Outro aspecto importante a ser observado é a dependência da diferença de potencial entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) com a velocidade de varredura do potencial. Isso é apresentado na **Figura 27**, onde se percebe que para todos os eletrodos, esse valor aumenta com a velocidade de varredura, mas nos eletrodos com filmes de tanino esse valor é muito maior que aquele apresentado pelo eletrodo de ITO sem modificação. Isso corrobora

a observação inicial de que os filmes de tanino têm um caráter isolante, diminuindo a reversibilidade da reação ferri \leftrightarrow ferro.

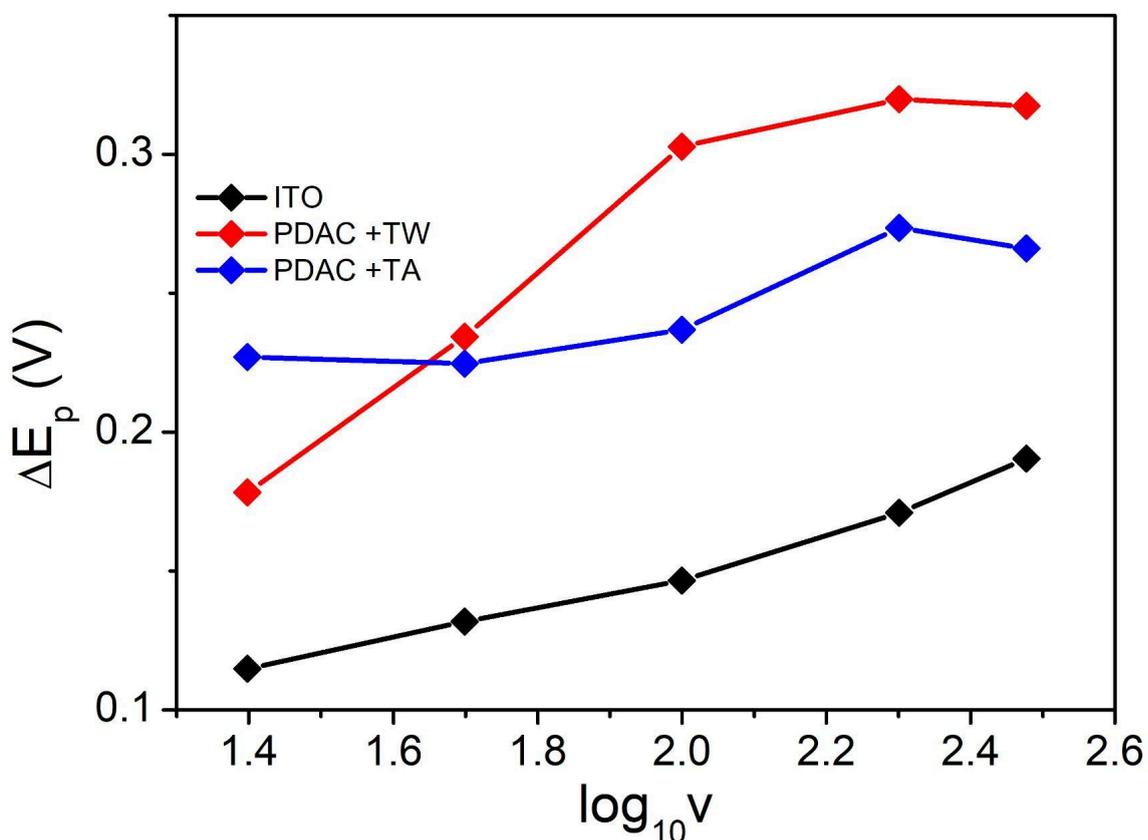


Figura 27. Gráfico de log (velocidade) x ΔE_p .

Analisando a variação das densidades de corrente de pico anódico (J_{pa}) e catódico (J_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ou de seu logaritmo ($\log v$), pode-se inferir se o processo redox é controlado por difusão ou adsorção. Para isso, é necessário avaliar quem possui a maior linearidade em ambos os cenários, sendo um processo de difusão, possuindo maior linearidade no gráfico de raiz da velocidade e de adsorção se for mais linear no gráfico do $\log v$. A **Figura 28** a seguir contém em função da raiz quadrada da velocidade de varredura em **28.a** e da variação de densidade de corrente dos picos pelo logaritmo na base 10 da velocidade de varredura em **28.b**.

