



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ**  
**PRÓ- REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**CAMPUS MINISTRO REIS VELLOSO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA**

**MONIALINE SOUSA DE OLIVEIRA**

**FILMES *LAYER-BY-LAYER* À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE E  
FTALOCIANINA DE NÍQUEL: UMA PROPOSTA PARA SENSORES  
ELETROQUÍMICOS DE SEROTONINA**

**PARNAÍBA**

**2017**

**MONIALINE SOUSA DE OLIVEIRA**

**FILMES *LAYER-BY-LAYER* À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE E  
FTALOCIANINA DE NÍQUEL: UMA PROPOSTA PARA SENSORES  
ELETROQUÍMICOS DE SEROTONINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Linha de Pesquisa: Nanotecnologia

Orientadora: Dra. Carla Eiras

PARNAÍBA

2017

FICHA CATALOGRÁFICA  
Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Setorial Prof. Cândido Athayde – Campus Parnaíba  
Serviço de Processamento Técnico

O482f Oliveira, Monialine Sousa de.  
Filmes *layer-by-layer* à base de nanopartículas de cobre e ftalocianina de níquel: uma proposta para sensores eletroquímicos de serotonina [manuscrito] / Monialine Sousa de Oliveira. – 2017.  
78 f. : il. color.

Impresso por computador (printout).  
Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal do Piauí, 2017.  
Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Eiras.  
Linha de Pesquisa: Nanotecnologia.

1. Biotecnologia. 2. Filme Fino. 3. NiTsPc. 4. CuNPs. 5. Sensor Eletroquímico. 6. Serotonina. I. Título.

CDD: 660.6

MONIALINE SOUSA DE OLIVEIRA

**FILMES *LAYER-BY-LAYER* À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE E  
FTALOCIANINA DE NÍQUEL: UMA PROPOSTA PARA SENSORES  
ELETROQUÍMICOS DE SEROTONINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Aprovado em: 20/04/2017

BANCA EXAMINADORA



---

Profa. Dra. Carla Eiras  
Universidade Federal do Piauí (Orientadora)



---

Dr. Patrick Veras Quelemes  
Universidade Federal do Piauí (membro externo)



---

Profa. Dra. Janiciara Botelho Silva  
Instituto Federal do Piauí (membro externo)

## AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, pela força e coragem durante toda essa caminhada e por estar alcançando mais um objetivo em minha vida.

A professora Dra. Carla Eiras pelo apoio, compreensão e orientação nestes 2 anos de Mestrado, tornando possível a conclusão desta dissertação.

Ao amigo Emanuel Airton, por todo o apoio durante esses anos de Mestrado, pelo suporte nos momentos difíceis e por todos os ensinamentos para a realização deste trabalho.

Ao Núcleo de Pesquisa em Biodiversidade e Biotecnologia (BIOTEC) da Universidade Federal do Piauí (UFPI), *Campus* Ministro Reis Velloso, pelo suporte técnico e a todos os colegas de laboratório que me ajudaram neste grande desafio.

As minhas amigas, Natália Dionísio e Maria de Fátima, pela colaboração, amizade, compreensão e por todas as alegrias que vocês me proporcionaram nessa jornada de pós graduação, que vocês sabem que não foi fácil.

Ao meu esposo Diego, pessoa com quem amo partilhar a vida. Com você tenho me sentido mais viva de verdade. Obrigada pelo carinho, paciência e por sua capacidade de me trazer paz na correria de cada semestre.

A minha irmã Agline, e a toda minha família, que torceram pelo meu sucesso, e que com muito carinho não mediram esforços para que eu chegasse até essa etapa em minha vida.

Muito obrigada.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

**Figura 1:** Representação esquemática da produção de um filme *Layer-by-Layer* contendo uma bicamada.

**Figura 2:** Estrutura química do ácido poli(vinil sulfônico) (PVS).

**Figura 3:** Estrutura química da ftalocianina tetrasulfonada de níquel.

**Figura 4:** Estrutura química da poli(alilamina hidrocloreada) (PAH).

**Figura 5:** Foto da célula eletroquímica empregada no desenvolvimento desta dissertação.

**Figura 6:** Sinal de excitação da Voltametria Cíclica.

### CAPÍTULO 2

**Figura 01:** Estrutura química da ftalocianina tetrasulfonada de níquel.

**Figura 02:** Evolução anual do número de artigos publicados nas bases *Web of Science* e *Scopus* para a combinação “*Thin film AND NiTsPc*”.

**Figura 03:** Evolução anual do número de artigos publicados por área de conhecimento nas bases *Web of Science* e *Scopus* para a combinação “*Thin film AND NiTsPc*”.

### CAPÍTULO 3

**Figura 01:** Esquema ilustrativo para o método de deposição do eletrodo de ITO modificado com filme quadricamada de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs.

**Figura 02:** Espectro de absorção na região UV-Vis das CuNPs. Para fins comparativos também é mostrado o espectro do estabilizante (PVS) empregado na síntese das nanoestruturas (linha preta).

**Figura 03:** Estudo do substrato ITO não modificado e modificado com filmes monocamadas ( $n=5$ ) de NiTsPc e CuNPs. Voltamogramas obtidos em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> a 50 mVs<sup>-1</sup>.

**Figura 04:** Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo do efeito da presença das CuNPs, na estrutura do filme quadricamada, quanto aos valores de densidade de corrente observados. Para efeito de comparação também é mostrado o perfil eletroquímico do filme bicamada de PAH/NiTsPc. Todas as medidas foram realizadas em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> a 50 mVs<sup>-1</sup>.

**Figura 05:** Investigação da influência de adsorção dos materiais de interesse na estrutura do filme quadricamada. Os voltamogramas foram obtidos para filmes contendo 5 quadricamadas de PAH/CuNPs/PAH/NiTsPc ou PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs. Todas as medidas foram realizadas em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> a 50 mVs<sup>-1</sup>.

**Figura 06:** Voltamogramas cíclicos obtidos para filmes contendo 5 quadricamadas de ITO/PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs em diferentes eletrólitos: PBS (pH 1,5), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1,0), HCl (pH 1,0) e Tampão Britton-Robinson (pH 2,2).

**Figura 07:** Comportamento eletroquímico do filme de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs contendo diferentes números de quadricamadas. O *Inset* mostra maiores detalhes sobre a resposta do filme de 1 quadricamada. Voltamogramas obtidos em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pH 2,2) a 50 mVs<sup>-1</sup>.

**Figura 08:** Estudo da estabilidade eletroquímica de um filme 5 quadricamadas de ITO/PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs. Voltamogramas obtidos em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pH 2,2) a 50 mVs<sup>-1</sup>.

**Figura 09:** A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs contendo 5 quadricamadas sob diferentes velocidades de varredura e B) correlação linear observada para os valores de corrente em função das velocidades estudadas. Voltamogramas obtidos em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pH 2,2).

**Figura 10:** Espectros na região do UV-Vis obtidos a cada quadricamada depositada (n) de 1 a 10 sobre lâmina de vidro durante o crescimento do filme fino de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs. O *inset* mostra o espectro da solução de NiTsPc utilizada no preparo dos filmes.

**Figura 11:** Relação linear entre a absorbância e o número de quadricamadas do filme de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs (dados extraídos da Fig. 10). Duas concentrações para a solução de NiTsPc foram testadas.

**Figura 12:** Testes de detecção da serotonina utilizando um filme contendo 5 quadricamadas de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs. Voltamogramas obtidos em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pH 2,2) na presença de 20 µmol.L<sup>-1</sup> de Serotonina e/ou 20 µmol.L<sup>-1</sup> de Ácido Ascórbico (AA), a 50 mVs<sup>-1</sup>.

**Figura 13:** Voltamogramas cíclicos mostrando a influência de diferentes compostos na resposta eletroquímica do filme de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs: **A) ácido ascórbico, B) peróxido de hidrogênio, C) cisteína, D) sulfametoxazol, E) ácido aspártico.** Voltamogramas obtidos em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pH 2,2) a 50 mVs<sup>-1</sup>.

**Figura 14:** Teste de reutilização do eletrodo para análise de serotonina. Voltamogramas obtidos em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pH 2,2) a 50 mVs<sup>-1</sup>.

## RESUMO

Materiais semicondutores tais, como ftalocianinas e nanopartículas metálicas tem sido incorporadas na estrutura de filmes finos como alternativa para melhoria de seu desempenho frente a seletividade e sensibilidade destes dispositivos. Neste sentido, este estudo teve como objetivo o desenvolvimento de filmes finos produzidos a partir de nanopartículas de cobre (CuNPs) intercaladas em conjunto com ftalocianinas de níquel (NiTsPcs) pela técnica *Layer-by-Layer* de automontagem. No Capítulo 1 desta dissertação, será apresentada uma revisão da literatura abordando as características dos materiais utilizados no preparo dos filmes, bem como a fundamentação teórica sobre as técnicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. Já no capítulo 2, será apresentado um estudo prospectivo, a partir da busca por artigos e patentes depositadas no período de 2007 a 2017 abordando as palavras-chave relacionadas ao trabalho realizado. No Capítulo 3, serão apresentados os resultados experimentais, desde a síntese e a caracterização das CuNPs ao seu emprego na formação dos filmes quadricamadas em duas arquiteturas distintas: PAH/CuNPs/PAH/NiTsPc e PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs. Os filmes foram caracterizados pela técnica eletroquímica de Voltametria Cíclica em tampão Britton-Robinson (BR), no intervalo de potencial entre -0,3 a 1,0 V (*vs* ECS) e também por espectroscopia na região do UV-Vis. O filme PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs, contendo 5 quadricamadas, mostrou os melhores resultados de eletroatividade, reversibilidade e estabilidade eletroquímicas quando comparado ao filme PAH/CuNPs/PAH/NiTsPc. A cinética de crescimento do filme PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs foi monitorada por espectroscopia na região do UV-Vis mostrando comportamento característico de sistemas autorregulados. Em uma etapa posterior, o filme PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs aqui desenvolvido foi submetido a um teste de detecção do neurotransmissor Serotonina a  $20 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Os resultados obtidos mostraram um aumento de 400% nos valores de densidade de corrente para o filme na presença do neurotransmissor ( $31,7 \mu\text{A}$ ) quando comparado ao valor obtido na ausência do mesmo ( $7,7 \mu\text{A}$ ). Além disso, o valor de corrente manteve-se elevado ( $32,4 \mu\text{A}$ ) também para a condição em que a serotonina foi adicionada ao meio conjuntamente com um de seus interferentes, o ácido ascórbico. Outro aspecto importante a ser ressaltado, é que o filme proposto possui capacidade de ser reutilizado em análises sucessivas na detecção de serotonina.

**Palavras-chave:** filme fino, NiTsPc, CuNPs, sensor eletroquímico, serotonina.



## ABSTRACT

Semiconductive materials such as phthalocyanines and metal nanoparticles have been incorporated into the thin film structure as an alternative to improve their performance against the selectivity and sensitivity of these devices. In this sense, this study aimed to develop thin films produced from copper nanoparticles (CuNPs) interspersed with nickel phthalocyanines (NiTsPcs) by the self-assembling Layer-by-Layer technique. In Chapter 1, of this dissertation, a review of the literature will be presented, discussing the characteristics of the materials used in the preparation of the films, as well as the theoretical basis on the techniques used in the development of this work. In chapter 2 will be presented a prospective study, from the search for articles and patents deposited in the period between 2007 and 2017 using keywords related to experimental work. In Chapter 3, experimental results will be presented from the synthesis and characterization of CuNPs to their use in the formation of quadrilateral films in two different architectures: PAH/CuNPs/PAH/NiTsPc and PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs. The films were characterized by the electrochemical technique of Cyclic Voltammetry in Britton-Robinson (BR) buffer, in the potential range between -0.3 to 1.0 V (vs SCE) and by spectroscopy in the UV-Vis region. The PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs film containing 5 quadrilayers showed the best results about reversibility and electrochemical stability when compared to PAH/CuNPs/PAH/NiTsPc film. The growth kinetics of PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs film was monitored by UV-Vis spectroscopy and showing characteristic behavior of self-regulating systems. At a subsequent step, the PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs film developed was subjected to a detection test of  $20 \mu\text{mol.L}^{-1}$  of Serotonin neurotransmitter. The results showed an increase of 400% in the current density values for the film in the presence of the neurotransmitter ( $31.7 \mu\text{A}$ ) when compared to the value obtained in the absence of the same ( $7.7 \mu\text{A}$ ). In addition, the current value remained high ( $32.4 \mu\text{A}$ ) also for a condition where a serotonin was added to electrolyte together with one of its interfering, the ascorbic acid. Another important aspect to be Highlighted is that the proposed film has the capacity to be reused in successive analyzes in the detection of serotonin.

**Key words:** thin film, NiTsPc, CuNPs, electrochemical sensor, serotonin.

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>10</b>
OBJETIVOS .....	12
<i>Objetivo geral</i> .....	12
<i>Objetivos específicos</i> .....	12
<b>1. CAPÍTULO 01 - REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>13</b>
1.1. NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA DE FILMES FINOS.....	13
1.1.1. <i>A técnica de automontagem Layer-by-Layer (LbL)</i> .....	14
1.2. FTALOCIANINA TETRASULFONADA DE NÍQUEL (NiTsPc).....	16
1.3. NANOPARTÍCULAS DE COBRE (CuNPs) .....	18
1.4. A POLI(ALILAMINA HIDROCLORADA) (PAH) .....	19
1.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS.....	20
1.5.1. <i>Técnica eletroquímica: a voltametria cíclica</i> .....	20
1.5.2. <i>Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)</i> .....	23
1.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	25
<b>2. CAPÍTULO 02 - ARTIGO 1 - PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA: FILMES LAYER-BY-LAYER À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE E FTALOCIANINA DE NÍQUEL COMO PROPOSTA PARA SENSORES DE SEROTONINA.....</b>	<b>32</b>
<b>3. CAPÍTULO 03 - ARTIGO 2 - FILMES <i>LbL</i> À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE E FTALOCIANINA DE NÍQUEL COMO PROPOSTA PARA O DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA SEROTONINA.....</b>	<b>44</b>

## INTRODUÇÃO

A nanotecnologia através das suas mais variadas formas de processamento de materiais atualmente nos fornece uma grande variedade de técnicas para o desenvolvimento de sensores. A técnica *Layer-by-Layer* destaca-se na produção de filmes finos para aplicações em sensores devido a sua simplicidade experimental, baixíssimo custo e versatilidade durante a combinação de propriedades de diferentes materiais em escala nanométrica (PATERNO *et al.*, 2001).

A vantagem em se trabalhar com materiais sob a forma de filme LbL, em vez de pó ou solução, é a possibilidade de se obter estruturas altamente organizadas em nível molecular e o controle da espessura do filme, a qual poderá influenciar na aplicação de interesse. A técnica *LbL* também permite a ocorrência de efeitos sinérgicos entre os materiais intercalados na estrutura do filme, podendo assim melhorar ou alterar as propriedades físicas e químicas desses materiais, possibilitando-os aplicações totalmente novas (DECHER, 1997; CRESPILO *et al.*, 2005).

Portanto o desenvolvimento de novos materiais sensíveis à detecção de substâncias químicas como a serotonina, são imprescindíveis visto que este neurotransmissor é responsável pela liberação de alguns hormônios, pela regulação do humor, sono, apetite, ritmo cardíaco, temperatura corporal, sensibilidade a dor, movimentos e as funções intelectuais. Explicando assim a grande necessidade da existência de técnicas que sejam efetivas na detecção destes compostos (BANSKOTA *et al.*, 2017).

Com base nos objetivos propostos para este trabalho, esta dissertação foi dividida em três capítulos, de forma que no Capítulo 01 é apresentada uma revisão da literatura abordando as características dos materiais utilizados no preparo dos filmes, bem como a fundamentação teórica sobre as técnicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

Já no Capítulo 02 é apresentado o estudo prospectivo realizado com base nos artigos científicos publicados e pedidos de patentes depositadas em suas referidas bases de busca, resultando o artigo “Prospecção tecnológica: filmes *layer-by-layer* à base de nanopartículas de cobre e ftalocianina de níquel como proposta para sensores de serotonina”.

No Capítulo 03 são mostrados os resultados obtidos a partir da imobilização de nanopartículas de cobre e ftalocianina de níquel a partir da técnica LbL de automontagem como proposta para sensores eletroquímicos de serotonina.

**REFERÊNCIAS**

BANSKOTA, S.; REGMI, S.C.; GAUTAM, J.; GURUNG, P.; LEE, Y. J.; KU, S.K.; LEE, J. H.; LEE, J.; CHANG, H.W.; PARK, S.J.; KIM, J. A. **Serotonin disturbs colon epithelial tolerance of commensal E. coli by increasing NOX2-derived superoxide.** *Free Radical Biology and Medicine*, v. 106, p. 196-207, 2017.

CRESPILHO, F.N.; ZUCOLOTTI, V.; SIQUEIRA JR. J.R.; CONSTANTINO, C.J.L.; NART, F.C.; OLIVEIRA JR., O.N. **Immobilization of humic acid in nanostructured layer-by-layer films for sensing applications.** *Environ. Sci. Technol.*, v. 39, p. 5385-5389, 2005.

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

PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; De OLIVEIRA Jr, O. N. **Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações.** *Quím. Nova*, v. 24, n. 2, p. 238-235, 2001.

## OBJETIVOS

### *Objetivo geral*

Desenvolver e caracterizar filmes LbL a base de NiTsPc imobilizada em conjunto com CuNPs a partir da técnica *LbL* de automontagem, para ensaios de detecção de serotonina.

### *Objetivos específicos*

- Realizar uma prospecção tecnológica afim de avaliar o perfil qualitativo e quantitativo de artigos e patentes, apresentando uma visão geral do estado atual de desenvolvimento científico sobre filmes finos à base de NiTsPc e CuNPs aplicados em sensores eletroquímicos na detecção da Serotonina;
- Sintetizar CuNPs estabilizadas com o ácido poli(vinil sulfônico);
- Caracterizar as CuNPs pelas técnicas de espectroscopia na região do UV-Vis, espalhamento de luz dinâmico e potencial zeta;
- Desenvolver filmes multicamadas contendo NiTsPc e sob duas arquiteturas distintas: **ITO/PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs** e **ITO/PAH/CuNPs/PAH/NiTsPc**;
- Caracterizar os filmes propostos por Voltametria Cíclica (VC) e espectroscopia na região do UV-Vis;
- Avaliar a potencialidade dos filmes desenvolvidos na detecção de serotonina.

## 1. CAPÍTULO 01 - REVISÃO DE LITERATURA

### 1.1. NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA DE FILMES FINOS

A nanociência rege o estudo da nanotecnologia para o desenvolvimento ou a melhoria da matéria, cujos efeitos observados estão intimamente ligados à escala nanométrica, os quais são observados na melhoria das propriedades físicas, químicas e/ou biológicas (RÓZ *et al.*, 2015). Sendo assim, a nanotecnologia é um tema atual e multidisciplinar que se refere a manipulação de átomos e moléculas para obtenção de inovações tecnológicas aplicadas em diversas áreas como, por exemplo: na informática, medicina, biotecnologia, engenharia ambiental, agricultura, alimentos, cosméticos, dentre outras. (TOMA, 2004; ADAMS; BARBANTE, 2013; RÓZ *et al.*, 2015).

Em termos gerais, a nanociência e a nanotecnologia podem ser entendidas como qualquer tecnologia que trabalhe em escala nanométrica e que permita construir estruturas complexas a partir de alterações atômicas (TOMA, 2005; SAHOO, PARVEEN e PANDA, 2007). Portanto, a nanotecnologia permite explorar propriedades por meio do controle de estruturas em níveis atômico e molecular, bem como o melhoramento das propriedades dos materiais já existentes. A redução controlada das dimensões das estruturas, até atingir dimensões nanométricas, pode resultar em propriedades únicas, como é o exemplo dos nanotubos de carbono, filmes finos, entre outros (DURAN; MATTOSO; MORAIS, 2006).

Dentro das áreas de estudo da nanotecnologia, o processamento de filmes finos tem-se destacado por tornarem-se imprescindíveis no estudo das características de materiais em nível molecular, uma vez que permitem a manipulação dos mesmos no estado sólido, com espessura e arquitetura controladas (ZUCOLOTTO *et al.*, 2006).

Portanto, um “filme fino” pode ser definido como a matéria condensada disposta em camadas imobilizadas sob uma superfície sólida. Em relação à sua espessura, os “filmes finos” podem ser classificados em nanométricos, micrométricos e milimétricos referindo-se às faixas de 0,1 – 100 nm, 0,1 – 100  $\mu$ m e 0,1 – 100 mm, respectivamente (GALEMBECK, 1998).

Os filmes finos surgiram da necessidade de se obter estruturas bastante organizadas em escala molecular, com possibilidade de controle de sua espessura e, conseqüentemente de suas propriedades (COELHO, 2011). Os filmes finos produzidos pelo método de automontagem do tipo camada-por-camada (do inglês *Layer-by-Layer - LbL*), torna-se um dos

métodos mais promissores para se construir e investigar dispositivos nanoestruturados, tais como sensores e biossensores (DECHER, 1997).

A técnica *LbL* destaca-se por permitir o controle de parâmetros como a espessura e o empacotamento molecular, uma vez que possibilita a “organização” de moléculas individuais em arquiteturas altamente ordenadas, propiciando o planejamento das propriedades finais dos filmes obtidos (ULMAN, 1991).

### 1.1.1. A técnica de automontagem *Layer-by-Layer* (*LbL*)

A técnica de automontagem *Layer-by-Layer*, ou simplesmente *LbL*, tem se mostrado bastante promissora na fabricação de filmes finos, compostos por diversos tipos de materiais, além de sua simplicidade experimental e baixo custo, possibilitando ainda conseguir estruturas organizadas em nível nanométrico (PATERNO; MATTOSO; DE OLIVEIRA Jr., 2001; DURAN; MATTOSO; MORAIS, 2006).