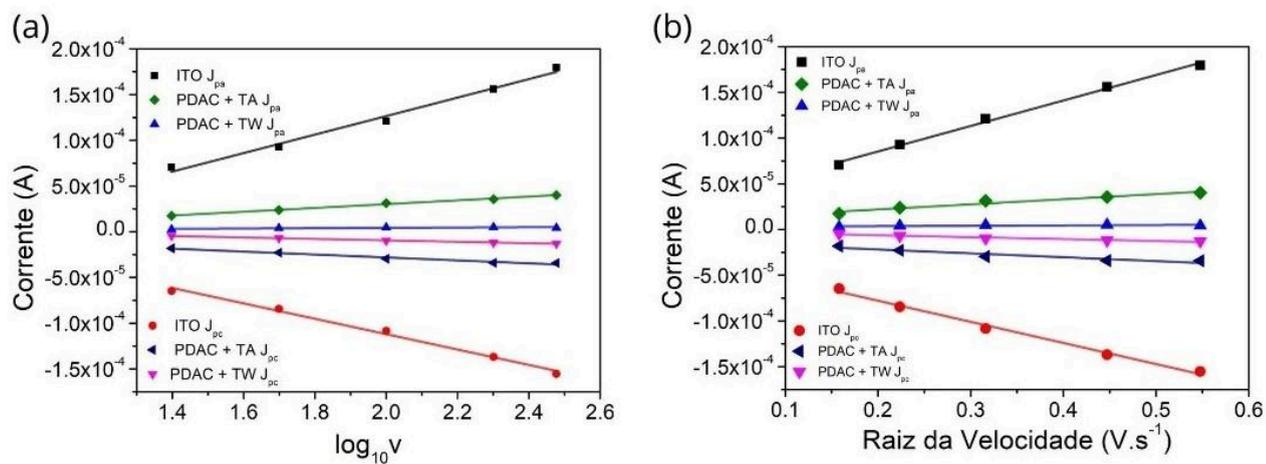


Figura 28. (a) Gráfico de log (velocidade) x corrente anódica e catódica.

(b) Gráfico da raiz da velocidade x corrente anódica e catódica.

Utilizando as curvas de ajuste dos gráficos, pode-se tabelar os diferentes R^2 das retas e fazer um comparativo entre os gráficos, a fim de determinar a natureza que rege o processo redox. Os resultados se encontram na **Tabela 1**.

Tabela 1. Valores de R^2 ajustados e provável mecanismo dos filmes.

| Amostra | $R^2 \log v$ | $R^2 \sqrt{v}$ | Mecanismo provável |
|--------------------|--------------|----------------|--------------------|
| ITO J_{pa} | 0,985 | 0,994 | difusão |
| ITO J_{pc} | 0,990 | 0,990 | difusão |
| PDAC + TW J_{pa} | 0,465 | 0,246 | - |
| PDAC + TW J_{pc} | 0,991 | 0,925 | adsorção |
| PDAC + TA J_{pa} | 0,990 | 0,938 | adsorção |
| PDAC + TA J_{pc} | 0,961 | 0,867 | adsorção |

Com base nesses resultados, pode-se concluir que o processo de oxidação e redução ferri/ferro é controlado por adsorção nos eletrodos modificados com filmes de tanino. Por um lado, essa característica pode ser benéfica para aplicação em sensores, favorecendo a adsorção do analito de interesse.

5.2.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Utilizando como base o resultado dos voltamogramas realizados em eletrólito Na_2SO_4 + Ferri/Ferrocianato, calculou-se a média de potencial entre os picos anódicos e catódicos das amostras PDAC + TW e PDAC + TA e do branco ITO. Os valores foram +0,27 V; +0,24 V e +0,23 V respectivamente. Apesar de ter demonstrado bons resultados no voltamograma cíclico em eletrólito Na_2SO_4 , o filme PVA + TW não apresentou nenhum pico expressivo no par redox, por isso, optou-se por não analisar por EIS. Com os potenciais em mente, plotou-se os espectros de Nyquist de cada uma das amostras, apresentados na **Figura 29**.