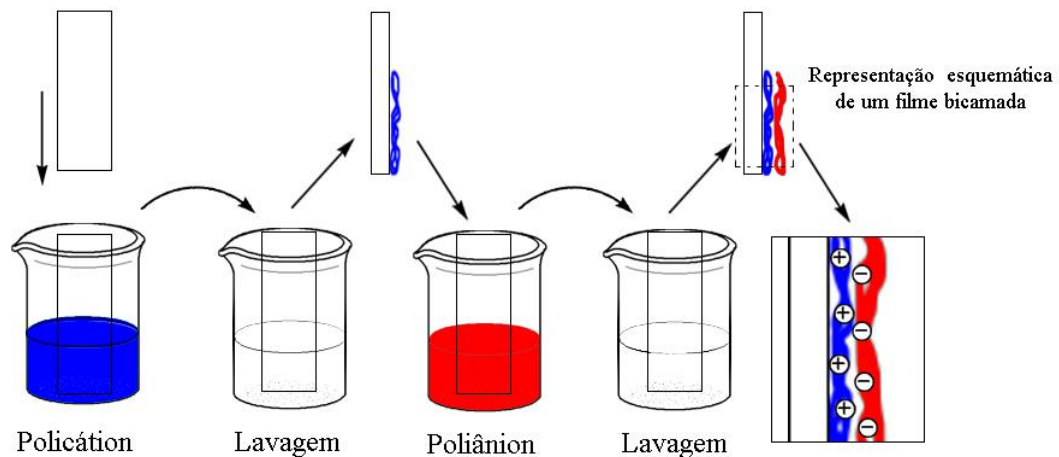
Com os avanços direcionados à construção de novos dispositivos Sagiv e seus colaboradores (1980) propuseram a técnica *LbL* já em 1980. A evolução da técnica de automontagem deu um salto considerável na década de 90, com Decher e seus colaboradores (1992), os quais obtiveram filmes finos com multicamadas por meio de interações eletrostáticas entre moléculas de cargas opostas. A atração eletrostática entre moléculas com cargas opostas torna-se importante para a construção de estruturas em multicamadas, apresentando maior versatilidade do que a técnica anteriormente proposta por Sagiv (DECHER, 1992; HAMMOND, 2004). Além disso, as adsorções das monocamadas depositadas sob a superfície do substrato são autolimitadas, ou seja, só ocorrerá adsorção enquanto houver sítios de ancoragem disponíveis para isso (SILVA *et al.*, 2009).

As vantagens que a técnica de automontagem proporciona, possibilita trabalhar com vários materiais de interesse científico, tais como: ftalocianinas, lipídeos, proteínas, nanopartículas, nanotubos dentre outros, processados na forma de filmes automontados, por interação eletrostática, mas também a partir de diferentes interações como íon-dipolo, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, ligações covalentes, interações hidrofóbicas, Van-der-Waals, além da combinação destas interações (OLIVEIRA Jr *et al.*, 2002).

A Figura 1 exibe o processo de formação de um filme *LbL*, conforme foi proposto por Decher (1997). Basicamente, um substrato carregado é imerso alternadamente na solução de um polycation e, posteriormente em uma solução de um poliânion. Atrações eletrostáticas ocorrem entre a superfície do substrato e as moléculas de cargas opostas da solução

(PEREIRA *et al.*, 2010; ZUCOLOTTO *et al.*, 2004). Após a adsorção da primeira camada, o substrato é lavado em uma solução aquosa para remover o material não adsorvido. Em seguida, o filme é seco em um fluxo leve de gás inerte, como o nitrogênio, que contribui para a homogeneidade do filme. Após a secagem o filme é imerso na solução de carga contrária e seco novamente, formando uma estrutura bicamada. A repetição das etapas de adsorção, lavagem e secagem, permite a formação de filmes finos multicamadas, em uma estrutura do tipo sanduíche (DECHER, 1997; DURAN; MATTOSO; MORAIS, 2006).

**Figura 1:** Representação esquemática da produção de um filme *Layer-by-Layer* contendo uma bicamada.



(Fonte: extraído de FARIAS, 2016)

A técnica de automontagem *LbL* permite não apenas criar estruturas supramoleculares, como também influenciar interações intermoleculares, possibilitando aplicações diversas, como dispositivos sensíveis à temperatura, biossensores envolvendo DNA e/ou proteínas, revestimentos funcionais para confecção de membranas seletivas (GAMBINOSSI; BAGLIONI; CAMINATI, 2007). A técnica de automontagem tem sido amplamente utilizada na fabricação de filmes finos para potenciais aplicações em sensores e biossensores, devido ao aumento do uso de moléculas orgânicas na construção destes sistemas (MAMEDOV *et al.*, 2002; GAMBINOSSI; BAGLIONI; CAMINATI, 2007; VIEIRA *et al.*, 2013).

A possibilidade de combinação das propriedades de vários tipos de materiais, como compostos inorgânicos carregados (LU; HSIEH, 2010), nanopartículas, nanotubos, argilas,



complexos organo-metálicos, polímeros (THERÉZIO, *et al.*, 2011), biomateriais como, polissacarídeos naturais, proteínas e enzimas, bem como uma infinidade de outros materiais e compostos químicos, apresentam vantagens inerentes da técnica *LbL*, e tem ampliado o campo de estudo e aplicabilidade desta técnica (EIRAS, *et al.*, 2010; CRESPILO, *et al.*, 2009).

## 1.2. FTALOCIANINA TETRASULFONADA DE NÍQUEL (NiTsPc)

Dentre os materiais de interesse na formação de filmes finos destacam-se as ftalocianinas, um corante azul escuro. A palavra ftalocianina tem origem da palavra grega “*phthalo*” quer dizer anidrido ftálico e “*cyanine*”, que significa azul escuro. É denominada assim por causa da intensa coloração exibida por estes compostos. A ftalocianina foi obtida por Braun e Tcherniac em 1907 por meio do aquecimento da cianobenzamida em alta temperatura. Após 25 anos foi proposta a sua estrutura molecular por experimentos de difração de raio-X conduzidos por Linstead e Robertson em 1989 (LEZNOFF; LEVER, 1989).

As ftalocianinas são ligantes macrocíclicos aromáticos constituídos por um sistemas  $\pi$  conjugado, deslocalizado e estabilizado por 18 pares de elétrons (CRESPILO; SILVA; ZUCOLOTTI, 2007). As ftalocianinas não apresentam toxicidade, são semicondutoras e possuem atividade eletroquímica bem definida e elevada reatividade química devido à presença de quatro anéis benzênicos no macrociclo (LEZNOFF; LEVER, 1989). Estas características possibilitam várias aplicações das ftalocianinas nas áreas de eletrônica molecular, dispositivos fotossensíveis, sensores analíticos, memória óptica, armazenamento de informações e de energia e em sistemas eletroquímicos para a conversão de energia (ZAMPA, 2007; SAKA *et al.*, 2016).

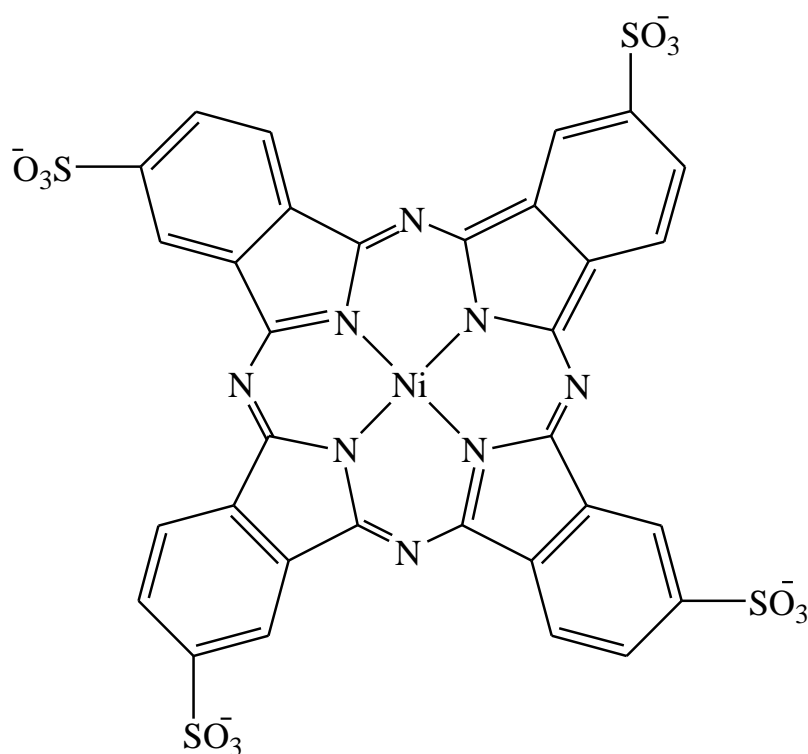
As moléculas de ftalocianinas possuem dois átomos de hidrogênio central, que podem ser substituídos por elementos metálicos denominando-se ftalocianinas metálicas; e os dezesseis átomos de hidrogênio periféricos presentes nos anéis benzênicos podem ser substituídos por halogênios, grupos orgânicos e inorgânicos, originando as ftalocianinas substituídas (LEZNOFF; LEVER, 1989; SIQUEIRA JR., 2006; ZAMPA *et al.*, 2007).

Portanto, os grupamentos sulfônicos ( $\text{SO}_3^-$ ) nas moléculas de ftalocianinas têm como objetivo aumentar a solubilidade destas macromoléculas em meio aquoso e alcoólico. Após a introdução desses grupamentos as ftalocianinas tetrasulfonadas apresentam um caráter aniônico, podendo ser utilizadas na construção de polieletrólitos na produção de filmes finos

do tipo *LbL* (DECHER, 1997; ZUCOLOTTI, 2003). A alta solubilidade desses compostos torna esses materiais bastante interessantes para a fabricação de filmes nanoestruturados, sendo que os grupos sulfônicos podem atuar ainda como sítios ativos para o reconhecimento molecular em estruturas supramoleculares (CENTURION, 2010; SANTOS *et al.*, 2012).

Entre as diferentes ftalocianinas metálicas já estudadas, a ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc), representada na Figura 02, exibe os quatro grupos sulfônicos ( $\text{SO}_3^-$ ) substituintes responsáveis por sua solubilidade em água e álcool, e pelo caráter aniônico em solução aquosa (DECHER, 1993; ZUCOLOTTI, 2003; ZAMPA *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2012).

**Figura 02:** Estrutura química da ftalocianina tetrasulfonada de níquel.



(Fonte: autoria própria, 2016)

O níquel é um metal de transição relativamente abundante na crosta terrestre, mais reativo que os demais elementos do seu grupo (Pd, Pt) e com configuração eletrônica dada por:  $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ . Possui valência variável de -1 a +6, sendo o estado +2 o mais importante por causa de sua alta estabilidade, exibe propriedades catalíticas e é capaz de formar vários compostos de coordenação como estruturas octaédricas, quadrado-planar, tetraédricas, bipirâmides trigonais, entre outros (LEE, 1980; ZAMPA, 2007).

Contudo, as moléculas de NiTsPc possui uma ampla gama de aplicações, tais como pigmentos para a área têxtil, plásticos, couro, superfícies metálicas e tintas esferográficas (SIQUEIRA JR., 2006; CENTURION, 2010; SANTOS *et al.*, 2012). Estudos vêm mostrando que a ftalocianina tetrasulfonada de níquel também pode ser utilizada na produção de filmes finos para aplicação em dispositivos eletroluminescentes e como sensores (ZAMPA *et al.*, 2009; BARROS *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2016).

### 1.3. NANOPARTÍCULAS DE COBRE (CuNPs)

Além dos corantes, como as ftalocianinas, outro material de interesse na formação de filmes finos são as nanopartículas metálicas.

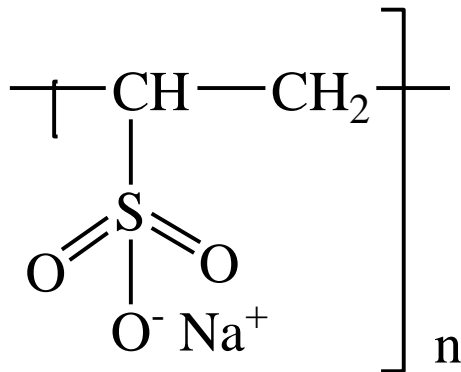
Os nanomateriais, tais como as nanopartículas metálicas, são de extrema importância no campo da nanotecnologia devido às suas propriedades físicas e químicas, como atividade catalítica, propriedades elétricas, óticas e magnéticas, além de facilitar interações com biomoléculas, o que tem possibilitado inúmeras aplicações em biotecnologia (BARRIENTOS *et al.*, 2003; XIONG *et al.*, 2011).

Alguns produtos em nanoescala já são comercializados, como nanopartículas de dióxido de titânio, ouro, prata e cobre que, adicionados aos plásticos, tintas e outros materiais, melhoraram o seu desempenho. Além disso, os processos de preparação de nanopartículas metálicas envolvem geralmente o uso de agentes redutores, tais como citrato de sódio, borohidreto de sódio, hidrazinas, formaldeídos, hidroxilaminas, álcoois saturados e insaturados e açúcares. Dentre os açúcares, o ácido ascórbico destaca-se por ser capaz de produzir nanopartículas estáveis e dispersas em solução, devido à sua ação redutora e atoxicidade (XIONG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2015).

Na síntese de nanopartículas metálicas, estas possuem uma alta energia superficial favorecendo termodinamicamente a imediata agregação das nanopartículas para a formação de ligações metal-metal (KLABUNDE, 2001; MELO JR. *et al.*, 2012). Para evitar a agregação destas nanopartículas, é utilizado geralmente espécies denominadas estabilizadores, que se adsorvem sobre as superfícies das nanopartículas, formando uma camada auto-organizada que impede a formação de agregados (MELO JR. *et al.*, 2012). Portanto, alguns dos estabilizadores mais eficazes são polímeros, como, por exemplo, poli(vinil pirrolidona) (PVP), poli(álcool vinílico) (PVA), ácido poliacrílico(PAA), bem como o ácido poli(vinil sulfônico) (PVS), Figura 03, que possuem, em suas estruturas, sítios básicos de Lewis com alta afinidade pelas nanopartículas, além de cadeias orgânicas suficientemente

compridas que criam um impedimento estérico, evitando interações entre as mesmas (MELO JR. *et al.*, 2012).

**Figura 03:** Estrutura química do ácido poli(vinil sulfônico) (PVS).

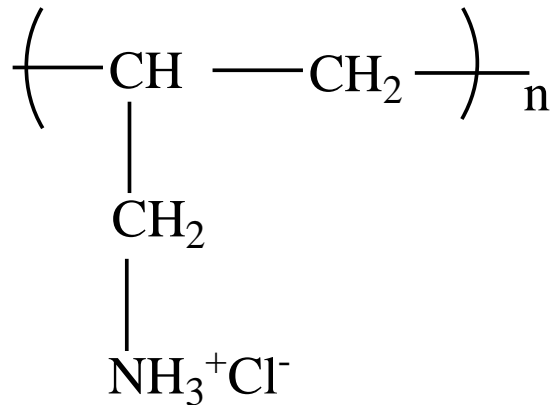


(Fonte: autoria própria, 2016)

Dentre as nanopartículas de interesse científico, destacam-se as nanopartículas de cobre (CuNPs). O cobre é um metal de transição altamente dúctil e condutor para ambos os atributos, seja térmico ou elétrico; o seu estado de oxidação  $\text{Cu}^{+2}$  é o mais estável e, devido a essas propriedades possui um efeito germicida naturalmente (CHANDRA; KUMAR; TOMAR, 2014). Portanto, as CuNPs desempenham um papel crucial em muitas aplicações, tais como lubrificantes, catalisadores, nanofluidos de transferência térmica, materiais eletrônicos e dispositivos ópticos (JEONG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2015). Comparando-se com outros metais, o cobre possui significativamente baixo custo e por isso é bastante utilizado em microeletrônica (LI *et al.*, 2015). Além disso, a dispersão estável de partículas nanométricas de cobre pode ser utilizada como uma tinta condutora para a produção de baixo custo de componentes eletrônicos de impressão por jato de tinta, que é um tipo de processo aditivo de impressão que oferece muitas vantagens econômicas e ambientais (JEONG *et al.*, 2011).

#### 1.4. A POLI(ALILAMINA HIDROCLORADA) (PAH)

A poli(alilamina hidrocloreada) (PAH) é conhecida como polímero de construção, pois é utilizada para unir diferentes materiais (PATERNO; MATTOSO; OLIVEIRA Jr., 2001; PASSOS, 2009).

**FIGURA 04:** Estrutura química da poli(alilamina hidrocloreada) (PAH).

(Fonte: autoria própria, 2016)

A PAH apresenta um elevado peso molecular, com ramificações laterais que exibem cargas positivas oriundas do grupamento  $\text{NH}_3^+$  (Figura 04), tornando-se um material catiônico interessante para o processo de formação de filmes ao ser conjugado com materiais com característica aniônicas (PASSOS, 2009). Outro aspecto da PAH é que ela não absorve na região do UV-Vis entre 350 e 850 nm, onde é possível ver os picos de absorção das ftalocianinas metálicas. Além disso, a PAH é inerte, não apresenta atividade eletroquímica, facilitando assim o estudo de estruturas supramoleculares contendo ftalocianinas e nanopartículas metálicas (ZAMPA, 2007; PASSOS, 2009).

## 1.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

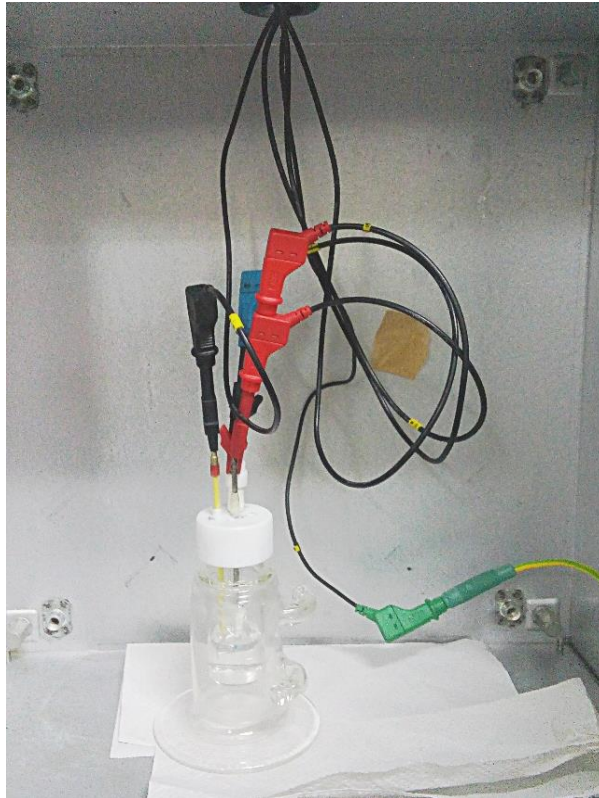
### 1.5.1. Técnica eletroquímica: a voltametria cíclica

A voltametria, de forma geral, engloba um conjunto de técnicas eletroquímicas, das quais as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas de corrente *versus* potencial, tais curvas são chamadas de voltamogramas, obtidas durante as reações de oxidação e/ou redução do analito estudado (HARRIS, 2003; ALEIXO, 2003). Portanto, a voltametria é bastante utilizada pelos químicos inorgânicos, físico-químicos e bioquímicos, como estudos fundamentais de processos de redução e oxidação em vários meios, processos de adsorção em superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em superfícies de eletrodos quimicamente modificados. O Equipamento utilizado para obtenção de voltamogramas é chamado de potenciostato, o qual possibilita a aplicação de uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de

referência, e assim é possível obter informações de oxirredução, corrente, carga, impedância, por exemplo. (SKOOG *et al.*, 2006).

O eletrodo de referência permanece com o potencial estável enquanto a corrente medida flui entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar (ALEIXO, 2003; SKOOG *et al.*, 2006). Os eletrodos de referência mais utilizados em voltametria são os de calomelano saturado (SCE) e de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). A Figura 05 mostra uma imagem de uma célula eletroquímica contendo os três eletrodos que a compõe.

**Figura 05:** Foto da célula eletroquímica empregada no desenvolvimento desta dissertação.



(Fonte: autoria própria, 2017)

Os eletrodos encontram-se imersos em uma célula voltamétrica contendo o eletrólito suporte, Figura 05. A concentração do eletrólito suporte, geralmente, é elevada em relação à concentração do analito, para minimizar a corrente de migração, além disso, apesar de ser uma solução condutora esta deve ser inerte na faixa de potencial de trabalho. Na célula eletroquímica, quando se aplica uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, a corrente resultante é registrada em função desta diferença de potencial. Na presença de uma espécie eletroativa, a corrente do sistema aumentará se a

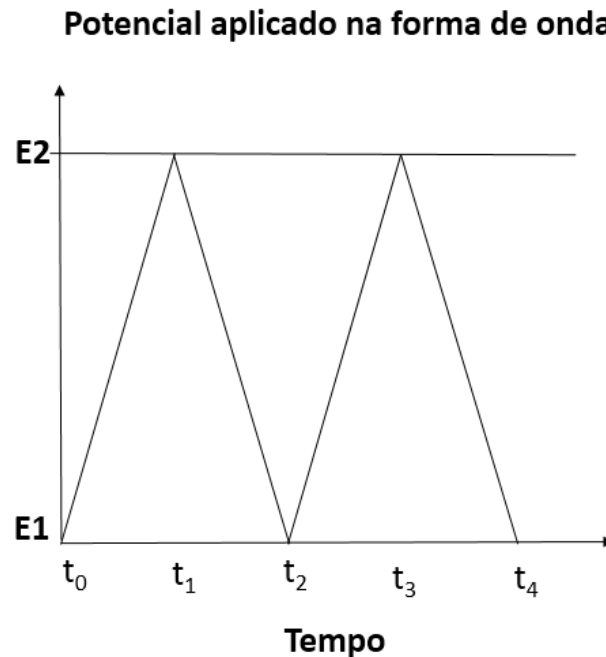
diferença de potencial for suficiente para reduzir ou oxidar esta espécie. Portanto, a corrente limite controlada por difusão, é proporcional à concentração da espécie eletroativa. Vale ressaltar que existe ainda um terceiro eletrodo, o eletrodo auxiliar (ou contra eletrodo) que tem como função garantir a segurança potencioestática do sistema, assegurando que não passe corrente pelo eletrodo de referência para que o mesmo não sofra polarização (ALEIXO, 2003).

Atualmente existe um número considerável de técnicas voltamétricas que conseguiram ampliar os limites de detecção, bem como possibilitar o estudo de propriedades eletroquímicas de diversos materiais. Dentre essas técnicas pode-se destacar a voltametria de pulso normal, pulso diferencial, de onda quadrada e a cronoamperometria. De maneira geral, pode-se dizer que a diferença entre essas voltametrias está relacionada ao limite de detecção, e ao tipo de informação (qualitativa ou quantitativa) que se deseja obter da espécie eletroativa (SKOOG *et al.*, 2006). Dentre outras técnicas, destaca-se a voltametria cíclica, pois tem sido bastante empregada no estudo de caracterização de filmes *LbL* por se tratar de uma técnica exploratória (FARIAS *et al.*, 2014; EIRAS *et al.*, 2010; ZAMPA *et al.*, 2007).