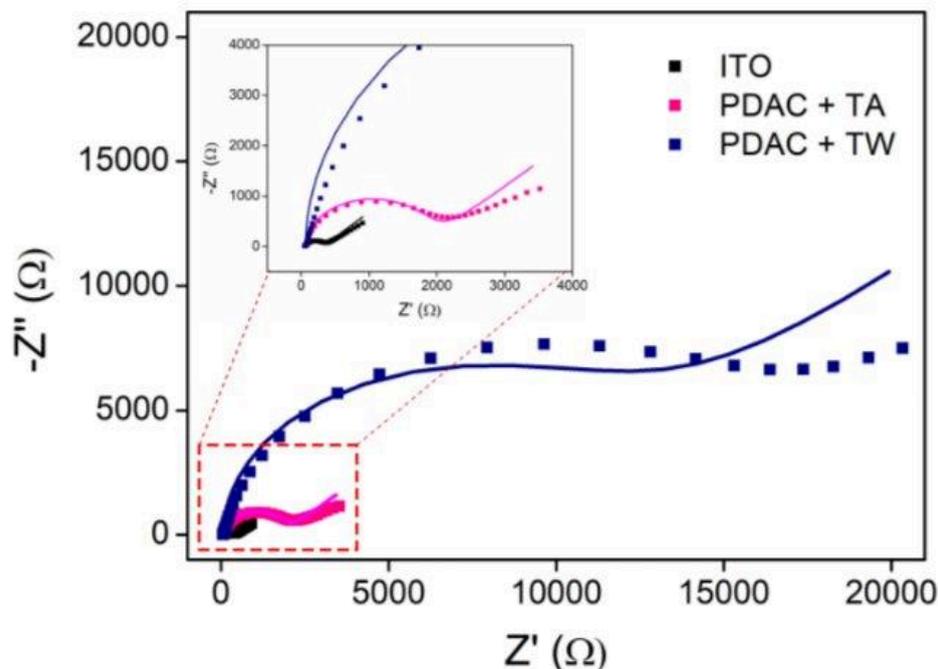


Figura 29. Gráficos de Nyquist para os eletrodos.

Os espectros têm uma aparência similar. São compostos de um semicírculo em alta frequência, referente à transferência de carga, acompanhado de uma linha vertical em baixa frequência, que está deslocada a cerca de 45° dos eixos de impedância, correspondente ao fenômeno de difusão. Os dados foram melhor ajustados com o modelo de circuito equivalente de Randles, apresentado na **Figura 29**. Neste circuito modelo, R_u representa a resistência do eletrólito, R_{CT} é a resistência de transferência de carga, que é proporcional ao diâmetro do semicírculo, C_{dl} é a capacitância de dupla camada e Z_w é a impedância de Warburg (descrita por $Z_w = 1/j\omega Y_0^{0,5}$, $j = \sqrt{-1}$), que modela a difusão das espécies até o eletrodo ⁶⁰. Além disso, temos a presença do χ^2 , que representa a somatória de todos erros de ajuste (em todos os parâmetros).

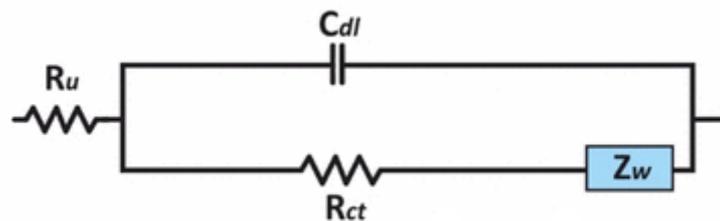


Figura 30. Circuito de Randles. Adaptado de ref. ⁵⁷.

Com base nos ajustes feitos pode-se obter os valores de R_{CT} , C_{dl} , R_u , Z_w e χ^2 . Os valores encontrados se encontram na **Tabela 2**.

Tabela 2. Parâmetros de ajuste para a resposta de impedância dos eletrodos.

| Amostra | R_u (Ω) | R_{CT} ($K\Omega$) | C_{dl} (μF) | Z_w (mho) | χ^2 |
|-----------|--------------------|------------------------|----------------------|-------------|----------|
| ITO | 63,3 | 0,255 | 1,85 | 1,52 | 0,85 |
| PDAC + TW | 65,2 | 11,2 | 4,15 | 0,091 | 1,57 |
| PDAC +TA | 67,9 | 1,79 | 3,03 | 0,564 | 0,96 |

O valor de R_u é similar entre as amostras, o que era esperado, pois para todos os eletrodos, o eletrólito usado foi o mesmo. Analisando os valores de ajuste, fica claro a grande diferença nas magnitudes dos valores de R_{CT} obtidos com os filmes de tanino comparados ao ITO sem filme. Isso confirma que esses filmes são isolantes, o que é aferido pela maior resistência da transferência de carga. Ao analisar a C_{dl} , percebe-se que os filmes de tanino armazenam carga, o que era esperado pelo seu caráter isolante bem como pela maior rugosidade. Já o valor de Z_w deve ser avaliado com mais cuidado, pois o ajuste dos pontos experimentais é pior nessa faixa do espectro quando se concentra nos eletrodos modificados com os filmes. Isso pois, como comentado antes, o mecanismo eletroquímico nesses filmes é dominado pela adsorção. Essa ressalva é corroborada pelo valor de χ^2 , que é maior para os ajustes realizados com os eletrodos com filme de tanino.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizado um estudo inicial sobre suspensões e filmes de tanino e ácido tânico, a fim de caracterizá-las óptica e eletroquimicamente.

A caracterização de ambas as suspensões das espécies de principal foco do estudo foi bastante satisfatória, obtendo-se espectros e curvas de calibração com aparência e valores próximos daqueles descritos na literatura. Esses dados fornecem uma base sólida para futuras investigações e desenvolvimento de pesquisas nessa vertente.

A deposição, bem como a caracterização dos filmes se deu de maneira satisfatória. Apesar de inicialmente ter encontrado certa dificuldade relacionada à deposição do filme de PVA com TA, o PDAC serviu como polímero para ambos os tipos de tanino e demonstrou ter propriedades eletroquímicas ainda melhores que o PVA.

A caracterização da estrutura e morfologia demonstrou que em todos os casos a quantidade de tanino aumenta linearmente com o número de bicamadas, mostrando que o método de deposição permite um controle sobre a quantidade de material adsorvido. Ademais, a espessura dos filmes foi da ordem de dezenas de nanômetros, indicando sua natureza ultrafina. Os filmes depositados por interações eletrostáticas (polication + poliânion) possuem uma espessura menor que o outro filme depositado por interações secundárias (ligações de hidrogênio). Isso, pois a ausência de repulsão eletrostática nos filmes feitos por ligação de hidrogênio permite que as cadeias dos materiais possam assumir uma conformação mais enovelada, que ocupa maior espaço. A rugosidade dos filmes auxiliou a entender a uniformidade de distribuição da matéria, bem como os estudos eletroquímicos, auxiliando no entendimento de suas propriedades como eletrodo.

A caracterização eletroquímica confirma o descrito na literatura, em que filmes de tanino são isolantes. Esse caráter condiz com a literatura, onde esses filmes são usados em revestimentos protetores contra corrosão e uso de liberação controlada. Os filmes demonstraram ter um mecanismo redox do tipo adsorção, que é

favorecido por sua alta rugosidade, baixa impedância de Warburg e alta capacitância de dupla camada.

Em suma, este trabalho alcançou resultados promissores e fomentou uma fundação sólida nos conhecimentos sobre filmes ultrafinos de tanino. Este estudo contribuiu para futuras pesquisas nessas áreas, bem como abriu caminhos para novas aplicações desses materiais, não apenas desvendando os segredos por trás das camadas nanométricas, mas também pavimentando o caminho para inovações que moldarão o cenário tecnológico de maneira significativa.

7. PERSPECTIVAS

O pressuposto trabalho serviu como fundação para estudos futuros sobre filmes ultrafinos de tanino. Com os dados aqui presentes, tem-se a confirmação da possibilidade de depositar o tanino comercial (TW). Também se têm uma boa base para analisar a pureza, caracterizar a espessura de filmes, estudar a cinética e as transições eletrônicas de suspensões e filmes de tanino e ácido tânico.

Com base no estudo realizado, surgem algumas perspectivas futuras que serão abordadas em um possível mestrado, que podem contribuir para o aprofundamento e a expansão do conhecimento nessa área de pesquisa. Dentre essas perspectivas, têm-se:

- **Revisão da Literatura:** Devido à natureza do tanino faz-se necessário um estudo mais aprofundado acerca de suas características e aplicabilidade, incluindo os diferentes tipos de eletrólitos que podem vir a ser usados em um “produto final” do sensor.
- **Estudo da influência do pH:** Sabe-se que o pH é um importante fator ao se tratar das espécies tânicas, então faz-se necessário um estudo mais aprofundado do pH nos filmes. Isso permitirá investigar como a acidez influencia as propriedades ópticas e eletrônicas desses filmes, além de explorar variações na deposição (mudança de espessura, uniformidade das camadas e etc). Além disso, o pH pode ser um fator crucial num estudo futuro sobre a durabilidade e degradação dos filmes.
- **Caracterização das propriedades ópticas:** Medir a fotoluminescência das soluções e filmes de tanino, visando uma compreensão dos processos emissivos, bem como avaliar possível interação com analitos de interesse para construção de sensores luminescentes.