A técnica de Voltametria Cíclica (VC) tem sido bastante utilizada, com o objetivo de se obter informações qualitativas das espécies eletroativas de interesse. A versatilidade da VC, combinada com a facilidade na realização de medidas resultou em sua ampla aplicação nos campos da Eletroquímica, Química Inorgânica, Química Orgânica e Bioquímica (SKOOG *et al.*, 2006; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Em um experimento de VC, o sinal de excitação é caracterizado por uma onda triangular, sendo a resposta de corrente originada por um pequeno eletrodo estacionário imerso em uma solução mantida em repouso. A onda triangular produz a varredura no sentido direto e depois no sentido inverso com uma determinada velocidade de varredura, onde o potencial varia linearmente com o tempo (PAVIA *et al.*, 2012), Figura 06. Os potenciais de inversão para um determinado experimento são escolhidos de maneira que se possa observar a oxidação ou redução, controlada por difusão, de uma ou mais espécies. A direção da varredura inicial pode ser tanto negativa, quanto positiva, dependendo da composição da amostra. Portanto, uma varredura na direção, por exemplo, de potenciais mais negativos é denominada varredura direta, enquanto uma varredura na direção oposta, é chamada varredura inversa (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

**Figura 06:** Sinal de excitação da Voltametria Cíclica.



(Fonte: autoria própria, 2016)

#### 1.5.2. Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)

A espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta visível (UV-Vis) é uma das técnicas analíticas mais empregadas na caracterização de materiais devido ao seu custo relativamente baixo e ampla faixa de aplicações (ROCHA; TEIXEIRA, 2004).

A técnica de espectroscopia na região do UV-Vis está baseada na capacidade que os átomos têm de absorver radiação eletromagnética fazendo com que seus elétrons sejam promovidos a níveis energéticos mais elevados. Esta técnica utiliza faixas de luz monocromática perturbando a amostra e registrando a absorbância em função do comprimento de onda na forma de um espectro, onde se observam bandas (PAVIA *et al.*, 2012).

A espectroscopia na região do UV-Vis é baseada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras, estejam estas no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético. À medida que a luz atravessa um meio contendo um analito que absorve parte desta radiação, um decréscimo de intensidade ocorre na proporção que o analito é excitado (SKOOG *et al.*, 2006). Então, quanto maior for o número de moléculas capazes de absorver luz de certo comprimento de onda, maior será a intensidade dessa absorção (PAVIA *et al.*, 2012).



$$\text{Log } (I_0/I) = A = \varepsilon c l \quad (\text{Equação 01})$$

$A$  = absorvância;

$\varepsilon$  = absorção molecular ou coeficiente de extinção;

$c$  = concentração do material absorvedor;

$l$  = espessura da amostra através da qual a luz passa.

O termo  $\log (I_0 / I)$  é também conhecido como *absorvância* e pode ser representado como “ $A$ ”. A absorvância molar expressa a propriedade de uma molécula que passa por uma transição eletrônica. As dimensões do sistema absorvente e a probabilidade de ocorrer uma ou mais transições são os fatores que controlam a absorvância, que pode variar de 0 a  $10^6$ . (SKOOG *et al.*, 2006).

Levando em consideração os parâmetros da lei de Lambert-Beer, o crescimento de filmes automontados pode ser acompanhado pela variação da banda máxima da absorvância em função do aumento do número de camadas, ou seja, aumento da concentração de espécies no filme, em um comprimento de onda característico das moléculas absorvedoras presentes no filme. Além disso, possibilita ainda um estudo comparativo entre as espécies imobilizadas na forma de filme e em solução (ROCHA; TEIXEIRA, 2004).

O equipamento utilizado para as medições de absorvância e/ou transmitância, é chamado de espectrofotômetro, que é um instrumento capaz de registrar dados de absorvância ou transmitância em função do comprimento de onda. Este registro é chamado de espectro de absorção ou de espectro de transmissão, dependendo se o dado registrado for de absorvância ou transmitância, respectivamente. O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química por seu “espectro de absorção” (PAVIA *et al.*, 2012).

Quando a região espectral usada é a ultravioleta/visível, são necessários componentes ópticos de quartzo e detectores altamente sensíveis, capazes de detectar radiações nessa extensa faixa espectral em que atua o instrumento (VINADÉ; VINADÉ, 2005). Os espectrofotômetros, em geral, contêm cinco componentes principais: fontes de radiação, monocromador, recipientes para conter as soluções (cubetas), detectores e indicadores de sinal. O monocromador é uma rede de difração e sua função é separar o feixe de luz nos comprimentos de onda. As cubetas são construídas de material transparente à radiação eletromagnética, geralmente são feitas de vidro, plástico ou quartzo (PAVIA *et al.*, 2012).

A técnica de espectroscopia na região do UV-Visível tem sido bastante empregada no estudo de filmes finos, para o monitoramento do processo de deposição durante a formação do filme automontado. Esse monitoramento é possível devido ao valor da absorção máxima da banda que ocorre no comprimento de onda característico das moléculas absorvedoras presentes no filme, indicando a continuidade do processo de adsorção a cada etapa de deposição (FARIAS *et al.*, 2014). Além disso, é possível construir uma curva de crescimento do filme, relacionando a absorbância máxima com o número de camadas adsorvidas sobre um substrato e, em seguida inferir sobre a cinética de formação de um filme multicamadas. Em sistemas autorregulados, ou seja, onde se têm a mesma quantidade de material adsorvido em cada uma das etapas de adsorção, o coeficiente de correlação da reta apresenta valor próximo de 1,0 (SANTOS; MUNFORD; BIANCHI, 2012).

#### 1.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, F. C.; BARBANTE C. **Nanoscience, nanotechnology and spectrometry.** *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 86, p. 3-13, 2013.

BARRIENTOS, A. G.; DE LA FUENTE, J. M.; ROJAS, T. C.; FERNANDEZ, A.; PENADÉS, S. **Chem. Eur. J**, v.9, p.1909-1921, 2003.

ALEIXO, L. M. **Voltametria: conceitos e técnicas**, *Chemkeys*, 2003.

BARROS, S. B. A.; RAHIM, A.; TANAKA, A. A.; ARENAS, L. T.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. **In situ immobilization of nickel(II) phthalocyanine on mesoporous SiO<sub>2</sub>/C carbon ceramic matrices prepared by the sol-gel method: Use in the simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and dopamine.** *Electrochimica Acta*. V.87, p140-147, 2013.

CENTURION, L. M. P. C. **Imobilização de ftalocianinas em filmes nanoestruturados e aplicações em sensores.** 93 p. Dissertação (Mestrado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CHANDRA, S.; KUMAR, A.; TOMAR, P. K. **Synthesis and characterization of copper nanoparticles by reducing agent.** *Journal of Saudi Chemical Society*. V. 18, ed. 2, p.149-153, 2014.

COELHO, A. G. **Nanopartículas de Ouro Estabilizadas em Matriz de Quitosana: Preparação, Caracterização e Imobilização em Filmes Multicamadas.** Dissertação de Mestrado, UFPI, Teresina, PI, 2011.

CRESPILHO, F. N.; IOST, R. M.; TRAVAIN, S. A.; OLIVEIRA, O. N.; ZUCOLOTTI, V. **Enzyme immobilization on Ag nanoparticles/ polyaniline nanocomposites.** *Biosensors and Bioelectronics*, v. 24, p. 3073-3077, 2009.

CRESPILHO, F. N.; SILVA, W. C.; ZUCOLOTTI, V. **Supramolecular assemblies of metallophthalocyanines: Physicochemical properties and applications.** *Catalysis and Photochemistry in Heterogeneous Media*. India: Trivadium, 2007.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação.** São Paulo: Artliber Editora, 208p. 2006.

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

DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. **Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces.** *Thin Solid Films*, v. 210/211, p. 831-835, 1992.

EIRAS, C.; SANTOS, A. C.; ZAMPA, M. F.; De BRITO, A. C. F.; CONSTANTINO, C. J. L.; ZUCOLOTTI, V.; Dos SANTOS, J. R. **Natural polysaccharides as active biomaterials in nanostructured films for sensing.** *Journal of Biomaterials Science*, v. 21, p. 1533-1543, 2010.

FARIAS, E. A. O.; DIONISIO, N. A.; QUELEMES, P. V.; LEAL, S. H.; MATOS, J. M. E.; FILHO, E. C. S.; BECHTOLD, I. H.; LEITE, J. R. S. A.; EIRAS, C. **Development and**

**characterization of multilayer films of polyaniline, titanium dioxide and CTAB for potential antimicrobial applications. Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials.** Sensors and Systems (Print), v. 35, p. 449-454, 2014.

**GALEMBECK, A. Aplicação da Técnica de Decomposição dos Precursores MetalOrgânicos (MOD) à Obtenção de Filmes Finos de Óxidos e Heteroestruturas Planares Óxido/Polímero Condutor.** Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, 1998.

**GAMBINOSSI, F.; BAGLIONI, P.; CAMINATI, G. Hybrid LbL/LB films as molecular OLEDs: anacoustics hear wave attenuation and Brewster angle microscopystudy.** Materials Science and Engineering C, v. 27, n. 5–8, p. 1056–1060, 2007.

**HAMMOND, P.T. Form and function in multilayer assembly: new applications at the nanoscale.** Adv. Mater., v. 16. n. 15, 1271-1293, 2004.

**HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa.** Livros Técnicos e Científicos, Editora S.A, Rio de Janeiro, 2003.

**HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental,** 6<sup>a</sup> ed, Editora Bookman, 2009.

**LESNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. Phthalocyanines: properties and applications.** VCH Publishers, 1989.

**Klabunde, K. J.; Nanoscale Materials in Chemistry,** Wiley Interscience: New York, 2001.

**LEE, J.D. Química Inorgânica: um novo texto conciso.** Ed. Edgard Blucher Ltda, 3<sup>a</sup> edição, 1980.

**LU, P.; HSIEH Y. Layer-by-layer self-assembly of Cibacron Blue F<sub>3</sub>GA and lipase on ultra-fine cellulose fibrous membrane.** Journal of Membrane Science, v. 348, p. 21–27, 2010.

MAMEDOV, A. A.; KOTOV, N. A.; PRATO, M.; GULDI, D. M.; WICKSTED, J. P.; HIRSCH, A. **Molecular design of strong singlewall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites**. *Nature Materials*, v. 1, n. 3, p. 190–194, 2002.

MELO JR., M. A.; SANTOS, L. S. S.; GONÇALVES, M. C.; NOGUEIRA, A. F. **Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino**. *Química Nova*. V.35, n.9, p.1872-1878, 2012.

OLIVEIRA JR, O. N.; HE, J. A.; ZUCOLOTTO, V.; BALASUBRAMANIAN, S.; LI, L.; NALWA, H. S.; KUMAR, J.; TRIPATHY, S. K. **Layer-by-Layer polyelectrolyte-based thin films for electronic and photonic applications**. *Handbook of Polyelectrolytes and their applications*, v. 1, p. 1-37, 2002.

PASSOS, I. N. G. **CARACTERIZAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS COM FTALOCIANINA DE NÍQUEL E DE COBRE CONTENDO GOMAS NATURAIS REGIONAIS DO CAJUEIRO (*Anacardium Occidentale*) E DO ANGICO BRANCO (*Anadenanthera Colubrina*)**. 91 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências da Natureza, Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2009.

PATERNI, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; De OLIVEIRA Jr, O. N. **Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações**. *Quím. Nova*, v. 24, n. 2, p. 238-235, 2001.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**, Cengage Learning, 2012.

PEREIRA A.; ALVES S.; CASANOVA M.; ZUCOLOTTO V.; BECHTOLD I. H. **The use of colloidal ferrofluid as building blocks for nanostructured layer-by-layer films fabrication**. *Journal of Nanoparticle Research*. v. 12, p. 2779-2785, 2010.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. **Estratégias Para Aumento De Sensibilidade Em Espectrofotometria Uv-Vis**. *Quim. Nova*, v. 27, n. 5, p. 807-812, 2004.

RÓZ, A. L.; LEITE, F. L.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR., O. N. **Nanoestruturas: Princípios e aplicações**. Rio de Janeiro: Elsevier, V.1, 1 ed., 278 p., 2015.

SAHOO, S. K.; PARVEEN, S. PANDA, J. J. **The present and future of nanotechnology in human health care**. *Nanomedicine*, v. 1, p. 20-31, 2007.

SAKA, E. T.; KOBAK, R. Z. U.; ALP, H.; SARKI, G.; KOCA, A.; KANTEKIN, H. **Electrochemical and spectroelectrochemical properties of new metal free, nickel(II), lead(II) and zinc(II) phthalocyanines**. *Synthetic Metals*. v. 217, p. 295 – 303, 2016.

SANTOS, M. C.; MUNFORD, M. L.; BIANCHI, R. F. **Influence of NiCr/Au electrodes and multilayer thickness on the electrical properties of PANI/PVS ultrathin film grown by Lbl deposition**. *Mater. Sci. Eng. B*, v. 177, n. 4, p. 359-366, 2012.

SILVA, W. C.; ALENCAR, W. S.; CRESPILO, F. N.; MARTINS, M. V. A.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA Jr, O. N. **Synergistic Interaction between gold nanoparticles and nickellphthalocyanine in layer-by-layer (LbL) films: evidence of constitutional dynamic chemistry (CDC)**. *Chem. Phys*, v. 11 p. 5086-5091, 2009.

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

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J. F.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**, 1ª ed, 2006.

THERÉZIO, E. M.; PIOVESAN, E.; ANNI, M.; SILVA, R. A.; OLIVEIRA, O. N. Jr.; MARLETTA, A. **Substrate/semiconductor interface effects on the emission efficiency of luminescent polymers**. *Journal of Applied Physics*, v. 110, p. 445041-445046, 2011.

TOMA, H. E. **A nanotecnologia das moléculas**. *Química Nova na Escola*. n.21, p.3-9, 2005.

TOMA, H. E. **O mundo nanométrico: A dimensão do novo século.** São Paulo: Oficina de Textos, 104p. 2004.

ULMAN, A. **Thermal-stability of langmuir-blodgett and self-assembled films- a possible scenario for order-disorder transitions.** *Advanced Materials*, v. 3, n. 6, p. 298-303, 1991.

VINADÉ, M. E. D. C.; VINADÉ, E. R. D. C. **Métodos espectroscópicos de análise quantitativa,** Editora UFSM, 2005.

XIONG, J.; WANG, Y.; XUE, Q.; WU, X. **Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using L-ascorbic acid.** *Green Chemistry*, v. 13, p. 900 – 904, 2011.

XU, H; XIAO, J.; YAN, L.; ZHU, L.; LIU, B. **An electrochemical sensor for selective detection of dopamine based on nickel tetrasulfonated phthalocyanine functionalized nitrogen-doped graphene nanocomposites.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 779 p.92–98, 2016.

ZAMPA, M. F.; ARAUJO, I. M.S.; COSTA, V.; NERY COSTA, C. H., SANTOS Jr, J. R.; ZUCOLOTTTO, V.; EIRAS, C.; LEITE, J. S .A. **Leishmanicidal Activity and Immobilization of dermaseptin 01 antimicrobial peptides in ultrathin films for nanomedicine applications, Nanomedicine: Nanotechnology.** *Biology and Medicine*, v. 5, n. 3, 352-358, 2009.

ZAMPA, M. F.; De BRITO, A.F.; KITAGAWA, I. L.; CONSTANTINO, C. J. L.; OLIVEIRA Jr, O. N.; Da CUNHA, H. N.; ZUCOLOTTTO, V.; Dos SANTOS Jr, J. R.; EIRAS, C. **Natural Gum-Assisted Phthalocyanine Immobilization in Electroactive Nanocomposites: Physicochemical Characterization and Sensing Applications.** *Biomacromolecules*, v. 8, n. 11, 3408-3413, 2007.

ZUCOLOTTTO, V.; FERREIRA, M.; CORDEIRO, M.R.; CONSTANTINO, C.J.L.; MOREIRA, W.C.; OLIVEIRA JR., O.N. **Electroactive layer-by-layer films of iron tetrasulfonated phthalocyanine.** *Synth. Met.*, v. 137, p. 945-946, 2003.

ZUCOLOTTO, V.; FERREIRA, M.; CORDEIRO, M.R.; CONSTANTINO, C.J.L.; MOREIRA, W.C.; OLIVEIRA JR., O.N. **Nanoscale manipulation of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications.** Sens. Actuators B, v. 113, p. 809-815, 2006.

ZUCOLOTTO V.; STRACK P. J.; SANTOS F. R.; BALOGH D. T.; CONSTANTINO C. J. L.; MENDONÇA C. R.; OLIVEIRA JR., O. N. **Molecular engineering strategies to control photo-induced birefringence and surface-relief gratings on layer-by-layer films from an azopolymer.** Thin Solid Films. v. 453, p. 110-113, 2004.



## 2. CAPÍTULO 02 - ARTIGO 1

### PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA: FILMES LAYER-BY-LAYER À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE E FTALOCIANINA DE NÍQUEL COMO PROPOSTA PARA SENSORES DE SEROTONINA

Monialine Sousa de Oliveira<sup>1</sup>; Emanuel Airton de Oliveira Farias<sup>1</sup>; Natália de Araujo Dionisio<sup>1</sup> e Carla Eiras<sup>1,2</sup>

1- Núcleo de Pesquisa em Biodiversidade e Biotecnologia, BIOTEC, *Campus* Ministro Reis Velloso, UFPI, Parnaíba, PI, 64202-020, Brasil.

2- Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados - LIMAV, *Campus* Ministro Petrônio Portela, CT, UFPI, Teresina-PI, 64049-550, Brasil.

#### RESUMO

Filmes finos e eletroativos surgem como alternativa ao desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados, os quais, ao serem empregados como camadas ativas na constituição de um sensor eletroquímico, resultarão na otimização de parâmetros como a sensibilidade e/ou seletividade destes dispositivos. Sendo assim, materiais como as ftalocianinas e nanopartículas metálicas têm sido empregados no desenvolvimento destes dispositivos. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo realizar uma prospecção tecnológica a fim de avaliar o perfil qualitativo e quantitativo de artigos e patentes, apresentando uma visão geral do estado atual de desenvolvimento científico de filmes finos produzidos à base de NiTsPc e CuNPs para aplicação como sensor eletroquímico na detecção da Serotonina. Para o levantamento de dados foram feitas pesquisas com as principais palavras-chave relacionadas a este estudo, tanto nas bases de periódicos *Web of science* e *Scopus*, como nas bases de patentes do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), Escritório Europeu de Patentes (EPO), e no Escritório Norte - Americano de Marcas e Patentes (USPTO). Na pesquisa realizada com a combinação das palavras-chave nos mostra que o trabalho proposto é inovador, visto que não foram encontrados artigos e patentes com abordagem semelhante.

**Palavras-chave:** filmes finos, ftalocianina de níquel, sensor, neurotransmissor, serotonina.

## ABSTRACT

Thin and electroactive films emerge as an alternative to the development of chemically modified electrodes, which, when used as active layers in the constitution of an electrochemical sensor, will result in the optimization of parameters such as the sensitivity and / or selectivity of these devices. Thus, materials such as phthalocyanines and metal nanoparticles have been employed in the development of these devices. In this sense, this work had as objective to carry out a technological prospection in order to evaluate the qualitative and quantitative profile of articles and patents, presenting an overview of the current state of scientific development of thin films produced based on NiTsPc and CuNPs for application as sensor for detection of Serotonin. For the data collection, research was done with the main keywords related to this study, both in the Web of Science and Scopus journals databases, as well as in the patent bases of the National Institute of Industrial Property (Intstituto Nacional de Propriedade Itelectual, INPI, Brazil), European Patent Office ( EPO), and the US Patent and Trademark Office (USPTO). In the research carried out with the combination of the keywords it shows that the proposed work is innovative, since no articles and patents with similar approach were found.

**Key words:** thin films, nickel phthalocyanine, sensor, neurotransmitter, serotonin.

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais sensíveis à detecção de substâncias químicas como os neurotransmissores, dentre eles, dopamina, e serotonina, são imprescindíveis em função de sua importância fisiológica nas áreas da Química, Biomedicina e Neuroquímica, visto que estes neurotransmissores são responsáveis pela liberação de alguns hormônios, pela regulação do humor, sono, apetite, ritmo cardíaco, temperatura corporal, sensibilidade a dor, movimentos e as funções intelectuais. Explicando assim a grande necessidade da existência de técnicas que sejam efetivas na detecção destes compostos (BANSKOTA *et al.*, 2017).

Portanto, o interesse no desenvolvimento de sensores eletroquímicos referem-se a sua portabilidade, facilidade de automação, possibilidade de miniaturização e baixo custo (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006).

Dentre as áreas de interesse da Nanotecnologia, tem sido bastante explorado o estudo de filmes finos fabricados a partir da técnica de automontagem do tipo camada-por-camada

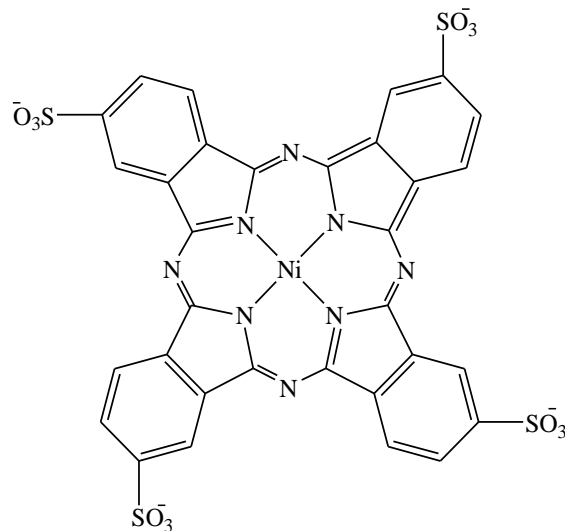
(do inglês *Layer-by-Layer - LbL*). Relatada pela primeira vez por Decher e seus colaboradores (1992) para polieletrólitos, a técnica *LbL* tem vantagens consideráveis relacionadas a custos operacionais, eficiência e arquitetura molecular do filme (DECHER, 1997; VIEIRA *et al.*, 2013).

Um dos materiais utilizados no desenvolvimento dos filmes são as ftalocianinas, Figura 01, que têm em sua composição quatro unidades isoindol, dezoito elétrons  $\pi$  deslocalizados no anel macrociclo e um sistema com grande efeito de conjugação proporcionando elevada estabilidade devido ao efeito de ressonância eletrônica existente nesta estrutura. Os dois átomos de hidrogênio centrais podem ser substituídos por mais de 10 metais da Tabela Periódica, como por exemplo, o níquel (Ni), Figura 01. Podem ainda haver substituições dos 16 átomos de hidrogênio periféricos presentes nos anéis benzênicos substituindo-os por halogênios, grupos orgânicos e inorgânicos, para uma melhor solubilidade em água (CRESPILHO; SILVA; ZUCOLOTTI, 2007). Além disso, as ftalocianinas não apresentam toxicidade, são semicondutoras e possuem atividade eletroquímica bem definida e elevada reatividade química devido à presença de quatro anéis benzênicos no macrociclo como já citado. Essas propriedades proporcionam seu uso em aplicações nas áreas de eletrônica molecular, dispositivos fotossensíveis, sensores analíticos, memória óptica, armazenamento de informações, de energia, e em sistemas eletroquímicos para a conversão de energia (VIEIRA *et al.*, 2013)

Entre as diferentes ftalocianinas metálicas já estudadas, a ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc), Figura 01, tem sido utilizada em filmes *LbL* devido a sua carga negativa em solução aquosa e propriedades semicondutoras, que são aspectos adequados que permitem sua combinação com outros materiais tais como a polianilina, poli(alilamina hidrocloreada) e nanopartículas metálicas entre outros, vislumbrando melhorias em suas propriedades (ZAMPA *et al.*, 2007; SAKA *et al.*, 2016).

Além dos corantes, como as ftalocianinas, outro material de interesse na formação de filmes finos são as nanopartículas metálicas, dentre as quais podemos citar as nanopartículas de cobre (CuNPs). O Cu é um metal de transição altamente dúctil e condutor térmico ou elétrico, as CuNPs desempenham um papel crucial em muitas aplicações, tais como lubrificantes, catalisadores, materiais eletrônicos, dispositivos ópticos e sensores (JEONG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2015).

**Figura 01:** Estrutura química da ftalocianina tetrasulfonada de níquel.



(Fonte: autoria própria, 2016)

Os filmes *LbL* desenvolvidos a partir da conjugação destes dois materiais (NiTsPc e CuNPs) podem ser aplicados para a detecção da Serotonina (SE), um neurotransmissor que desempenha um importante papel no sistema nervoso, responsável pela liberação de alguns hormônios, e outras funções já citadas, podendo causar a depressão quando em baixa concentração no organismo (BANSKOTA *et al.*, 2017; MARCILLA; MUÑOZ; SATUÉ, 2017).

Este trabalho teve como objetivo realizar uma prospecção tecnológica afim de avaliar o perfil qualitativo e quantitativo de artigos e patentes, apresentando uma visão geral do estado atual de desenvolvimento científico sobre filmes finos à base de NiTsPc e CuNPs aplicados em sensores eletroquímicos na detecção da Serotonina.

## 2. METODOLOGIA

Para o levantamento de dados foram pesquisadas as bases de periódicos *Web of science* e *Scopus*, enquanto para a busca de patentes foram usadas as bases do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), do Escritório Europeu de Patentes (EPO) e do Escritório Norte - americano de Marcas e Patentes (USPTO).

O levantamento foi feito em fevereiro de 2017, utilizando como palavras-chave os termos em inglês nas bases internacionais e em português na busca de patente na base nacional INPI: “*Thin film*” (filme fino), “*NiTsPc*” (ftalocianina tetrasulfonada de níquel), “*Copper nanoparticles*” (nanopartículas de cobre), “*Sensor*” (sensor), “*Serotonin*”

(serotonina). Na pesquisa de artigos os campos usados para delimitar a busca foram “título, resumo e/ou palavras-chave”. Para a busca de patentes foi usado o termo “resumo” nas bases USPTO e INPI. Já para a base EPO foi utilizado o termos “título e resumo” pois o site não permite somente filtrar a pesquisa em “resumo”. Na busca de artigos e patentes publicados, foi pesquisada além da sigla NiTsPc, o seu nome, ftalocianina de níquel, e assim somou-se os resultados encontrados. Em seguida, foram analisados os artigos e patentes encontrados com as seguintes combinações: “*Thin film*” AND “*NiTsPc*”, “*Thin film*” AND “*Copper nanoparticles*”, “*Thin film*” AND “*sensor*”, “*Thin film*” AND “*Serotonin*”, “*Thin film*” AND “*NiTsPc*” AND “*sensor*”, “*Thin film*” AND “*Copper nanoparticles*” AND “*sensor*”, “*Thin film*” AND “*NiTsPc*” AND “*Serotonin*”, “*Thin film*” AND “*Copper nanoparticles*” AND “*Serotonin*”, “*Thin film*” AND “*sensor*” AND “*Serotonin*”, “*Thin film*” AND “*NiTsPc*” AND “*Copper nanoparticles*” AND “*sensor*” e “*Thin film*” AND “*NiTsPc*” AND “*Copper nanoparticles*” AND “*sensor*” AND “*Serotonin*” para que as buscas fossem refinadas de acordo com o trabalho realizado. Foram analisados todos os artigos publicados nos últimos 10 anos e pedidos de patentes sem restrição de tempo.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. ANÁLISE DOS ARTIGOS PUBLICADOS

A Tabela 01 apresenta o número de artigos encontrados com as palavras-chave escolhidas e delimitadas aos campos de “título, resumo e/ou palavras-chave”. Pode-se observar um número elevado de artigos publicados nos dois bancos de dados, quando pesquisadas as palavras “*Thin Film*”, “*NiTsPc*” “*Copper nanoparticles*”, “*Sensor*”, “*serotonin*”, este número tem uma redução ao se proceder com a combinação das mesmas duas a duas “*Thin Film*” AND “*NiTsPc*”, “*Thin Film*” AND “*copper nanoparticles*”, “*Thin Film*” AND “*sensor*”. Uma diminuição mais expressiva nas quantidades de publicações encontradas foi observada para a combinação “*Thin film*” AND “*serotonin*”, como também para combinações com três palavras-chave: “*Thin Film*” AND “*NiTsPc*” AND “*sensor*”, “*Thin film*” AND “*copper nanoparticles*” AND “*sensor*” e “*Thin film*” AND “*sensor*” AND “*serotonin*”. Nenhuma publicação foi encontrada para as seguintes combinações: “*Thin film*” AND “*NiTsPc*” AND “*serotonin*”, “*Thin film*” AND “*copper nanoparticles*” AND “*serotonin*”, “*Thin film*” AND “*NiTsPc*” AND “*copper nanoparticles* AND *sensor*” e “*Thin film*” AND “*NiTsPc*” AND “*copper nanoparticles*” AND “*sensor*” AND “*serotonin*”. Estes

resultados demonstram que pesquisas utilizando filmes de NiTsPc e nanopartículas de cobre como sensor para identificação de neurotransmissores como a serotonina, pode ser um sistema bastante inovador nas áreas de Química, Ciência dos Materiais e Biotecnologia.

**Tabela 01:** Número de artigos encontrados com combinações de palavras-chave nos bancos de dados *Web of Science* e *Scopus*.

Palavras - chave	Web of science	Scopus
Thin film	354.179	191.694
NiTsPc <sup>1</sup>	291	227
Copper nanoparticles	3.280	2.343
Sensor	1.254.043	578.973
Serotonin	60.152	63.156
Thin film AND NiTsPc <sup>1</sup>	75	52
Thin film AND copper nanoparticles	162	65
Thin film AND sensor	20.049	14.240
Thin film AND serotonin	12	5
Thin film AND NiTsPc <sup>1</sup> AND sensor	15	16
Thin film AND copper nanoparticles AND sensor	12	11
Thin film AND NiTsPc <sup>1</sup> AND serotonin	0	0
Thin film AND copper nanoparticles AND serotonin	0	0
Thin film AND sensor AND serotonin	2	2
Thin film AND NiTsPc <sup>1</sup> AND copper nanoparticles AND sensor	0	0
Thin film AND NiTsPc <sup>1</sup> AND copper nanoparticles AND sensor AND serotonin	0	0

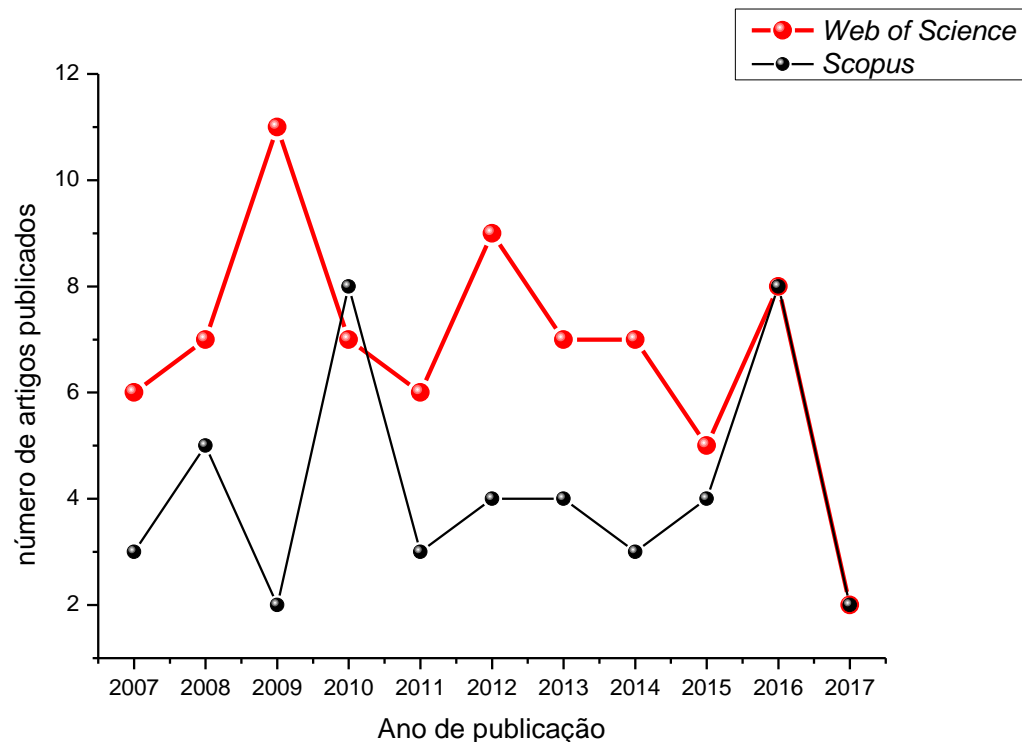
1 - Nickel tetrasulfonated phthalocyanine

**Fonte:** autoria própria (2017)

Nesta prospecção, os estudos realizados com a palavra-chave “*Thin Film*” AND “*NiTsPc*”, aparecem um total de 75 e 52 artigos publicados nas bases *Web of Science* e *Scopus* respectivamente, no período de 2007 a 2017. Realizando uma análise mais profunda averiguou-se a evolução anual do número de artigos publicados nas duas bases pesquisadas nos últimos 10 anos (Figura 02).

A partir da Figura 02 pode-se observar que o ano que ocorreu menos publicações na *Scopus* foi em 2009 com 2 publicações, um resultado bem divergente comparado ao *Web of Science* no qual foi o ano em que teve mais publicações. Já no ano de 2017, apenas duas publicações foram encontradas em ambas as bases até o momento. A base *Web of Science* nos anos de 2009 e 2012 apresentaram os maiores números de publicações sendo 11 e 9 artigos publicados, respectivamente. Na base *Scopus* o maior número de publicações foi de 8 artigos em dois anos distintos, 2010 e 2016, que podem estar relacionados aos investimentos na área tecnológica, bem como no desenvolvimento da Biotecnologia de 2009 aos dias atuais.

**Figura 02:** Evolução anual do número de artigos publicados nas bases *Web of Science* e *Scopus* para a combinação “*Thin film AND NiTsPc*”.



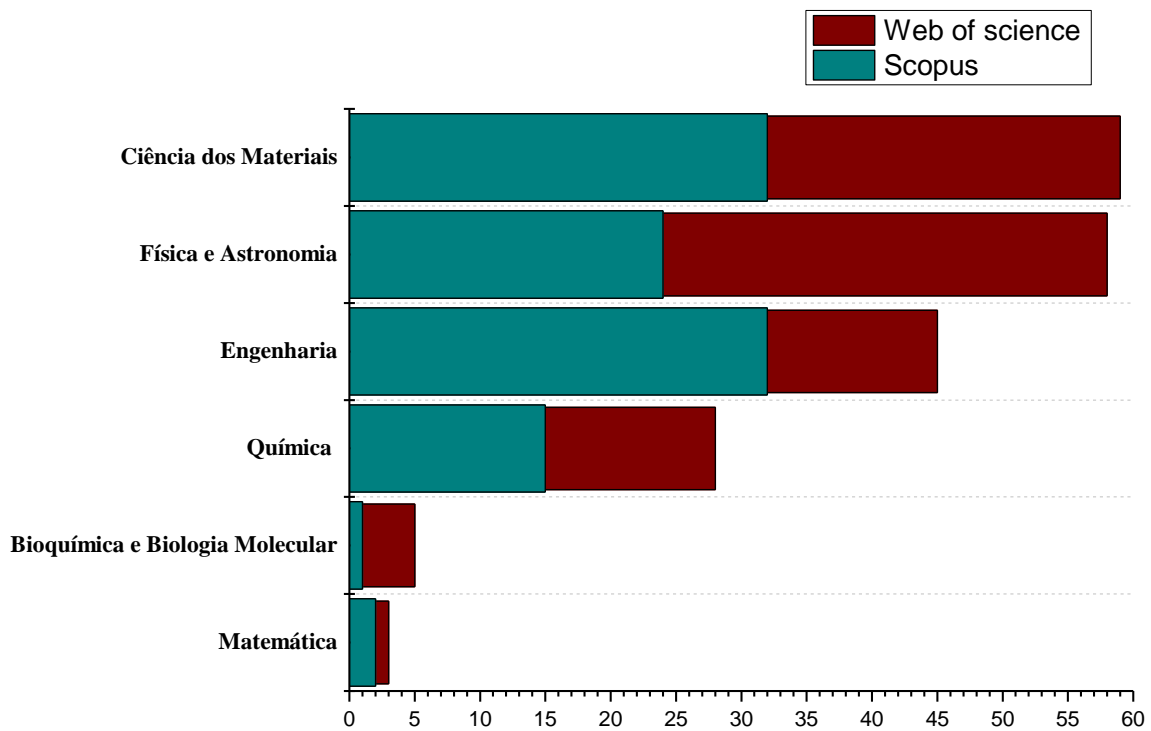
**Fonte:** autoria própria (2017)

Analisando mais detalhadamente os artigos encontrados com a combinação “*Thin film*” AND “*sensor*” AND “*serotonin*”, refinou-se um total de 4 artigos, somando-se ambas as bases *Web of Scienc* e *Scopus*, compreendendo as áreas de Química e Ciência dos Materiais. Isso nos mostra que as pesquisas para sensor associado a neurotransmissores como a serotonina são escassas principalmente na área biotecnológica. Dentre outros estudos, destaca-se o artigo de autoria GANJALI e LARIJANI, 2015 estudaram um sensor de

Citalopram, que é um inibidor seletivo da recaptção da serotonina, e sua aplicação para a análise de formulações farmacêuticas.

A evolução anual dos artigos publicados pela área de conhecimentos nas bases *Web of Science* e *Scopus* também foi averiguada e dentre os principais campos foi selecionado as áreas de Química, Ciência dos Materiais, Engenharia, Física e Astronomia, entre outros, conforme ilustrado na Figura 03.

**Figura 03:** Evolução anual do número de artigos publicados por área de conhecimento nas bases *Web of Science* e *Scopus* para a combinação “*Thin film AND NiTsPc*”.



**Fonte:** autoria própria (2017)

De uma forma geral a base *Web of Science* mostrou um número superior de artigos publicados em todas as áreas pesquisadas em comparação à base *Scopus*, Figura 03. Dentre as áreas que possuem mais publicações na *Web of Science* encontram-se a de Ciência dos Materiais e Física e Astronomia com 59 e 58 artigos publicados, respectivamente. Já na base *Scopus* as áreas de Ciência dos Materiais e Engenharia possuem os maiores números para esta base com 32 artigos publicados. A área de Bioquímica e Biologia Molecular possuem poucas



publicações, total de 6 artigos em ambas as bases (Figura 03), envolvendo filmes finos de ftalocianinas de níquel, mostrando que as pesquisas nestas áreas ainda são pouco difundidas.

### 3.2. ANÁLISE DAS PATENTES DEPOSITADAS

O número de patentes depositadas foi apurado em três bases distintas, europeia, americana e brasileira, correspondendo respectivamente às bases EPO, USPTO e INPI e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 02.

**Tabela 02.** Número de patentes depositadas por Base.

Palavras - chave	EPO	USPTO	INPI
Thin film	10.000	30.823	157
NiTsPc <sup>1</sup>	125	1	5
Copper nanoparticles	345	53	14
Sensor	10.000	166.555	8.045
serotonin	7.827	1.128	235
Thin film AND NiTsPc <sup>1</sup>	2	6	0
Thin film AND copper nanoparticles	2	15	0
Thin film AND sensor	10.000	4.865	8
Thin film AND serotonin	2	15	0
Thin film AND NiTsPc <sup>1</sup> AND sensor	0	1	0
Thin film AND copper nanoparticles AND sensor	0	3	0
Thin film AND NiTsPc <sup>1</sup> AND serotonin	0	0	0
Thin film AND copper nanoparticles AND serotonin	0	0	0
Thin film AND sensor AND serotonin	0	0	0
Thin film AND NiTsPc <sup>1</sup> AND copper nanoparticles AND sensor	0	0	0
Thin film AND NiTsPc <sup>1</sup> AND copper nanoparticles AND sensor AND serotonin	0	0	0

1 - Nickel tetrasulfonated phthalocyanine

**Fonte:** autoria própria (2017)

Na pesquisa com as palavras-chave isoladas: “*Thin Film*”, “*NiTsPc*”, “*Copper nanoparticles*”, “*sensor*” e “*serotonin*” foi encontrado um número elevado de patentes, mas

quando realizada a combinação entre duas palavras, como por exemplo no caso de “*Thin film*” AND “*NiTsPc*”, fazendo-se uma exclusão das patentes repetidas, foram encontradas apenas 6 patentes, nas bases internacionais e nenhuma na base brasileira.

A primeira patente trata de um Método de produção de filmes finos para sensores de umidade (US 2017023580 A1). A segunda patente se refere a um Método para a preparação de filme fino orgânico cristalino (JPH026384 A); a terceira trata de Filmes finos baseados em polímeros integrados a capacitores, pacotes contendo mesmo e métodos a eles relacionados (US 20080145622 A1); a quarta é sobre Métodos de síntese de nanofios metálicos (US 20070059928 A1); a quinta se refere a um Transistor de filme fino orgânico vertical e Transistor de emissão de luz orgânica (US 20060145144 A1); e por último a sexta patente trata de uma Unidade de exibição e seu método de condução (US 20050174623 A1).

No entanto, para as combinações das palavras-chave: “*Thin film*” AND “*NiTsPc*” AND “*serotonin*”, “*Thin film*” AND “*copper nanoparticles*” AND “*serotonin*”, “*Thin film*” AND “*sensor*” AND “*serotonin*”, “*Thin film*” AND “*NiTsPc*” AND “*copper nanoparticles*” AND “*sensor*” e “*Thin film*” AND “*NiTsPc*” AND “*copper nanoparticles*” AND “*sensor*” AND “*serotonin*” nenhuma patente foi encontrada (Tabela 02) em que a proposta apresentada para o estudo do desenvolvimento de um filme fino, do tipo *LbL*, tenha sido produzido para a detecção da serotonina, diante disso, verifica-se a originalidade do trabalho proposto.

#### 4. CONCLUSÕES

Os dados apresentados nos mostram a inexistência de artigos científicos relacionados ao desenvolvimento de filmes finos à base de nanopartículas de cobre conjugado com ftalocianinas de níquel aplicados em sensores eletroquímicos para a detecção de serotonina. Sendo assim, este estudo mostra-se inovador até o presente momento, pois também não foram encontradas patentes nas bases pesquisadas para as combinações das palavras-chave: “*Thin film*” AND “*NiTsPc*” AND “*copper nanoparticles*” AND “*sensor*” AND “*serotonin*”, ou seja, as principais palavras-chave envolvidas neste estudo.

Vale ressaltar que na busca de patentes com a combinação das palavras-chave “*Thin film*” AND “*NiTsPc*” encontrou-se 6 patentes nas bases internacionais, sugerindo que aplicações envolvendo filmes com este corante ainda são pouco difundidas.

Portanto, o trabalho sugere uma inovação tecnológica por meio deste estudo prospectivo, subsidiando aos pesquisadores informações atualizadas sobre os materiais propostos.

## 5. REFERÊNCIAS

BANSKOTA, S.; REGMI, S.C.; GAUTAM, J.; GURUNG, P.; LEE, Y. J.; KU, S.K.; LEE, J. H.; LEE, J.; CHANG, H.W.; PARK, S.J.; KIM, J. A. **Serotonin disturbs colon epithelial tolerance of commensal E. coli by increasing NOX2-derived superoxide.** *Free Radical Biology and Medicine*, v. 106, p. 196-207, 2017.

CRESPILHO, F. N.; SILVA, W. C.; ZUCOLOTTI, V. **Supramolecular assemblies of metallophthalocyanines: Phycicochemical properties and applications.** *Catalysis and Photochemistry in Heterogeneous Media*. India: Trivadium, 2007.

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

GANJALI, M. R.; LARIJANI, B. **All-solid-state citalopram sensor and its application for the analysis of pharmaceutical formulations.** *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry* V. 7, ed. 5, P.635-646, 2015.

JEONG, S.; SONG, H. C.; LEE, W. W.; LEE, S. S.; CHOI, Y.; SON, W.; KIM, E. D.; PAIK, C. H.; OH, S. H.; RYU, B. H. **Stable Aqueous Based Cu Nanoparticle Ink for Printing Well-Defined Highly Conductive Features on a Plastic Substrate.** *Langmuir*, v. 27, p. 3144 – 3149, 2011.

LI, Y.; HUO, Y.; LI, C.; XING, S.; LIV, L.; ZOU, G. **Thermal analysis of Cu-organic composite nanoparticles and fabrication of highly conductive copper films.** *Journal of Alloys and Compounds*. V. 649, p. 1156 – 1163, 2015.

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. **Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos.** *Quím. Nova*, v. 29, n.6, p.1318-1325, 2006.

MARCILLA, M.; MUÑOZ, A.; SATUÉ, K. **Longitudinal changes in serum catecholamines, dopamine, serotonin, ACTH and cortisol in pregnant Spanish mares.** *Research in Veterinary Science*, v. 115, p. 29-33, 2017.

SAKA, E. T.; KOBAK, R. Z. U.; ALP, H.; SARKI, G.; KOCA, A.; KANTEKIN, H. **Electrochemical and spectroelectrochemical properties of new metal free, nickel(II), lead(II) and zinc(II) phthalocyanines.** *Synthetic Metals*. v. 217, p. 295 – 303, 2016.

VIEIRA, N.C.S.; FIGUEIREDO, A.; FERNANDES, E.G.R.; GUIMARÃES, F.E.G.; ZUCOLOTTO, V. **Nanostructured polyaniline thin films as urea-sensing membranes in field-effect devices.** *Synthetic Metals*. v. 175, p. 108-111, 2013.

ZAMPA, M. F.; De BRITO, A.F.; KITAGAWA, I. L.; CONSTANTINO, C. J. L.; OLIVEIRA Jr, O. N.; Da CUNHA, H. N.; ZUCOLOTTO, V.; Dos SANTOS Jr, J. R.; EIRAS, C. **Natural Gum-Assisted Phthalocyanine Immobilization in Electroactive Nanocomposites: Physicochemical Characterization and Sensing Applications.** *Biomacromolecules*, v. 8, n. 11, 3408-3413, 2007.