- **Aplicação dos filmes ultrafinos:** A investigação das possíveis aplicações dos filmes ultrafinos de tanino e ácido tânico dar-se-á, inicialmente, pela caracterização do seu comportamento eletroquímico por meio de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica que já foram realizadas. Com os resultados obtidos, deve-se avaliar a capacidade dos eletrodos modificados com filmes de taninos em detectar analitos de interesse ambiental, como poluentes emergentes e pesticidas.

8. REFERÊNCIAS

- [1] BRAVO, Laura. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition reviews*, v. 56, n. 11, p. 317-333, **1998**.
- [2] BELŠČAK-CVITANOVIĆ, Ana et al. Overview of polyphenols and their properties. In: *Polyphenols: Properties, recovery, and applications*. Woodhead Publishing, **2018**. p. 3-44.
- [3] Quideau S, Deffieux D, Douat-Casassus C, Pouysegu L. Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis. *Angew Chem Int Ed* **2011**;50: 586–621.
- [4] NACZK, M.; SHAHIDI, F. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 41, n. 5, p. 1523–1542, **2006**.
- [5] RICCI, Arianna et al. Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins. *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 50, n. 5, p. 407-442, **2015**.
- [6] Chaplin AJ. Tannic acid in histology: an historical perspective. *Stain Technol* 1985; 60:219–31.
- [7] COVINGTON, A. D. Modern tannin chemistry. *Chemical Society Reviews*, p. 111–126, 1997.
- [8] HASLAM, E. Chemistry of vegetable tannins. London: Academic Press INC., 1966.
- [9] MONTEIRO, J. M. et al. Taninos: Uma abordagem da química à ecologia. *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 892–896, **2005**.
- [10] CARVALHO, E. B. DE. Estudos da interação entre proteínas e taninos: Influência da presença de polissacarídeos. Universidade do Porto, **2007**.

- [11] SIEBERT, K. J.; TROUKHANOVA, N. V.; LYNN, P. Y. Nature of Polyphenol–Protein Interactions. *J. Agric. Food Chem.*, v. 44, n. 1, p. 80–85, **1996**.
- [12] Wentao Yan, Mengqi Shi, Chenxi Dong, Lifen Liu, Congjie Gao, Applications of tannic acid in membrane technologies: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 284, 2020, 102267, ISSN 0001-8686
- [13] MORI, Takashi et al. Tannic acid is a natural β -secretase inhibitor that prevents cognitive impairment and mitigates Alzheimer-like pathology in transgenic mice. *Journal of Biological chemistry*, v. 287, n. 9, p. 6912-6927, **2012**.
- [14] GUO, Junling et al. Engineering multifunctional capsules through the assembly of metal–phenolic networks. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, n. 22, p. 5546-5551, **2014**.
- [15] DEMARQUE, Daniel P. et al. The role of tannins as antiulcer agents: a fluorescence-imaging based study. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 28, p. 425-432, **2018**.
- [16] SON, Ho Yeon et al. Tannin–titanium oxide multilayer as a photochemically suppressed ultraviolet filter. *ACS applied materials & interfaces*, v. 10, n. 32, p. 27344-27354, **2018**.
- [17] LI, Yan et al. Preparing Colour-Tunable Tannic Acid-Based Carbon Dots by Changing the pH Value of the Reaction System. *Nanomaterials*, v. 12, n. 17, p. 3062, **2022**.
- [18] A.J. Bard, M. Stratmann, I. Rubinstein, M. Fujihira, J.F. Rusling (Editors), *Encyclopedia of Electrochemistry, Modified Electrodes*, Vol. 10, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2007**.
- [19] PANDEY, Kanti Bhooshan et al. Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. *Oxidative medicine and cellular longevity*, v. 2, p. 270-278, **2009**.