### 3. CAPÍTULO 03 – ARTIGO 2

## FILMES *LBL* À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE E FTALOCIANINA DE NÍQUEL COMO PROPOSTA PARA O DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA SEROTONINA

Monialine Sousa de Oliveira<sup>1</sup>, Emanuel Airton de Oliveira Farias<sup>1</sup>, Agline Maria Santos de Sousa<sup>2</sup>, Natália de Araújo Dionísio<sup>1</sup>, Durcilene Alves da Silva<sup>1</sup>  
e Carla Eiras<sup>3</sup>

1- Núcleo de Pesquisa em Biodiversidade e Biotecnologia, BIOTEC, Campus Ministro Reis Velloso, UFPI, Parnaíba, PI, 64202-020, Brasil.

2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, IFPI, Campus Parnaíba, 64210260, Parnaíba – PI, Brasil.

3. Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados - LIMAV, Campus Ministro Petrônio Portela, CT, UFPI, Teresina-PI, 64049-550, Brasil.

### RESUMO

Materiais semicondutores tais, como ftalocianinas e nanopartículas metálicas tem sido incorporadas na estrutura de filmes finos como alternativa para melhoria de seu desempenho frente a seletividade e sensibilidade destes dispositivos. Neste sentido, este estudo teve como objetivo o desenvolvimento de filmes finos produzidos a partir de nanopartículas de cobre (CuNPs) intercaladas em conjunto com ftalocianinas de níquel (NiTsPcs) pela técnica *Layer-by-Layer* de automontagem. Neste trabalho serão apresentados os resultados experimentais desde a síntese e a caracterização das CuNPs ao seu emprego na formação dos filmes quadricamadas em duas arquiteturas distintas: PAH/CuNPs/PAH/NiTsPc e PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs. Os filmes foram caracterizados pela técnica eletroquímica de Voltametria Cíclica em tampão Britton-Robinson (BR), no intervalo de potencial entre -0,3 a 1,0 V (*vs* ECS) e também por espectroscopia na região do UV-Vis. O filme PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs, contendo 5 quadricamadas, mostrou os melhores resultados de eletroatividade, reversibilidade e estabilidade eletroquímicas quando comparado ao filme PAH/CuNPs/PAH/NiTsPc. A cinética de crescimento do filme PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs foi monitorada por espectroscopia na região do UV-Vis mostrando comportamento

característico de sistemas autorregulados. Em uma etapa posterior, o filme PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs aqui desenvolvido foi submetido a um teste de detecção do neurotransmissor Serotonina a  $20 \mu\text{molL}^{-1}$ . Os resultados obtidos mostraram um aumento de 400% nos valores de densidade de corrente para o filme na presença do neurotransmissor ( $31,7 \mu\text{A}$ ) quando comparado ao valor obtido na ausência do mesmo ( $7,7 \mu\text{A}$ ). Além disso, o valor de corrente manteve-se elevado ( $32,4 \mu\text{A}$ ) também para a condição em que a serotonina foi adicionada ao meio conjuntamente com um de seus interferentes o ácido ascórbico. Outro aspecto importante a ser ressaltado é que o filme proposto possui capacidade de ser reutilizado em análises sucessivas na detecção de serotonina.

**Palavras-chave:** filme fino, NiTsPc, CuNPs, sensor eletroquímico, serotonina.

## ABSTRACT

Semiconductive materials such as phthalocyanines and metal nanoparticles have been incorporated into the thin film structure as an alternative to improve their performance against the selectivity and sensitivity of these devices. In this sense, this study aimed to develop thin films produced from copper nanoparticles (CuNPs) interspersed with nickel phthalocyanines (NiTsPc) by the self-assembly Layer-by-Layer technique. This work will present the experimental results from the synthesis and characterization of the CuNPs to their use in the formation of the quadrilayers films in two different architectures: PAH/CuNPs/PAH/NiTsPc and PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs. The films were characterized by the electrochemical technique of Cyclic Voltammetry in Britton-Robinson (BR) buffer, in the potential range between  $-0.3$  to  $1.0$  V (vs SCE) and by UV-Vis spectroscopy. The PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs film, containing 5 quadrilayers, showed the best electrochemical, reversibility and electrochemical stability results when compared to PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs films. The growth kinetics of PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs films was monitored by spectroscopy in the UV-Vis region showing characteristic behavior of self-regulating systems. At a later stage, the PAH / NiTsPc / PAH / CuNPs film was submitted to a test of dection of  $20 \mu\text{molL}^{-1}$  serotonin neurotransmitter. The results showed a 400% increase in current density values for the film in the presence of the neurotransmitter ( $31.7 \mu\text{A}$ ) when compared to the value obtained in the absence of the same ( $7.7 \mu\text{A}$ ). In addition, the present value was elevated ( $32.4 \mu\text{A}$ ) also to a condition where serotonin was added to the medium together with one of its interfering, the

ascorbic acid. Another important aspect to be Highlighted is that the proposed film has the capacity to be reused in successive analyzes in the detection of serotonin.

**Key words:** thin films, nickel phthalocyanine, sensor, neurotransmitter, serotonin.

## 1. INTRODUÇÃO

Dentre as áreas de interesse da Nanotecnologia, tem sido bastante explorado o estudo de filmes finos fabricados a partir da técnica de automontagem do tipo camada-por-camada (do inglês *Layer-by-Layer* - *LbL*). Esta técnica vem permitindo o desenvolvimento de novos materiais com excelente organização estrutural em nível molecular (ZUCOLOTTO *et al.*, 2006; FARIAS *et al.*, 2014).

A técnica *LbL* permite controlar a espessura do filme formado a partir do número de camadas adsorvidas, além de possibilitar a incorporação de grupos funcionais em sua estrutura multicamadas, os quais podem alterar as propriedades finais do filme possibilitando seu uso no desenvolvimento de novos dispositivos (DURAN; MATTOSO; MORAIS, 2006; ZUCOLOTTO *et al.*, 2006; ARIGA; HILL, 2007).

A técnica de automontagem baseia-se na adsorção espontânea de moléculas com cargas opostas sobre um substrato sólido e têm sido utilizada para a deposição de filmes finos multicamadas formados a partir da combinação de diferentes classes de materiais, incluindo polieletrólitos, polímeros condutores, proteínas, fulerenos, etc. (XU *et al.*, 2015). Uma das principais vantagens do método *LbL* é a simplicidade do aparato experimental necessário para a preparação dos filmes. No entanto, também podemos destacar a possibilidade de se fazer o controle sobre as propriedades finais do filme a partir das condições experimentais empregadas (XU *et al.*, 2015). Além disso, a possibilidade de se conjugar materiais com naturezas e propriedades diferentes, pode promover o surgimento de novas propriedades quando estes são imobilizados na forma de filme com alta organização estrutural e molecular, (VIEIRA *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2015).

Dentre os diversos materiais que tem sido processados sob a forma de filmes *LbL*, têm-se destacado as ftalocianinas, que são macromoléculas que possuem ligantes macrocíclicos aromáticos constituídos por um sistemas  $\pi$  conjugado, deslocalizado e estabilizado por 18 pares de elétrons (CRESPILHO; SILVA; ZUCOLOTTO, 2007). As ftalocianinas não apresentam toxicidade, são semicondutoras e possuem atividade eletroquímica bem definida e elevada reatividade química devido à presença de quatro anéis

benzênicos no macrociclo (LEZNOFF; LEVER, 1989). Portanto, as ftalocianinas têm atenção especial devido suas propriedades características de um material semicondutor, estabilidade térmica e química (ZAMPA *et al.*, 2007; SAKA *et al.*, 2016).

Devido às suas propriedades físicas e químicas, tem crescido as pesquisas em aplicações tecnológicas das ftalocianinas envolvendo dispositivos eletrônicos como fotocopiadoras, células solares, displays eletrocromicos, células de combustível, bem como a sua utilização na fabricação de filmes *LbL* como sensores eletroquímicos para a detecção de diversos analitos (CRESPILHO *et al.*, 2005; DING *et al.*, 2005; SON; PARK; KIM, 2006; SAKA *et al.*, 2016)

Entre as diferentes ftalocianinas metálicas já estudadas, a ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc) possui características tais como, absorção na região do UV-Visível, fotocondutividade, atividades fotoquímica, eletrocromismo, luminescência, etc. (ZAMPA *et al.*, 2007; SAKA *et al.*, 2016).

As CuNPs também tem despertado interesse na produção de filmes *LbL*, pois desempenha um papel crucial em muitas aplicações, tais como lubrificantes, catalisadores, nanofluidos de transferência térmica, materiais eletrônicos e dispositivos ópticos. Sendo assim, as propriedades das ftalocianinas de níquel podem ser somadas àquelas encontradas em outros materiais, tais como as nanopartículas de cobre (CuNPs), visando assim o desenvolvimento de novos materiais. (XIONG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2015).

Neste trabalho, propomos pela primeira vez o desenvolvimento de filmes *LbL* à base de NiTsPc e CuNPs imobilizados em uma estrutura do tipo “sanduiche”. A poli(alilamina hidrocloreada) - PAH foi utilizada como polímero catiônico para a união das camadas dos materiais de interesse. Os filmes foram depositados sobre eletrodos de ITO (Óxido de Estanho dopado com Índio) e caracterizados pelas técnicas de Voltametria Cíclica (VC) e Espectroscopia na região do UV Visível (UV – Vis). Em etapa final, os filmes foram testados quanto a sua capacidade de detectar neurotransmissores, tais como a Serotonina.

## **2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### *2.1. Materiais e reagentes*

A NiTsPc e a PAH foram adquiridas comercialmente da Aldrich e utilizadas sem purificação prévia. Os reagentes utilizados no preparo do tampão Britton-Robinson (BR) foram adquiridos da Merck, sendo eles; ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), ácido acético ( $CH_3COOH$ ) e



ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), e o perclorato de sódio ( $\text{NaClO}_4$ ) adquirido da Aldrich. O tampão fosfato (PBS), o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e o ácido clorídrico (HCl) utilizados como eletrólitos suporte também foram adquiridos da Aldrich. Os reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de cobre foram borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$  - Aldrich), sulfato de cobre (II)  $\text{CuSO}_4$  (Aldrich), poli(vinil sulfônico) – (PVS - Aldrich) e ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  - Aldrich). Todos os reagentes utilizados neste estudo possuem padrão analítico.

## 2.2. Preparação dos eletrólitos de suporte

Para o preparo do tampão BR foram empregadas soluções dos ácidos  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  todas à concentração de  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ . Já a solução do  $\text{NaClO}_4$  foi preparada a  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ao final de seu preparo, o tampão BR ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) registrou pH 2,2 a. O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi preparado a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  com pH 1,0, enquanto o PBS e o HCl a  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , com pH 1,5 e 1,0 respectivamente. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura, sistema Milli-Q.

## 2.3. Preparo das soluções utilizadas na produção dos filmes

As soluções da NiTsPc e PAH foram preparadas na concentração de  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ , empregando-se água ultrapura, sistema Milli-Q. O pH final dessas soluções foi medido em 3,9 e 2,8, respectivamente. O processo para obtenção das CuNPs, as quais foram intercaladas com a NiTsPc e a PAH será descrito a seguir.

## 2.4. Síntese e caracterização das nanopartículas de cobre

Para a síntese das CuNPs foram testados diferentes combinações dos reagentes de forma a encontrar as melhores condições de síntese que resultassem na otimização das propriedades finais das nanopartículas formadas. As proporções estudadas entre os reagentes foram baseadas na metodologia proposta por ARAGÃO *et al.*, 2016, com algumas adaptações. Para a síntese das CuNPs, o sulfato de cobre  $\text{CuSO}_4$ , foi empregado como fonte dos íons metálicos de interesse, como estabilizante das nanoestruturas a serem formadas empregou-se o PVS e como agentes redutores o  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . A Tabela 01 resume as diferentes proporções testadas entre os reagentes empregados nas sete sínteses realizadas.

O sucesso da síntese das nanopartículas de Cu foi acompanhada por espectroscopia na região do UV-Vis empregando um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-1800.

**Tabela 01:** Parâmetros utilizados nas sínteses de CuNPs.

	<u>Síntese</u> <u>1</u>	<u>Síntese</u> <u>2</u>	<u>Síntese</u> <u>3</u>	<u>Síntese</u> <u>4</u>	<u>Síntese</u> <u>5</u>	<u>Síntese</u> <u>6</u>	<u>Síntese</u> <u>7</u>
<b>CuSO<sub>4</sub></b> (mmol L <sup>-1</sup> )	10	10	10	1	1	1	1
<b>PVS</b> (g L <sup>-1</sup> )	2,5	1,25	0,25	1,25	1,25	1,25	1,25
<b>Temperatura (°C)</b>	50	50	50	50	50	80	50
<b>NaBH<sub>4</sub> a 0,1mol L<sup>-1</sup></b> 1 (μL)	500	500	500	500	500	1000	1000
<b>Ácido ascórbico</b> (mol L <sup>-1</sup> )	1,13	1,13	1,13	1,13	0,57	1,13	1,13
<b>Tempo de Síntese</b> (h)	72	72	72	72	72	72	96

(Fonte: condições testadas neste estudo).

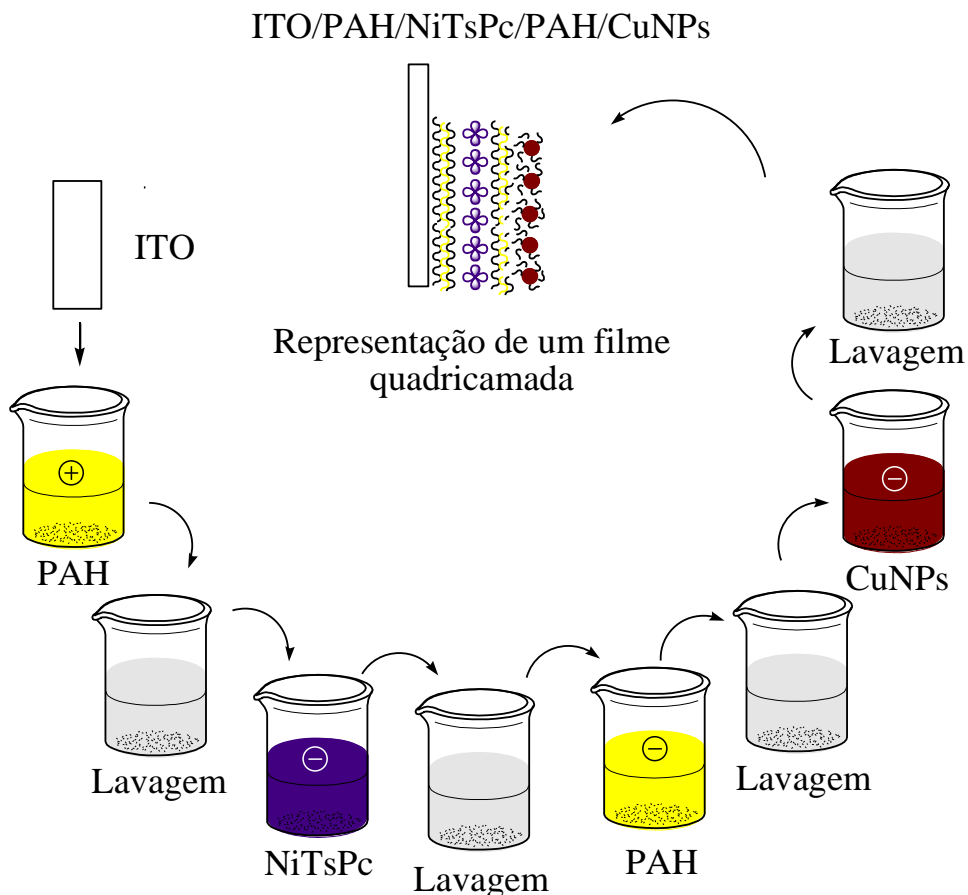
O tamanho médio das CuNPs, bem como a distribuição de tamanho da amostra, obtido a partir do Índice de polidispersão (PDI do inglês *Polydispersity index*) foram obtidos pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS do inglês *Dynamic Light Scattering*). As medidas de potencial zeta foram obtidas a partir da atividade eletroforética da amostra. Todas estas informações foram obtidas em sala climatizada a 25 °C, com auxílio do equipamento Zetasizer Nano ZS90 da MALVERN, empregando-se um laser do gás He-Ne (633 nm) e um ângulo de espalhamento fixado em 90°.

## 2.5. Preparação dos filmes LbL de NiTsPc e CuNPs

Antes da adsorção dos filmes, os substratos foram submetidos a um rigoroso procedimento de limpeza (Kern, 1984), que teve por objetivo remover as impurezas que venham a impedir o processo de adsorção de material, comprometendo a qualidade do filme formado.

Após limpeza dos substratos, foram adsorvidas camadas alternadas de PAH (polieletrólito catiônico), NiTsPc e CuNPs, ambos com caráter aniônico, de forma a gerar arquiteturas em quadricamadas, conforme mostra o esquema ilustrado na Figura 01. Duas arquiteturas em quadricamadas foram obtidas para este estudo; ITO/PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs e ITO/PAH/CuNPs/PAH/NiTsPc.

**Figura 01:** Esquema ilustrativo para o método de deposição do eletrodo de ITO modificado com filme quadricamada de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs.



(Fonte: esquema produzido pelo autor).

O processo de deposição, Figura 01, foi iniciado a partir da imersão do substrato ITO ( $A = 0,32 \text{ cm}^2$ ) em solução de PAH, onde foi mantido durante 5 minutos. Ao final deste

período, o sistema ITO/ monocamada de PAH, foi lavado em água ultrapura e seco sob leve fluxo do gás  $N_2$  e, em seguida foi imerso na solução de NiTsPc onde também foi mantido durante 5 minutos e, em seguida lavado e seco com  $N_2(g)$ , gerando assim um filme bicamada de PAH/NiTsPc sobre a superfície do ITO. O ITO modificado com o filme bicamada de PAH/NiTsPc foi novamente imerso na solução de PAH (5 minutos), para que em seguida, sob a tricamada formada PAH/NiTsPc/PAH fosse finalmente adsorvidas as CuNPs. As etapas de lavagem, secagem e o tempo de adsorção foram mantidos padronizados para cada etapa do processo de deposição. Vale ressaltar que a sequência de adsorção dos materiais de interesse também foi investigada, sendo assim duas arquiteturas em quadricamadas foram formadas e estudadas; ITO/PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs e ITO/PAH/CuNPs/PAH/NiTsPc. Este estudo foi realizado em busca da sequência de deposição que resultasse em maiores interações entre os polieletrólitos.

## 2.6. Caracterização dos filmes quadricamadas

Os filmes *LbL* foram caracterizados eletroquimicamente pela técnica de Voltametria Cíclica (VC) e Espectroscopia na região do UV-Vis. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com auxílio de um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB modelo PGSTAT 128N e auxílio de uma célula eletroquímica com capacidade de 10,0 mL. O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi utilizado como eletrodo de referência. Como contra-eletrodo utilizou-se uma placa de platina com área de 2,00 cm<sup>2</sup>. Já o filme automontado (*LbL*) depositado sobre o substrato de ITO (área de 0,32 cm<sup>2</sup>) foi utilizado como eletrodo de trabalho. Como eletrólito suporte foi empregado o tampão Britton – Robinson a 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Outros tampões também foram avaliados como poderá ser observado na seção de resultados. No caso das análises de espectroscopia na região do UV-Vis, os filmes foram adsorvidos sobre substratos de vidro comum e a formação das quadricamadas foi monitorada empregando-se também um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-1800.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Caracterização das CuNPs

#### 3.1.1. Tamanho e carga

No intuito de se conseguir CuNPs que exibissem os menores valores de tamanho médio de nanopartículas (DLS), bem como, os menores valores de distribuição de tamanho (PDI), foram testadas sete sínteses, nas quais foram variadas apenas as proporções entre os reagentes envolvidos nas sínteses a partir de algumas adaptações feitas no trabalho de ARAGÃO *et al.*, 2016 (ver Tabela 01). A Tabela 02 apresenta os valores de DLS e PDI obtido para cada síntese proposta.

**Tabela 02:** Dados de tamanho e PDI encontrados para as CuNPs.

	<u>Síntese 1</u>	<u>Síntese 2</u>	<u>Síntese 3</u>	<u>Síntese 4</u>	<u>Síntese 5</u>	<u>Síntese 6</u>	<u>Síntese 7</u>
<b>DLS (nm)</b>	760,8	626,4	478,6	185,1	341,2	292,4	259,8
<b>PDI</b>	0,491	0,309	0,480	0,517	0,587	0,606	0,107

(**Fonte:** dados obtidos nesta pesquisa).

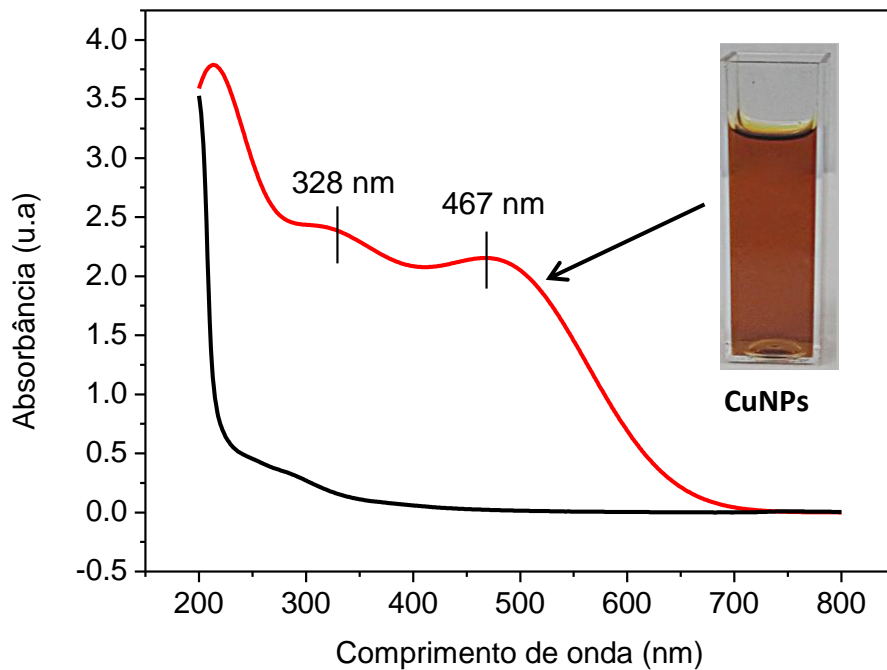
Dentre as sínteses realizadas, as condições empregadas para a síntese 4, Tabela 02, resultaram em CuNPs com menores valores de tamanho médio (185,1 nm), entretanto, apresentando dispersão polimodal, o que refletiu no alto valor de PDI (0,571). Por outro lado, na síntese 7, Tabela 02, as nanopartículas obtidas apresentaram diâmetro médio de 259,8 nm e distribuição unimodal com um PDI de 0,107. Mediante a estes resultados, as nanopartículas obtidas pela 7ª rota de síntese foram selecionadas para a construção dos filmes *LbL*. Posteriormente, foi medido o potencial zeta das CuNPs obtidas na síntese 7, o qual foi estimado em -16,8 mV.