- [20] IBRAHIM, M. N. M.; CHUAH, S. B.; CHENG, P. Y. Tin-tannin-lignosulfonate complex: an improved lignosulfonate-based drilling fluid thinner. *Jurnal Teknologi*, v. 38, p. 25–32, **2003**.
- [21] BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. *Desalination*, v. 249, p. 353–358, **2009**
- [22] BAILEY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, v. 33, n. 11, p. 2469–2479, **1999**.
- [23] Making a business with tannin extraction: The value of an agroforestry by-product in the Philippines, *Knowledge for Development*, 26 de agosto de **2020**.
Disponível em:
<https://k4d.ch/making-a-business-with-tannin-extraction-the-value-of-an-agroforestry-by-product-in-the-philippines/>
- [24] DOS SANTOS GRASEL, Fábio; FERRÃO, Marco Flôres; WOLF, Carlos Rodolfo. Ultraviolet spectroscopy and chemometrics for the identification of vegetable tannins. *Industrial Crops and Products*, v. 91, p. 279-285, **2016**.
- [25] Belgacem MN, Gandini A. Monomers, polymers and composites from renewable resources. *Elsevier Sci* **2008**:179–99.
- [26] SRIVASTAVA, N.; MEERA, B. Stabilization of collagen by its interaction with tannin extracted from *Punica Granatum*. *International Journal of Egeineering Research & Technology*, v. 3, n. 7, p. 481, **2014**.
- [27] Rouchon V, Bernard S. Mapping iron gall ink penetration within paper fibres using scanning transmission X-ray microscopy. *J Anal At Spectrom* **2015**;30:635–41
- [28] BARD, Allen J. et al. Fundamentals and applications. **Electrochemical methods**, v. 2, n. 482, p. 580-632, **2001**.
- [29]. Charra, F.; Gota-Goldmann, S.; Warlimont, H. Nanostructured materials. In *Springer Handbook of Materials Data*; Warlimont, H., Martienssen, W., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, **2018**; pp. 1037–1076

- [30] Ariga, K.; Yamauchi, Y.; Rydzek, G.; Ji, Q.; Yonamine, Y.; Wu, K. C.-W.; Hill, J. P. Layer-by-Layer Nanoarchitectonics: Invention, Innovation, and Evolution. *Chem. Lett.* **2014**, 43 (1), 36–68.
- [31] WALCARIUS, Alain; KUHN, Alexander. Ordered porous thin films in electrochemical analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 27, n. 7, p. 593-603, **2008**.
- [32] GREENE, Joseph E. Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from~ 3000 BC to the early 1900s AD. *Applied Physics Reviews*, v. 1, n. 4, **2014**.
- [33] Daniel, M.; Astruc, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology. *Chem. Rev*, p. 104-293, **2004**;
- [34] SULKA, Grzegorz Dariusz. Electrochemistry of Thin Films and Nanostructured Materials. *Molecules*, v. 28, n. 10, p. 4040, **2023**.
- [35] GLEITER, H. Materials with ultra-fine grain sizes. In: 2nd Riso Int. Symp/Metall. and Mat. Sci. Riso National Laboratory, **1981**. p. 15-21.
- [36] STRICKLAND, William P. Optical thin-film technology: past, present, future. In: *Optical Thin Films III: New Developments*. SPIE, **1990**. p. 2-7.
- [37] KREYLING, Wolfgang G.; SEMMLER-BEHNKE, Manuela; CHAUDHRY, Qasim. A complementary definition of nanomaterial. *Nano today*, v. 5, n. 3, p. 165-168, **2010**.
- [38] SULKA, Grzegorz Dariusz. Electrochemistry of Thin Films and Nanostructured Materials. *Molecules*, v. 28, n. 10, p. 4040, **2023**.
- [39] Paterno, L. G.; Soler, M. A. G. Layer-by-Layer Enabled Nanomaterials for Chemical Sensing and Energy Conversion. *Jom* **2013**, 65 (6), 709–719.
- [40] Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **1997**, 277 (5330), 1232–1237.