### 3.1.2. Caracterização por Espectroscopia na região do UV - Vis

Nanopartículas de metais de transição, tais como, Ag, Au e Cu apresentam bandas de absorção, a qual está relacionada à ressonância plasmônica de superfície destas nanoestruturas (CHEN; SOMMERS, 2001). Desta forma, a espectroscopia na região do UV-Vis mostra-se uma técnica muito útil para o estudo de nanopartículas metálicas, uma vez que as posições e formas das bandas de absorção podem nos fornecer informações a respeito da forma e do

tamanho destas estruturas (CHEN; SOMMERS, 2001; XIONG *et al.*, 2011). Na Figura 02, é mostrado o espectro de UV-Vis para as CuNPs obtidas pela 7ª rota de síntese.

**Figura 02:** Espectro de absorção na região UV-Vis das CuNPs. Para fins comparativos também é mostrado o espectro do estabilizante (PVS) empregado na síntese das nanoestruturas (linha preta).



(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

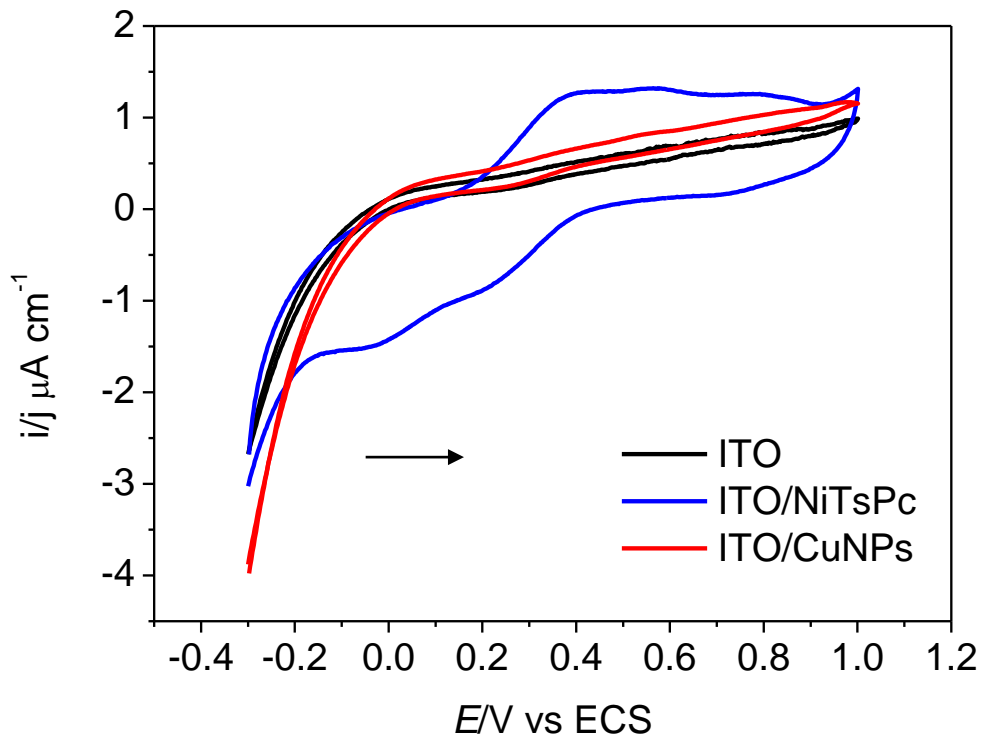
A banda de absorção observada em torno de 328 nm corresponde ao produto de oxidação do ácido ascórbico presente no meio reacional, comprovado anteriormente em outros estudos (XIONG *et al.*, 2011). A segunda banda de absorção em torno de 467 nm é característica de nanopartículas de cobre, as quais podem apresentar coloração marrom após a sua síntese, tal como observado em nossos estudos, na foto apresentada como *inset* da Figura 02. A literatura reporta que durante a redução dos íons de Cu (II), as moléculas de ácido ascórbico encapsulam este íon e o reduzem a Cu (0) (XIONG *et al.*, 2011), portanto, acredita-se que as nanopartículas aqui obtidas são de Cobre em sua forma elementar. Entretanto, futuras análises de DRX poderão confirmar estas hipóteses.

### 3.2. Caracterização por voltametria cíclica dos filmes LbL

#### 3.2.1. Estudo da eletroatividade e sequência de adsorção dos materiais de interesse

Para uma melhor compreensão do efeito sinérgico gerado entre os materiais de interesse posteriormente intercalados na forma de filme *LbL*, procedeu-se a caracterização inicial dos mesmos, imobilizados individualmente sobre o ITO. A Figura 03 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos; i) para o substrato empregado na deposição dos filmes, portanto o ITO, e para este substrato modificado com filmes contendo 5 monocamadas ( $n=5$ , onde  $n$  é o número de camadas adsorvidas) de ii) NiTsPc ou iii) CuNPs. Todos os voltamogramas foram registrados em tampão BR  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  a velocidade de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . O valor de  $n=5$  foi selecionado para garantir o recobrimento da maior área da superfície do substrato. Por outro lado, filmes monocamadas de NiTsPc com  $n<5$  não mostraram eletroatividade nas condições estudadas.

**Figura 03:** Estudo do substrato ITO não modificado e modificado com filmes monocamadas ( $n=5$ ) de NiTsPc e CuNPs. Voltamogramas obtidos em tampão BR  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  a  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .



(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

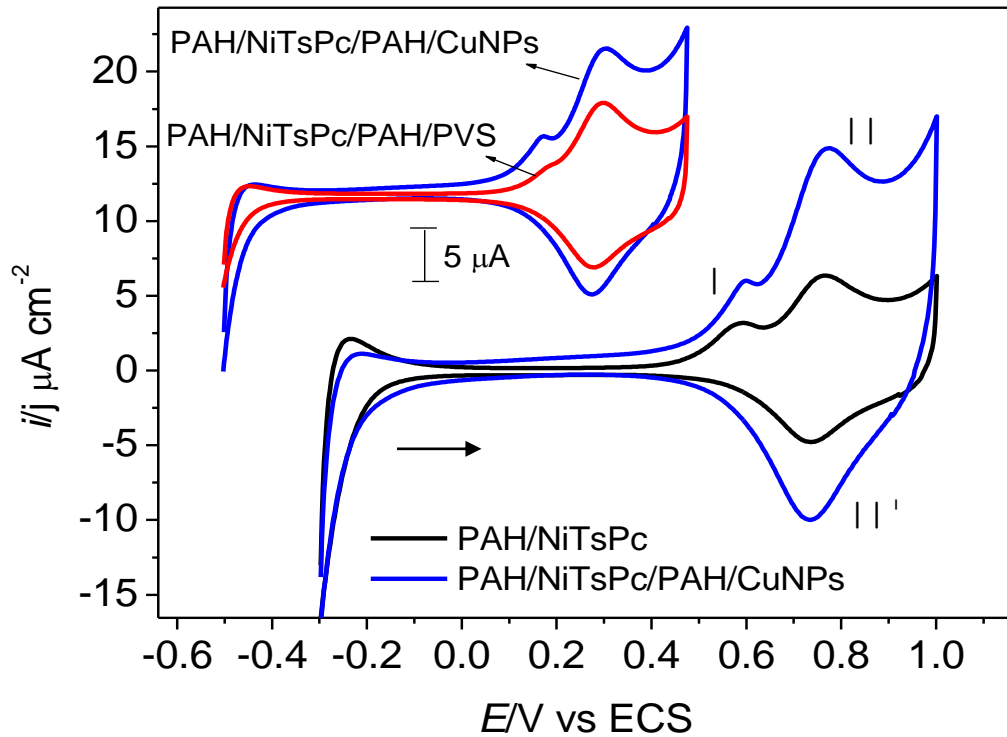
A Figura 03, mostra ainda que o eletrodo de ITO modificado com o filme de nanopartículas não apresentou nenhum processo redox, nas condições estudadas, reforçando a hipóteses de que o Cu encontra-se em sua forma elementar. Já para o eletrodo de ITO modificado com o filme de NiTsPc já é possível observar processos redox, os quais serão melhores observados e descritos a seguir.

Em etapa seguinte, a NiTsPc foi intercalada em conjunto com as CuNPs, afim de avaliar o efeito sinérgico entre esses materiais. Devido ao fato de ambos apresentarem cargas negativas quando em solução, o PAH, um polieletrólito catiônico, foi utilizado para garantir principalmente que o filme aqui proposto resultasse de interações eletrostáticas entre os materiais de interesse. Na Figura 04 é possível observar o voltamograma cíclico de um filme contendo 5 quadricamadas de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs ou 5 bicamadas de PAH/NiTsPc, este último preparado em busca de entender a contribuição das CuNPs no filme quadricamada. Ainda nesta perspectiva, no *inset* é mostrada uma comparação para um filme onde as CuNPs foram substituídas por seu estabilizante, o PVS. Cabe ressaltar, que o número de 5 quadricamadas foi estabelecido de acordo com a literatura (ALENCAR *et al.*, 2009 e ZAMPA *et al.*, 2007).

A Figura 04 apresenta o comportamento eletroquímico característico da NiTsPc. Durante a varredura direta, são observados dois processos de oxidação sendo o primeiro, comumente atribuído a oxidação do centro metálico  $[\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(III)} + e^-]$  em + 0,60 V *vs* ECS. Enquanto o segundo processo, observado em + 0,78 V *vs* ECS, corresponde a oxidação do macrocíclico da ftalocianina  $[\text{Ni(II)TsPc}^{6-} \rightarrow \text{Ni(II)TsPc}^{4-} + e^-]$ , já sua redução correspondente é observado em + 0,75 V *vs* ECS, durante a varredura inversa (IRVINE; EGGINS, 1989; SIQUEIRA JR. *et al.*, 2006; EIRAS *et al.*, 2010). Acredita-se que a modificação do ITO com a PAH, resulta em novos sítios de ancoragem, de forma que na próxima etapa de deposição, uma quantidade maior de moléculas de NiTsPc possam ser adsorvidas, durante o mesmo período de deposição, fixado para todos os sistemas estudados em 5 minutos. Além disso, a presença das CuNPs associada à configuração em quadricamadas aqui proposta, Figura 04, resulta em sistemas com maior grau de organização molecular, em comparação aqueles apresentados na Figura 03, justificando a maior definição e reversibilidade dos processos redox da NiTsPc.



**Figura 04:** Voltamogramas cíclicos obtidos no estudo do efeito da presença das CuNPs, na estrutura do filme quadricamada, quanto aos valores de densidade de corrente observados. Para efeito de comparação também é mostrado o perfil eletroquímico do filme bicamada de PAH/NiTSPc. Todas as medidas foram realizadas em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> a 50 mVs<sup>-1</sup>.

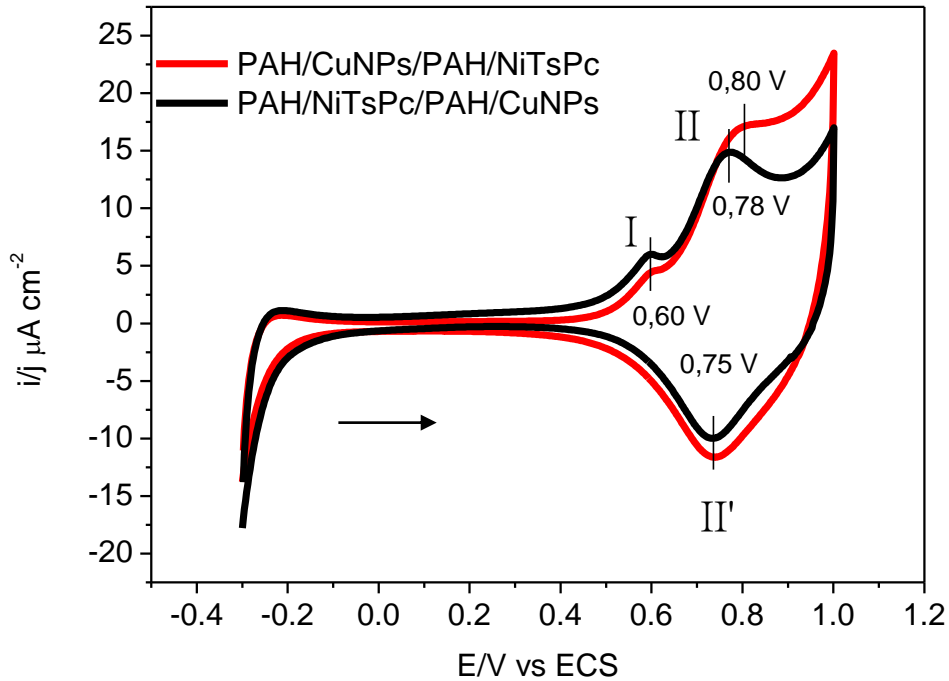


(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

Pode-se observar ainda na Figura 04 que as CuNPs desempenham papel crucial no aumento da corrente do filme, o qual ocorreu em cerca de 134% quando na presença das CuNPs. Alencar *et al.*, 2009 observaram um aumento de densidade de corrente de até 80% para um filme de NiTsPc ao se incorporar nanopartículas de ouro na estrutura do filme *LbL*. Em busca de comprovar que o aumento de corrente observado foi promovido pelas CuNPs, foram realizadas medidas onde as CuNPs foram substituídas por apenas seu estabilizante, o PVS (*inset* da Figura 04). Quando as CuNPs foram retiradas do filme *LbL* a corrente do filme caiu em cerca de 130%, comprovando assim as hipóteses levantadas.

Em uma etapa posterior, o efeito da sequência de adsorção dos materiais também foi estudado e os resultados são apresentados na Figura 05.

**Figura 05:** Investigação da influência de adsorção dos materiais de interesse na estrutura do filme quadricamada. Os voltamogramas foram obtidos para filmes contendo 5 quadricamadas de PAH/CuNPs/PAH/NiTsPc ou PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs. Todas as medidas foram realizadas em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> a 50 mVs<sup>-1</sup>.



(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

A Figura 05 mostra as respostas eletroquímicas dos filmes contendo 5 quadricamadas nas seqüências PAH/CuNPs/PAH/NiTsPc (seqüência 01) e PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs (seqüência 02), onde alternou-se a ordem de adsorção dos materiais de interesse.

Os filmes preparados pela seqüência 01 e, também pela seqüência 02, mostraram o comportamento eletroquímico característico da NiTsPc, conforme já descrito anteriormente, mostrando apenas um pequeno deslocamento de potencial, de 0,78 para 0,80 V vs ECS, para o segundo processo de oxidação do filme de PAH/CuNPs/PAH/NiTsPc. O filme preparado de acordo com a seqüência 02 de deposição, PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs, foi selecionado para os estudos posteriores, uma vez que o mesmo mostrou uma resposta eletroquímica, com os processos redox da NiTsPc mais definidos, Figura 05.

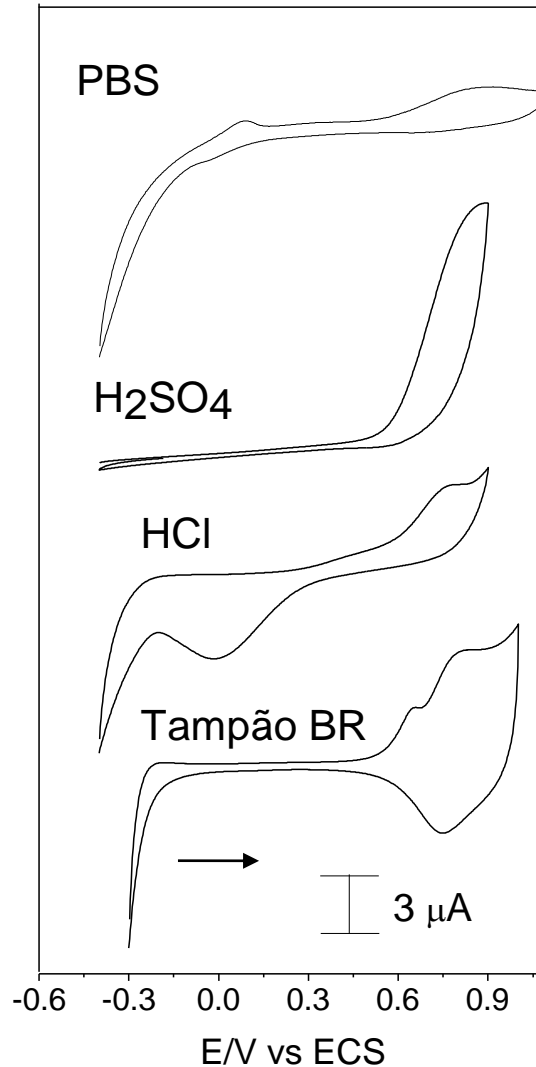
### 3.2.2. Influência do eletrólito de suporte

Em sistemas eletroquímicos, o eletrólito de suporte desempenha uma função importante em relação às propriedades exibidas pela interface eletrodo-solução, as quais são resultantes da manutenção de uma alta e constante força iônica da solução. Para isso, além de apresentar elevada solubilidade no solvente, é interessante que o eletrólito de suporte possua alto grau de ionização e seja estável tanto química quanto eletroquimicamente no solvente utilizado (AGOSTINHO *et al.*, 2004).

Para o estudo da influência do eletrólito suporte, a resposta de um filme contendo 5 quadricamadas de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs foi avaliada em diferentes meios amplamente utilizados em voltametria como eletrólitos, Figura 06. O tampão fosfato a  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  é interessante por mimetizar o meio biológico, principalmente em pH neutro (PLACIDO *et al.*, 2016), já o  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ molL}^{-1}$  e o  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$  são comumente empregados na caracterização de diferentes sistemas eletroquímicos, inclusive contendo ftalocianinas imobilizados na forma de filmes *LbL* (ZAMPA *et al.*, 2007, EIRAS *et al.*, 2010). Já o tampão Britton-Robinson (BR) tem como vantagem, em relação aos demais, o fato de poder ter seu pH facilmente ajustado de 1,8 (pH inicial do tampão) a 14,0, apenas com adição de NaOH (MEHMETI *et al.*, 2016). Além disso, o tampão BR é constituído por uma variedade de íons que podem auxiliar durante a oxirredução de sistemas eletroativos.

Na Figura 06 é possível observar que o filme contendo 5 quadricamadas de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs apresentou maior eletroatividade em tampão BR, mostrando dois processos de oxidação e um de redução, conforme já descrito nas Figuras 04 e 05. Por outro lado, ao empregar-se  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$  como eletrólito de suporte, o filme quadricamada mostra apenas um processo de oxidação em aproximadamente  $+ 0,7 \text{ V vs ECS}$ , enquanto na varredura inversa, ocorre o aparecimento de um processo de redução em  $0,0 \text{ V vs ECS}$ . Para o caso em que o  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ molL}^{-1}$  foi empregado, apenas um processo de oxidação em  $+0,7 \text{ V vs ECS}$  foi observado durante a varredura direta, enquanto nenhum processo de redução foi observado varredura inversa. Finalmente, para o caso do tampão PBS a  $0,1 \text{ molL}^{-1}$ , somente dois processos de oxidação em  $+ 0,1 \text{ vs ECS}$  e  $+ 0,8 \text{ V vs ECS}$  foram observados.

**Figura 06:** Voltamogramas cíclicos obtidos para filmes contendo 5 quadricamadas de ITO/PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs em diferentes eletrólitos: PBS (pH 1,5), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1,0), HCl (pH 1,0) e Tampão Britton-Robinson (pH 2,2).



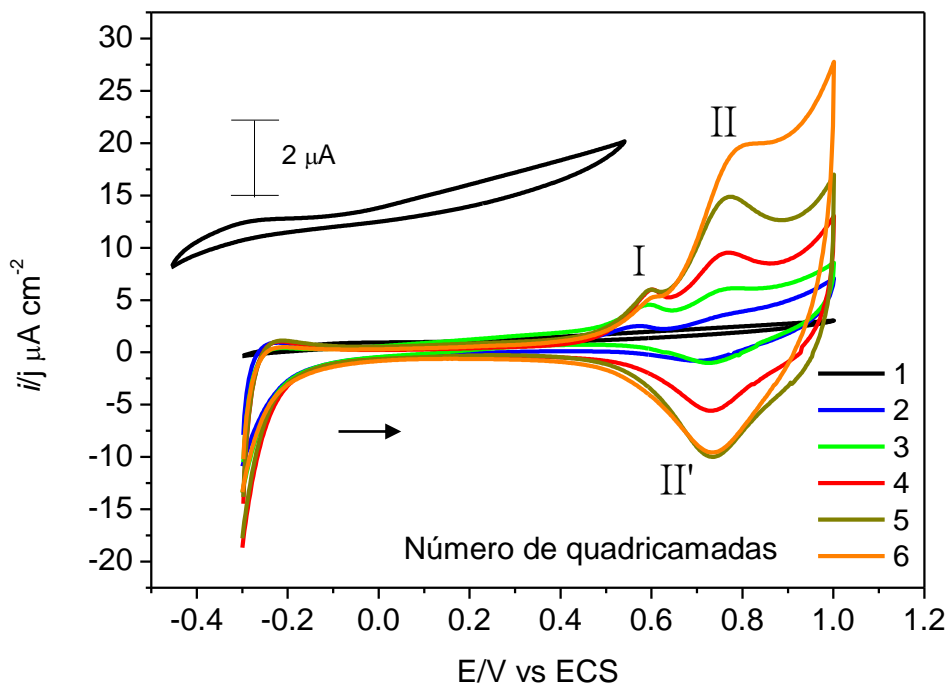
(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

Estes resultados mostram a influência do eletrólito de suporte no comportamento eletroquímico do filme estudado, pois variando-se o meio empregado, foi possível observar variações no surgimento e/ou reversibilidade dos processos redox encontrados, além disso, o tipo de eletrólito empregado também influencia nos valores de densidade de corrente encontrados. O estudo apresentado na Figura 06 confirma que o melhor meio para as medidas eletroquímicas é mesmo o tampão BR, por garantir voltamogramas mais reversíveis e reprodutíveis.

### 3.2.3. Influência do número de quadricamadas do filme

A quantidade de material adsorvida sobre o substrato durante o processo de deposição de um filme fino é uma variável importante que deve ser investigada (SIQUEIRA JR. *et al.*, 2006; SCHONHOFF, 2003). A Figura 07 mostra voltamogramas cíclicos obtidos para filmes de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs contendo diferentes números de quadricamadas. Para o caso do filme de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs, contendo apenas 1 quadricamada, foi observado um perfil, eletroquímico muito semelhante ao do ITO não modificado, indicando que nestas condições há pouco material adsorvido na superfície do substrato, não sendo o suficiente para o recobrimento total do substrato e aparecimento dos processos redox anteriormente observados (*inset* na Figura 07). Esse mesmo comportamento já foi observado em trabalhos anteriores de filmes quadricamadas à base de ftalocianinas e gomas naturais desenvolvidos pelo grupo (ZAMPA, *et al.*, 2007).