- [41] Decher, G.; Hong, J. D. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process, 1 Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles and Polyelectrolytes on Charged Surfaces. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chem. Chem. Phys.* **1991**, 95 (11), 1430–1434.
- [42] SHUTAVA, Tatsiana et al. pH responsive decomposable layer-by-layer nanofilms and capsules on the basis of tannic acid. *Macromolecules*, v. 38, n. 7, p. 2850-2858, **2005**.
- [43] TAKEMOTO, Yukie; AJIRO, Hiroharu; AKASHI, Mitsuru. Hydrogen-bonded multilayer films based on poly (N-vinylamide) derivatives and tannic acid. *Langmuir*, v. 31, n. 24, p. 6863-6869, 2015.
- [44] KUMAGAI, Seiji; TASHIMA, Daisuke. Electrochemical performance of activated carbons prepared from rice husk in different types of non-aqueous electrolytes. *Biomass and Bioenergy*, v. 83, p. 216-223, **2015**.
- [45] CASTRO-GUTIÉRREZ, Jimena et al. Model carbon materials derived from tannin to assess the importance of pore connectivity in supercapacitors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 151, p. 111600, **2021**.
- [46] CASTRO-GUTIÉRREZ, Jimena et al. Model carbon materials derived from tannin to assess the importance of pore connectivity in supercapacitors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 151, p. 111600, **2021**.
- [47] ZHANG, Peng-Fang et al. Tannin acid induced anticorrosive film toward stable Zn-ion batteries. *Nano Energy*, v. 102, p. 107721, **2022**.
- [48] LIU, Songliang et al. Au nanowire modified with tannic acid for enhanced electrochemical synthesis of ammonia. *Materials Today Energy*, v. 21, p. 100828, **2021**.
- [49] SON, Ho Yeon et al. Tannin–titanium oxide multilayer as a photochemically suppressed ultraviolet filter. *ACS applied materials & interfaces*, v. 10, n. 32, p. 27344-27354, **2018**.
- [50] PÉREZ-MANRÍQUEZ, Liliana; NEELAKANDA, Pradeep; PEINEMANN, Klaus-Viktor. Tannin-based thin-film composite membranes for solvent nanofiltration. *Journal of membrane science*, v. 541, p. 137-142, **2017**.

- [51] A HMAD, Tufail et al. Reviewing the tannic acid mediated synthesis of metal nanoparticles. *Journal of Nanotechnology*, v. 2014, **2014**.
- [52] AKKAYA, Bilge; ÇAKIROĞLU, Bekir; ÖZACAR, Mahmut. Tannic acid-reduced graphene oxide deposited with Pt nanoparticles for switchable bioelectronics and biosensors based on direct electrochemistry. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 6, n. 3, p. 3805-3814, **2018**.
- [53] ORLOWSKI, Piotr et al. Tannic acid-modified silver and gold nanoparticles as novel stimulators of dendritic cells activation. *Frontiers in immunology*, v. 9, p. 1115, **2018**.
- [54] KALYUZHNY, Gregory et al. UV/Vis spectroscopy of metalloporphyrin and metallophthalocyanine monolayers self-assembled on ultrathin gold films. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 34, p. 8238-8244, **2000**.
- [55] LOBO, R. F. M. et al. In situ thickness measurements of ultra-thin multilayer polymer films by atomic force microscopy. *Nanotechnology*, v. 10, n. 4, p. 389, 1999.
- [56] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*, *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, 2, 197–206
- [57] LAZANAS, Alexandros Ch; PRODROMIDIS, Mamas I. Electrochemical Impedance Spectroscopy – A Tutorial. *ACS Measurement Science Au*, **2023**.
- [58] LIU, Liang et al. Important implications of the electrochemical reduction of ITO. *Electrochimica Acta*, v. 176, p. 1374-1381, **2015**.
- [59] MORIGUCHI, Isamu; FENDLER, Janos H. Characterization and electrochromic properties of ultrathin films self-assembled from poly (diallyldimethylammonium) chloride and sodium decatungstate. *Chemistry of materials*, v. 10, n. 8, p. 2205-2211, **1998**.
- [60] FONSECA, I.; PROENÇA, L.; CAPELO, Sofia. A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caraterização de processos de corrosão. *Corrosão e Protecção de Materiais*, v. 34, p. 12-21, **2015**.
- [61] SLUYTERS, Johannes Hendricus. On the impedance of galvanic cells: I. Theory. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas*, v. 79, n. 10, p. 1092-1100, **1960**.

[62] MÖSSINGER, Juliane C.; SHALLCROSS, Dudley E.; COX, R. Anthony. UV–VIS absorption cross-sections and atmospheric lifetimes of CH₂Br₂, CH₂I₂ and CH₂BrI. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 94, n. 10, p. 1391-1396, **1998**.

[63] YAKOVLEVA, K. E. et al. Characterization of plant phenolic compounds by cyclic voltammetry. *Applied Biochemistry and Microbiology*, v. 43, p. 661-668, **2007**.