**Figura 07:** Comportamento eletroquímico do filme de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs contendo diferentes números de quadricamadas. O *Inset* mostra maiores detalhes sobre a resposta do filme de 1 quadricamada. Voltamogramas obtidos em tampão BR  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  (pH 2,2) a  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .



(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

Os voltamogramas com mais de 1 quadricamada, apresentados na Figura 07, exibiram maior definição dos processos redox e um aumento dos valores de densidade de corrente do filme, à medida em que houve um aumento do número de quadricamadas adsorvidas. Entretanto, para a sexta quadricamada adsorvida ocorre uma estabilização no valor da densidade de corrente do processo correspondente a redução do anel macrocíclico da NiTsPc (Processo II'), Figura 07. Além disso, foi observado que a corrente registrada para o processo de oxidação do centro metálico (Processo I) foi ligeiramente menor para o filme de 6 quadricamadas, quando comparado ao filme com 5 quadricamadas e, segundo a literatura, este comportamento ocorre devido a uma sobreposição dos processos eletroquímicos entre o macrocíclico  $(\text{TsPc})^{6-}/(\text{TsPc})^{4-}$  e o centro metálico  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  (ALENCAR *et al.* 2009, EIRAS *et al.*, 2010).

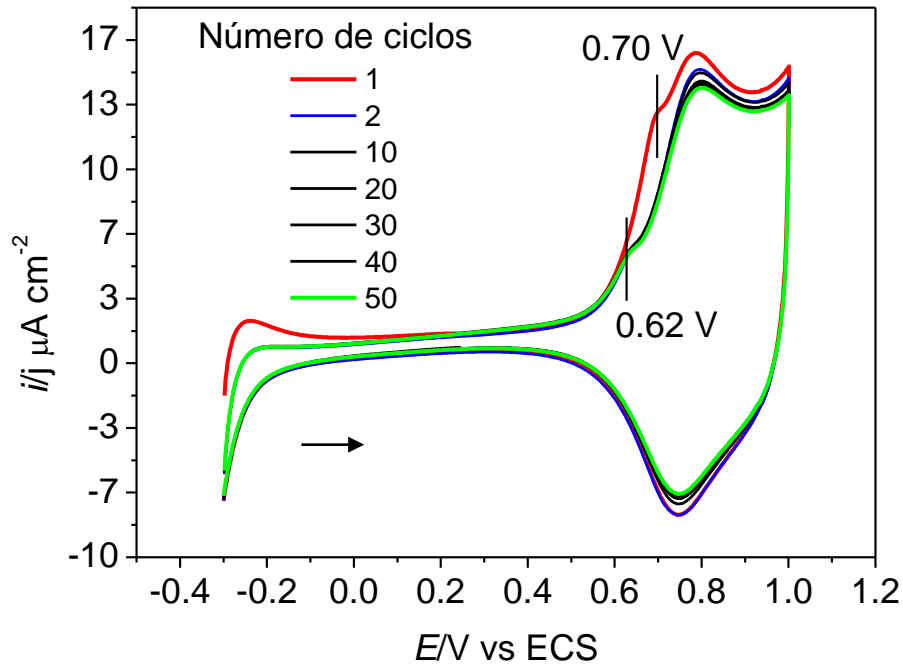
Ainda na Figura 07, observa-se que o voltamograma obtido para o filme contendo 6 quadricamadas nos leva a sugerir que o processo de oxidação do anel macrocíclico (Processo II) apresenta um valor de densidade de corrente maior do que aquele observado para o filme contendo 5 quadricamadas. No entanto, a carga do processo II para ambos os filmes foi medida e estimada em 87  $\mu\text{C}$  e 85  $\mu\text{C}$  para os filmes contendo 6 e 5 quadricamadas, respectivamente, não apresentando assim diferença significativa entre ambos. Desta forma, para pouparmos tempo e material no processo de deposição, os estudos subsequentes foram realizados com filmes contendo 5 quadricamadas.

#### 3.2.4. Estabilidade eletroquímica

O teste de estabilidade eletroquímica, Figura 08, foi realizado empregando-se um filme de 5 quadricamadas de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs, mediante 50 ciclos de varredura consecutivos, em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pH 2,2) a 50 mVs<sup>-1</sup>.

Na Figura 08 é possível observar um deslocamento do potencial do processo de oxidação do centro metálico de +0,70 V vs ECS na primeira varredura para + 0,62 V vs ECS na segunda varredura. Este deslocamento pode ser atribuído a um rearranjo das moléculas na interface filme/solução (Alencar *et al.*, 2009). A partir da segunda varredura, este processo manteve-se estável no potencial de + 0,62 V para todos os ciclos sucessivos. Como pode ser verificado na Figura 08, ocorreram pequenas variações na densidade de corrente dos voltamogramas com o aumento do número de ciclos de varredura, a qual estabilizou a partir do décimo ciclo, mantendo praticamente os mesmos níveis de corrente até o quinquagésimo ciclo de varredura.

**Figura 08:** Estudo da estabilidade eletroquímica de um filme 5 quadricamadas de ITO/PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs. Voltamogramas obtidos em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pH 2,2) a 50 mVs<sup>-1</sup>.



(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

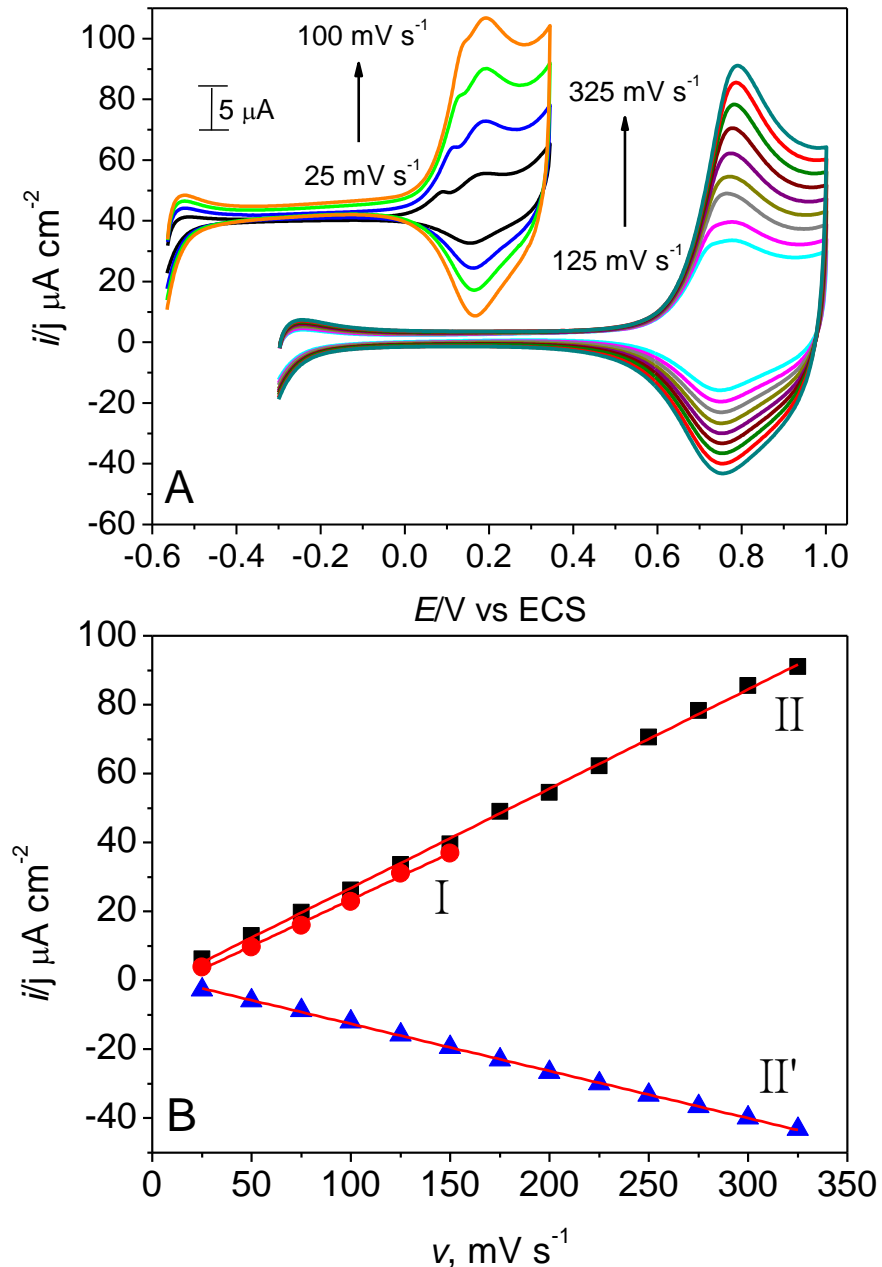
Esses resultados mostram que o filme é bastante estável eletroquimicamente, nas condições experimentais aqui empregadas, sendo esta uma característica muito importante para o estudo deste filme em testes de sensoriamento (FURINI *et al.*, 2013; FARIAS *et al.*, 2015).

### 3.2.5. Influência da velocidade de varredura na resposta do filme

O estudo da velocidade de varredura nos permite avaliar a reversibilidade de processos redox, bem como, determinar o coeficiente da velocidade de transferência de carga, ou ainda estudar mecanismos eletroquímicos, entre outras possibilidades (ZAMPA *et al.*, 2007).

A Figura 9A mostra voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura, para o filme de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs contendo 5 quadricamadas. Já o estudo do comportamento da corrente de pico em função da velocidade de varredura do filme quadricamada é mostrado na Figura 9B.

**Figura 09:** A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme PAH/NiTSPc/PAH/CuNPs contendo 5 quadricamadas sob diferentes velocidades de varredura e B) correlação linear observada para os valores de corrente em função das velocidades estudadas. Voltamogramas obtidos em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pH 2,2).



(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

A oxidação do centro metálico da NiTsPc (processo I), observada em +0,60V vs ECS parece ser um processo lento, uma vez que o mesmo apenas foi observado em velocidades abaixo de 100  $\text{mVs}^{-1}$ . Enquanto, acima de 150  $\text{mVs}^{-1}$  este processo de oxidação não foi mais observado, Figura 9A. Por outro lado, o par redox atribuído a oxirredução do anel



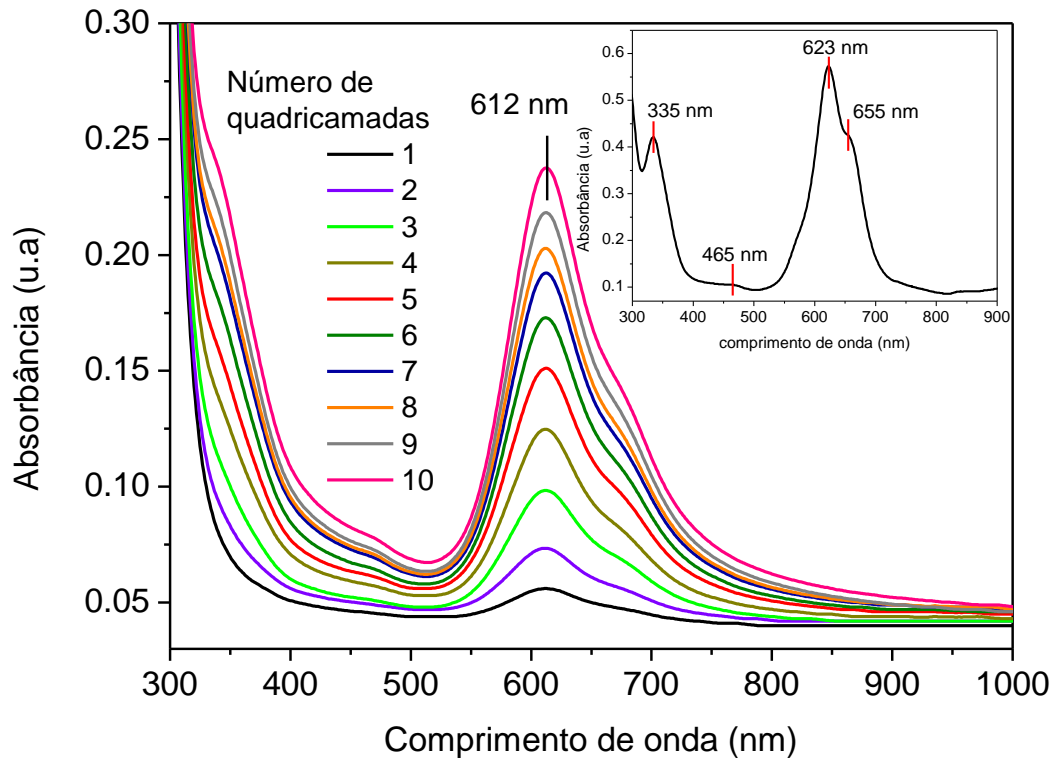
macrocíclico da NiTsPc (II/II') observado em +0,78 e +0,75 V sv ECS, respectivamente, aparece em todas as velocidades estudadas, apesar de haver um alargamento do pico correspondente ao processo catódico (II'), +0,75V vs ECS, com o aumento da velocidade. Além disso, com o aumento da velocidade, os valores da corrente de pico anódica aumentam muito mais rapidamente que a corrente de pico catódica no par II/II', indicando que esta reação redox não é totalmente reversível, porém, é muito estável nas condições empregadas, conforme já foi discutido na seção 3.2.4. É importante destacar que os valores da corrente de pico de todos os processos observados para o filme quadricamada aumentaram linearmente com a velocidade de varredura, o que sugere uma forte imobilização do filme no substrato, bem como uma rápida transferência de carga, em especial para o par II/II', Figura 9B (ALENCAR *et. al.*, 2009).

### 3.3. Caracterização espectroscópica na região do ultravioleta visível (UV-Vis)

Com o objetivo de monitorar a cinética de crescimento do filme fino, na sequência PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs, foram registrados espectros de absorção na região do UV-Vis para cada quadricamada depositada (n), com n variando de 1 a 10, Figura 10. Para efeitos comparativos, também foi estudado o comportamento da solução de NiTsPc empregada na deposição dos filmes quadricamadas, como mostra o *inset* da Figura 10.

No espectro da solução de NiTsPc, *inset* da Figura 10, a absorção em 335 nm refere-se a banda Soret (ou banda B) característica do anel porfirínico presente na NiTsPc. Já a absorção em 465 nm é atribuída a presença do átomo metálico central, neste caso o níquel, presente na estrutura do macrociclo. A presença de grupos sulfônicos ( $\text{SO}_3^-$ ) substituintes nas ftalocianinas tetrasulfonadas de níquel, pode promover um efeito de agregação destas estruturas, o qual pode ser observado pelo aparecimento da banda na região de 623 nm, chamada banda Q. A banda Q corresponde a presença de espécies diméricas, que correspondem a duas moléculas de ftalocianinas ligadas uma a outra, geralmente com um átomo de O, N ou C. Enquanto que o ombro em torno de 655 nm corresponde a espécies monoméricas da NiTsPc (LEZNOFF; LEVER, 1989; ZAMPA *et al.*, 2007; EIRAS *et al.*, 2010).

**Figura 10:** Espectros na região do UV-Vis obtidos a cada quadricamada depositada (n) de 1 a 10 sobre lâmina de vidro durante o crescimento do filme fino de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs. O *inset* mostra o espectro da solução de NiTsPc utilizada no preparo dos filmes.

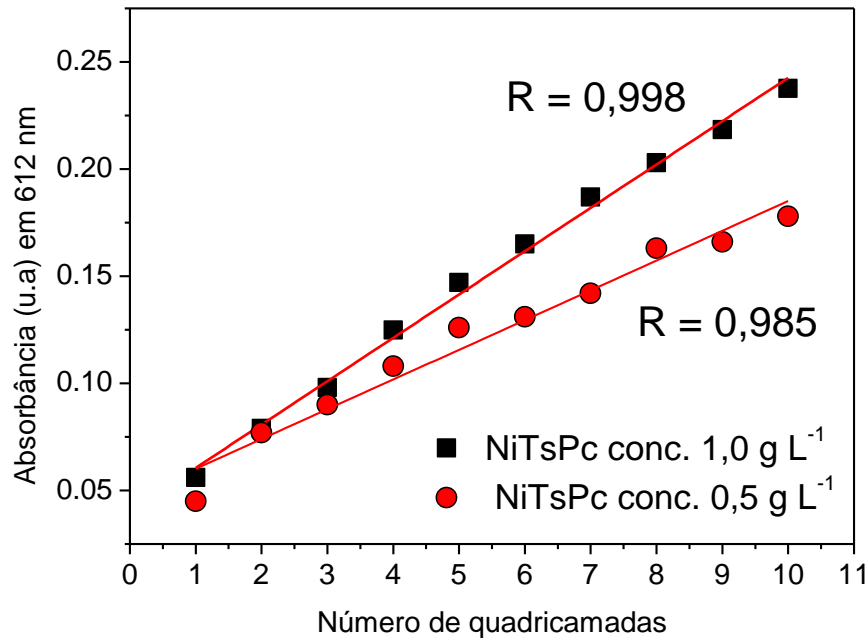


(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

É importante observar que após a imobilização da NiTsPc na estrutura do filme, a banda Q (623 nm) desloca para menores comprimentos de onda (612 nm). A presença da banda de absorção das espécies diméricas, tanto no filme (612 nm), quanto na solução (623 nm), é uma evidência de que as moléculas de ftalocianina assumem preferencialmente esta forma (ZAMPA *et al.*, 2007).

A Figura 11 mostra a relação linear entre os valores de absorvância, em 612 nm e o número de quadricamadas do filme PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs. O monitoramento do crescimento do filme foi feito para a configuração já otimizada, no entanto, estudamos ainda a influência da concentração da solução de NiTsPc (0,5 e 1,0 g.L<sup>-1</sup>) nos valores de absorvância.

**Figura 11:** Relação linear entre a absorbância e o número de quadricamadas do filme de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs (dados extraídos da Fig. 10). Duas concentrações para a solução de NiTsPc foram testadas.



(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

Na literatura encontram-se estudos de NiTsPc utilizando diferentes concentrações, uma vez que a concentração pode influenciar no processo de adsorção do filme, devido a isso buscamos avaliar a influência dessas concentrações (ZAMPA, *et al.*, 2007; ALENCAR *et al.*, 2009).

Neste estudo, foi observado que a concentração da solução de ftalocianina exerce influência no mecanismo de adsorção do filme, pois, para a concentração de 1,0 g.L<sup>-1</sup> o processo de adsorção exibiu melhor correlação linear com R de 0,998 enquanto para a concentração de 0,5 g.L<sup>-1</sup> o R foi de 0,985. Além disso, apenas o sistema quadricamada com a NiTsPc a 1,0 g.L<sup>-1</sup> mostra-se autorregulado, ou seja, a mesma quantidade de material é depositada a cada etapa de deposição (ZUCOLOTTO *et al.*, 2006; KITAGAWA, 2009). Portanto, o filme PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs proposto com a NiTsPc a 1,0 g.L<sup>-1</sup> surge como um excelente candidato para aplicações em sensores eletroquímicos.

### 3.4. Teste eletroquímico de aplicação dos filmes propostos

Em busca de avaliar o potencial dos filmes desenvolvidos para aplicação em sensor de neurotransmissores, testes iniciais foram conduzidos buscando detectar Serotonina (SE).

A serotonina é um neurotransmissor que desempenha um importante papel no sistema nervoso, é produzido no tronco encefálico e responsável pela liberação de alguns hormônios, pela regulação do humor, sono, apetite, ritmo cardíaco, temperatura corporal, sensibilidade a dor, movimentos e as funções intelectuais. Assim, a sua baixa concentração no organismo pode causar a depressão, o que justifica a necessidade do desenvolvimento de dispositivos sensíveis, capazes de detectar este neurotransmissor (BANSKOTA *et al.*, 2017; MARCILLA; MUÑOZ; SATUÉ, 2017). Outro fato a ser considerado é a presença de interferentes da serotonina, tais como o ácido ascórbico, o peróxido de hidrogênio, cisteína, ácido aspártico e sulfametoxazol, que podem estar presentes em sua matriz de análise, como o sangue, por exemplo.

O peróxido de hidrogênio está presente na corrente sanguínea pois exerce muitas funções dentre elas, a regulação do açúcar no sangue e a produção de energia nas células do corpo (FARROKHANIA *et al.*, 2017); o ácido ascórbico tem como principal função a hidroxilação do colágeno, a proteína fibrilar que dá resistência aos ossos, dentes, tendões e paredes dos vasos sanguíneos (ADISAKWATTANA *et al.*, 2017); a cisteína e o ácido aspártico são aminoácidos presentes no sangue (ZARE *et al.*, 2016). Alguns fármacos de uso terapêutico comum também podem estar presentes na corrente sanguínea, como o sulfametoxazol, para observamos o efeito desta molécula sintética na resposta eletroquímica do filme (ARAOKA *et al.*, 2017).

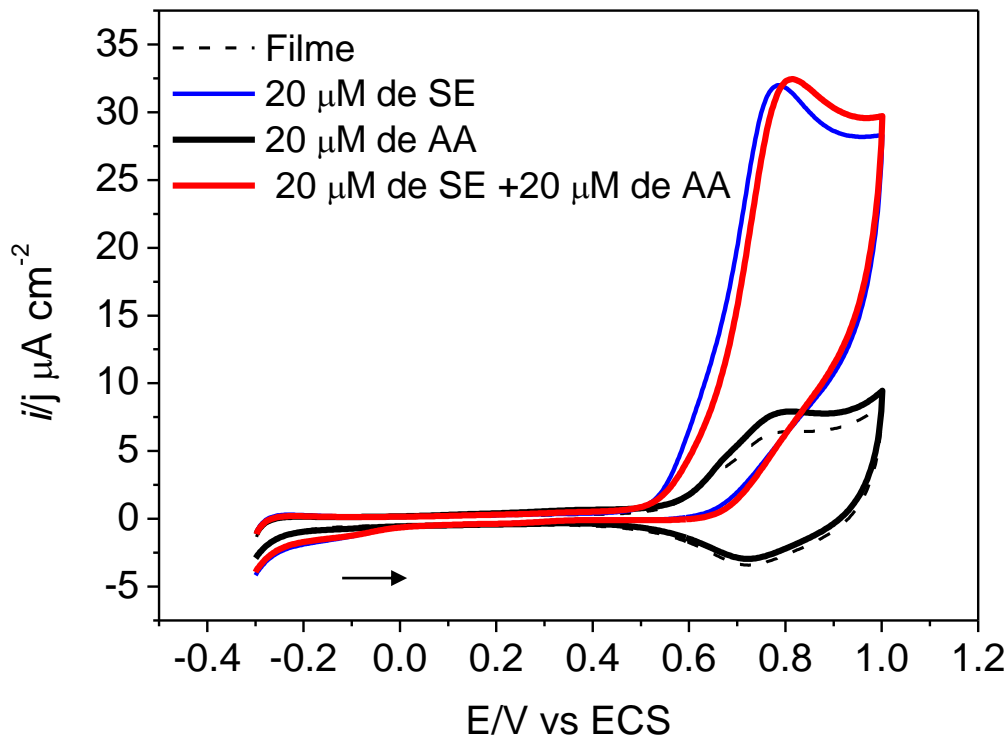
Neste caso, também foi estudado o comportamento do filme quadricamada não somente na presença da serotonina mas também de seu interferente o Ácido Ascórbico (AA), Figura 12.

Observou-se que o filme utilizado tem potencial para a detecção da serotonina, pois foi observado um perfil eletroquímico diferente daquele obtido para o filme, o qual apresentou um processo de oxidação não reversível em + 0.78 V e um considerável aumento de densidade corrente de quase 400% para uma concentração de apenas 20  $\mu\text{molL}^{-1}$  deste neurotransmissor e seu interferente, Figura 12.

Através de técnicas mais sensíveis como a voltametria de pulso diferencial ou de onda quadrada, será facilmente possível alcançar limites de detecção da ordem de  $10^{-7}$  ou até

mesmo de  $10^{-8} \text{ molL}^{-1}$  para a serotonina. Esses estudos estão em vias de execução pelos autores deste trabalho.

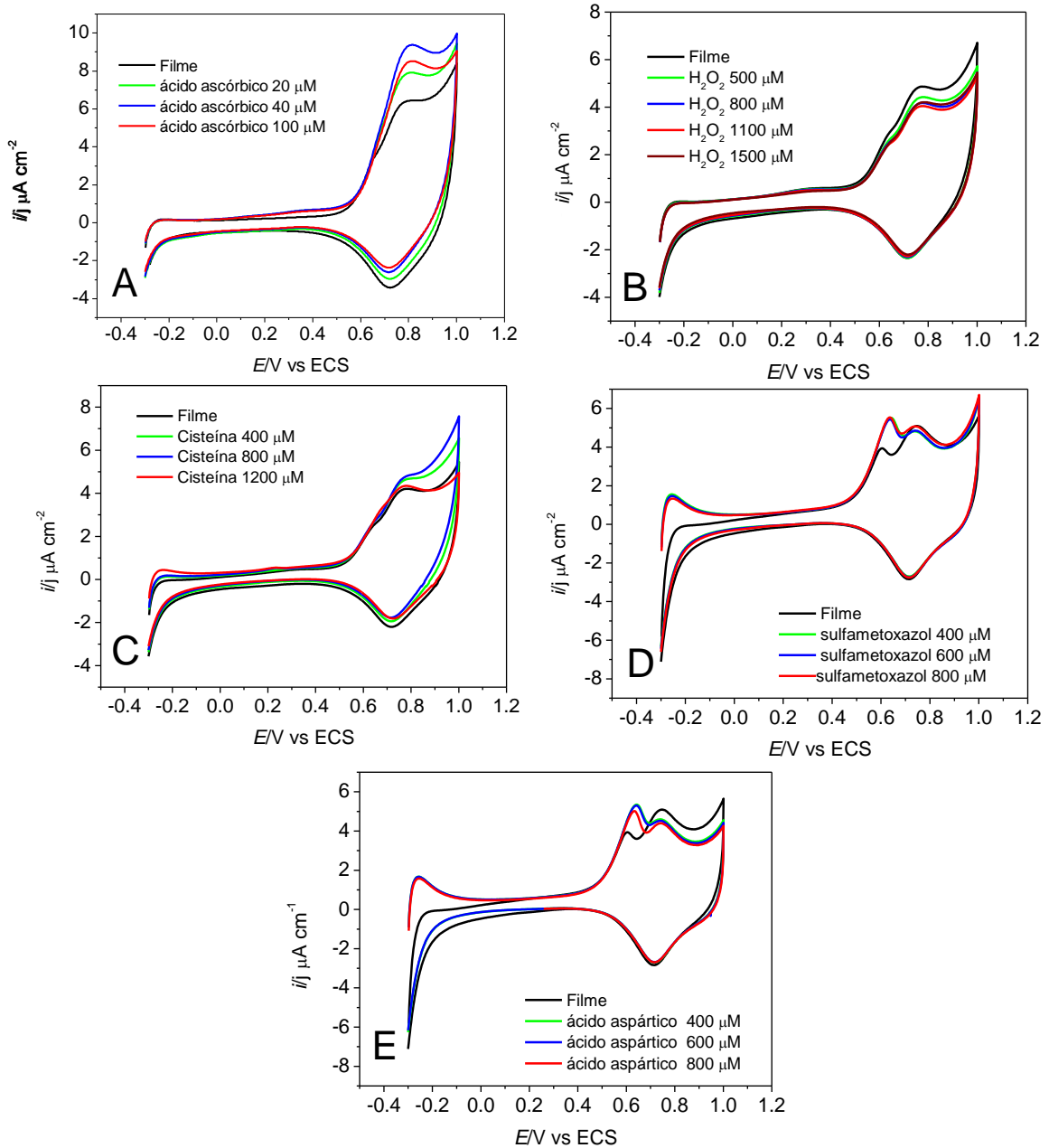
**Figura 12:** Testes de detecção da serotonina utilizando um filme contendo 5 quadricamadas de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs. Voltamogramas obtidos em tampão BR  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (pH 2,2) na presença de  $20 \mu\text{mol.L}^{-1}$  de Serotonina e/ou  $20 \mu\text{mol.L}^{-1}$  de Ácido Ascórbico (AA), a  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .



(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

Ainda na Figura 12, pode-se observar que quando o filme foi exposto ao AA na mesma concentração utilizada para a SE, o voltamograma obtido foi característico do filme na ausência deste interferente, apresentando apenas um leve aumento da densidade de corrente de cerca de 22%. Já quando o AA e a SE foram adicionados simultaneamente na célula eletroquímica, o perfil observado passa a ser característico do neurotransmissor e o processo de oxidação da SE desloca-se rapidamente para potenciais mais positivos (+0,81 V vs ECS), entretanto, sem apresentar variações significativas nos valores da corrente de pico. Esses resultados sugerem que o filme possui mais sensibilidade pela serotonina do que pelo seu interferente.

**Figura 13:** Voltamogramas cíclicos mostrando a influência de diferentes compostos na resposta eletroquímica do filme de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs: **A) ácido ascórbico, B) peróxido de hidrogênio, C) cisteína, D) sulfametoxazol, E) ácido aspártico.** Voltamogramas obtidos em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pH 2,2) a 50 mVs<sup>-1</sup>.



(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

Apesar do AA ser considerado um dos principais interferentes durante a análise de neurotransmissores (ZAMPA *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2016), outros possíveis interferentes também foram testados e os resultados são mostrados na Figura 13. Cabe enfatizar que o

sistema aqui apresentado deverá ser otimizado quantitativamente antes de se efetuar análises em amostras reais, como sangue ou urina.

Na Figura 13 é possível observar o efeito que alguns compostos podem causar na resposta do filme desenvolvido e que são possíveis de serem encontrados em amostras de SE, principalmente aquelas de origem biológica, como o ácido ascórbico, o peróxido de hidrogênio, entre outros.

Como pode ser observado na Tabela 03, o principal interferente na resposta do filme testado foi o AA, pois  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  deste composto é capaz de provocar cerca de 45% de incremento na corrente do sistema ( $8,8 \mu\text{A}$ ). Além deste, fármacos como o sulfametoxazol e o ácido aspártico foram capazes de influenciar o processo de oxidação da NiTsPc em  $0,60 \text{ V vs ESC}$  (processo I), porém, não houve relação da corrente com a concentração desses fármacos, como pode ser observado na Tabela 03 e Figura 13. De qualquer forma, a corrente do filme, como já citado, aumenta em até mais de 400% para apenas  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  de SE ( $31,7 \mu\text{A}$ ), podendo assim ser considerado que o filme tem uma interação maior com este neurotransmissor, o que justifica a aplicação proposta.

**Tabela 03:** Influência de possíveis interferentes da SE na resposta eletroquímica do filme (dados percentuais extraídos da Figura 13).

Interferente	Concentração testada ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Variação do sinal no processo I	Variação do sinal no processo II	Variação do sinal no processo II'
Ácido ascórbico	20	<1%	+22,1 %	-16,6 %
	40	<1%	+33,1 %	-25,1 %
	100	<1%	+45,1 %	-32,1 %
Peróxido de hidrogênio	500	-9,1 %	-9,9 %	<1 %
	800	-11,2 %	-14,1 %	<1 %
	1100	-11,2 %	-18,1 %	<1 %
	1500	-11,1 %	-14,2 %	<1 %
Cisteína	400	<1%	+ 11,2 %	-13,3 %
	800	<1%	+ 15,1 %	-18,3 %
	1200	<1%	+ 2,4 %	-18,2 %
	400	+ 41,1%	- 5,2 %	<1 %

sulfametoxazol	600	+ 41,2 %	- 5,3 %	<1 %
	800	+ 41,1 %	<1%	<1 %
Ácido aspártico	400	+ 37,3 %	- 12,2 %	<1 %
	600	+ 37,4 %	- 12,4 %	<1 %
	800	+ 27,3 %	- 13,0%	<1 %

(**Fonte:** dados obtidos nesta pesquisa).

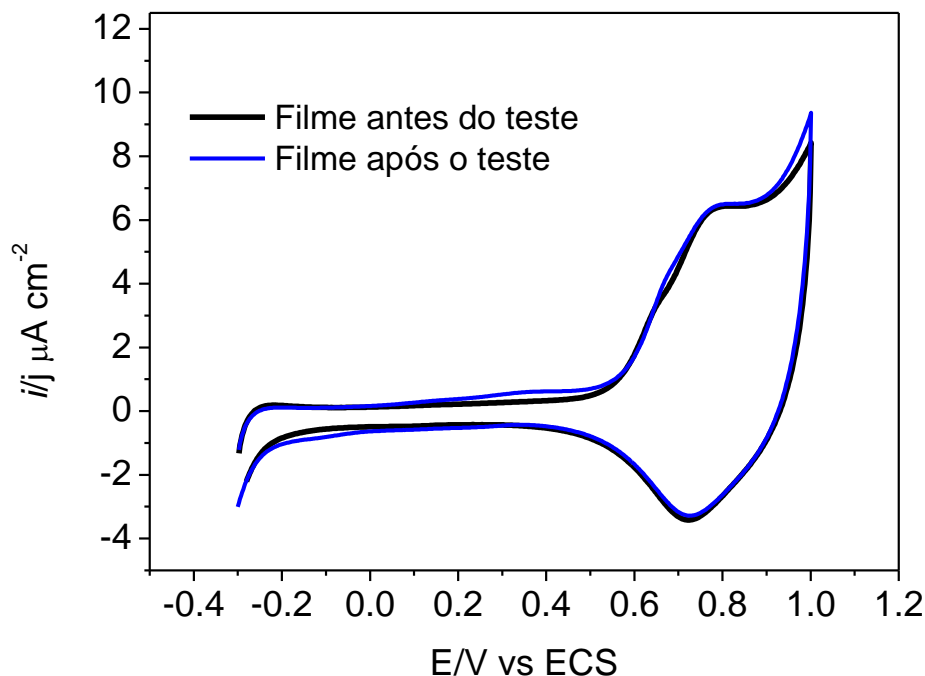
#### 3.4.1 Teste de reutilização do eletrodo

Ainda tratando-se da aplicação do filme desenvolvido como sensor para neurotransmissores, outra análise muito importante é o teste de “envenenamento” do eletrodo. Este estudo busca avaliar a possibilidade de reutilização do mesmo filme para sucessivas análises, uma vez que em muitos casos, após o analito interagir com o filme, este permanece ligado ao mesmo, inviabilizando a reutilização do material para outras análises.

A Figura 14 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o filme quadricamada (n=5) no teste de reutilização do eletrodo para análise de serotonina. A medida foi realizada em solução tampão BR na ausência do neurotransmissor e de seu interferente.



**Figura 14:** Teste de reutilização do eletrodo para análise de serotonina. Voltamogramas obtidos em tampão BR 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pH 2,2) a 50 mVs<sup>-1</sup>.



(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

É possível observar que os valores de densidade de corrente do filme voltou para os mesmos níveis antes do contato com os analitos, evidenciando que este material além de sua estabilidade eletroquímica e de sua alta sensibilidade frente a serotonina, mesmo na presença de seus interferentes, apresenta ainda capacidade de reutilização em análises sucessivas. Portanto, esses testes iniciais mostraram que este novo filme surge como um excelente candidato para análise de serotonina e provavelmente de outros neurotransmissores, hipóteses estas a serem investigadas.

#### 4. CONCLUSÕES

As nanopartículas de cobre, com diâmetro médio de 259,8 nm, foram intercaladas em conjunto com a NiTsPc sob substrato condutor na forma de filmes quadricamadas e, em duas sequências de deposição distintas: PAH/CuNPs/PAH/NiTsP e PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs. Ambos os filmes mostraram perfil eletroquímico característico da NiTsPc, nos testes eletroquímicos realizados em tampão BR.

Entre as arquiteturas estudadas, o filme contendo as nanopartículas metálicas como camada mais externa: PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs foi selecionado para os estudos posteriores e, os maiores valores de densidade de corrente foram obtidos para o filme contendo 5 quadricamadas, e o processo de oxidação observado em +0,60V vs ECS, correspondente a oxidação do centro metálico (Ni), não foi observado em velocidades acima de 100 mVs<sup>-1</sup>.

A cinética de crescimento do filme foi acompanhada por espectroscopia na região do UV-Vis, e mostrou que o crescimento do filme de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs é autorregulado até as 10 quadricamadas, para a concentração de 1,0 gL<sup>-1</sup> para a NiTsPc.

O filme de PAH/NiTsPc/PAH/CuNPs, foi ainda empregado em testes para a detecção eletroquímica da serotonina (20 μmolL<sup>-1</sup>) mostrando um aumento de 400% nos valores de densidade de corrente registrados, mesmo na presença do AA, um de seus interferentes. Além disso, o filme proposto possui a capacidade de ser reutilizado em análises sucessivas, surgindo assim como alternativa para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para serotonina.

## 5. REFERÊNCIAS

ADISAKWATTANA, S.; THILAVECH, T.; SOMPONG, W.; PASUKAMONSET, P. **Interaction between ascorbic acid and gallic acid in a model of fructose-mediated protein glycation and oxidation.** *Electronic Journal of Biotechnology*. v. 27, p.32–36, 2017.

AGOSTINHO, S.M.L.; VILLAMIL, R.F.V.; AGOSTINHO NETO, A.; ARANHA, H. **O eletrólito de suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo.** *Quím. Nova*, v. 27, n. 5, p. 813-817, 2004.

ALENCAR, W. S.; CRESPILO, F. N.; MARTINS, M. V. A.; ZUCOLOTO V.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; SILVA, W. C. S. **Synergistic interaction between gold nanoparticles and nickel phthalocyanine in layer-by-layer (LbL) films: evidence of constitutional dynamic chemistry (CDC).** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 11, p. 5086–5091, 2009.

ARAGÃO, A. P.; OLIVEIRA, T. M.; QUELEMES, P. V.; PERFEITO, M. L. G.; ARAÚJO, M. C.; SANTIAGO, J. A. S.; CARDOSO, V.; QUARESMA, P.; LEITE, J. R. S. A.; SILVA,

D. A. **Green synthesis of silver nanoparticles using the seaweed *Gracilaria birdiae* and their antibacterial activity.** ARAB J CHEM, 2016.

ARAOKA, H.; BABA, M.; OKADA, C.; ABE, M.; KIMURA, M.; YONEYAMA, A. **Evaluation of trimethoprim-sulfamethoxazole based combination therapy against *Stenotrophomonas maltophilia*: in vitro effects and clinical efficacy in cancer patients.** International Journal of Infectious Diseases. V. 58, P.18-21, 2017.

ARIGA, K; HILL, J. P.; JI, Q. **Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application,** Phys. Chem., v. 9, p. 2319-2340, 2007.

BANSKOTA, S.; REGMI, S.C.; GAUTAM, J.; GURUNG, P.; LEE, Y. J.; KU, S.K.; LEE, J. H.; LEE, J.; CHANG, H.W.; PARK, S.J.; KIM, J. A. **Serotonin disturbs colon epithelial tolerance of commensal *E. coli* by increasing NOX2-derived superoxide.** Free Radical Biology and Medicine, v. 106, p. 196-207, 2017.

CHEN, S. W.; SOMMERS, J. M. **Alkanethiolate-Protected Copper Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Solid-State Morphological Evolution.** J. Phys. Chem. B, 105 (37), p. 8816–8820, 2001

CRESPILHO, F. N.; SILVA, W. C.; ZUCOLOTTI, V. **Supramolecular assemblies of metallophthalocyanines: Phycicochemical properties and applications.** Catalysis and Photochemistry in Heterogeneous Media. India: Trivadium, 2007.

CRESPILHO, F.N.; ZUCOLOTTI, V.; SIQUEIRA JR. J.R.; CONSTANTINO, C.J.L.; NART, F.C.; OLIVEIRA JR., O.N. **Immobilization of humic acid in nanostructured layer-by-layer films for sensing applications.** Environ. Sci. Technol., v. 39, p. 5385-5389, 2005.

DING, H.; ZHANG, X.; RAM, M.K.; NICOLINI, C. **Ultrathin films of tetrasulfonated copper phthalocyanine-capped titanium dioxide nanoparticles: fabrication, characterization, and photovoltaic effect.** J. Colloid Interface Sci., v. 290, p. 166–171, 2005.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber Editora, 208p. 2006.

EIRAS, C.; SANTOS, A. C.; ZAMPA, M. F.; De BRITO, A. C. F.; CONSTANTINO, C. J. L.; ZUCOLOTTI, V.; Dos SANTOS, J. R. **Natural polysaccharides as active biomaterials in nanostructured films for sensing**. *Journal of Biomaterials Science*, v. 21, p. 1533-1543, 2010.

FARIAS, E. A. O.; DIONISIO, N. A.; QUELEMES, P. V.; LEAL, S. H.; MATOS, J. M. E.; FILHO, E. C. S.; BECHTOLD, I. H.; LEITE, J. R. S. A.; EIRAS, C. **Development and characterization of multilayer films of polyaniline, titanium dioxide and CTAB for potential antimicrobial applications**. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials*. Sensors and Systems (Print), v. 35, p. 449-454, 2014.

FARIAS, E. A. O.; SANTOS, M. C.; DIONÍSIO, N. A.; QUELEMES, P. V.; LEITE, J. R. S. A.; EATON, P.; SILVA, D. A.; EIRAS, C. **Layer-by-Layer films based on biopolymers extracted from red seaweeds and polyaniline for applications in electrochemical sensors of chromium VI**. *Materials Science and Engineering: B*, v. 200, p. 9-21, 2015.

FARROKHHNIA, M.; KARIMI, S.; MOMENI, S.; KHALILILAGHAB, S. **Colorimetric sensor assay for detection of hydrogen peroxide using green synthesis of silver chloride nanoparticles: Experimental and theoretical evidence**. *Sensors and Actuators B: Chemical*. V. 246, p.979–987, 2017.

FURINI, L.N.; FEITOSA, E.; ALESSIO, P.; SHIMABUKURO, M. H.; RIUL JUNIOR, H.; CONSTANTINO, C. J. L. **Tuning the nanostructure of DODAB/nickel tetrasulfonated phthalocyanine bilayers in LbL films**. *Materials Science and Engineering C*, v. 33, p. 2937–2946, 2013.

IRVINE, J.T.S.; EGGINS, B.R. **The cyclic voltammetry of some sulphonated transition metal phthalocyanines in dimethylsulphoxide and in water**. *J Electroanal. Chem.*, v. 271, p. 161-172, 1989.

KERN, W. **Purifying Si and SiO<sub>2</sub> surfaces with hydrogen peroxide**. *Semicond. Int.* v. 7, p. 94–98, 1984.

KITAGAWA, I. L. **Caracterização por espectroscopia vibracional de filmes “Layer-by-Layer” contendo ftalocianina, polímeros condutores e gomas naturais**. 2009. 109f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2009.

LESNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. **Phthalocyanines: properties and applications**. VCH Publishers, 1989.

LI, Y.; HUO, Y.; LI, C.; XING, S.; LIV, L.; ZOU, G. **Thermal analysis of Cu-organic composite nanoparticles and fabrication of highly conductive copper films**. *Journal of Alloys and Compounds*. V. 649, p. 1156 – 1163, 2015.

MARCILLA, M.; MUÑOZ, A.; SATUÉ, K. **Longitudinal changes in serum catecholamines, dopamine, serotonin, ACTH and cortisol in pregnant Spanish mares**. *Research in Veterinary Science*, v. 115, p. 29-33, 2017.

MEHMETI, E.; STANKOVIC, D. M.; CHAIYO, S.; SVORC, L.; ORTNER, A.; KALCHER, K. **Electrochemical determination of ajmalicine using glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles**. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. Volume 147, ed. 7, p. 1161-1166, 2016

PLACIDO, A.; FARIAS, E. A. O.; MARIANI, M. M.; VASCONCELOS, A. G.; MAFUD, A. C.; MASCARENHAS, Y. P.; EIRAS, C.; LEITE, J. R. S. A.; DELERUE-MATOS, C. **Layer-by-layer films containing peptides of the Cry1Ab16 toxin from *Bacillus thuringiensis* for potential biotechnological applications**. *Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems (Print)* <sup>JCR</sup>, p. 832-841, 2016.

SAKA, E. T.; KOBAK, R. Z. U.; ALP, H.; SARKI, G.; KOCA, A.; KANTEKIN, H. **Electrochemical and spectroelectrochemical properties of new metal free, nickel(II), lead(II) and zinc(II) phthalocyanines**. *Synthetic Metals*. v. 217, p. 295 – 303, 2016.

SCHONHOFF, M. **Self-assembled polyelectrolyte multilayers.** *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, v. 8, p. 86-95, 2003.

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

SON, Y.A.; PARK, Y.M.; KIM, B.S. **Electrostatic self-assembly layer-by-layer film fabrication using a polycation and a phthalocyanine dye anion.** *J. Porphyrins Phthalocyanines*, v. 10, n. 7, p. 986-990, 2006.

VIEIRA, N.C.S.; FIGUEIREDO, A.; FERNANDES, E.G.R.; GUIMARÃES, F.E.G.; ZUCOLOTTI, V. **Nanostructured polyaniline thin films as urea-sensing membranes in field-effect devices.** *Synthetic Metals*. v. 175, p. 108-111, 2013.

XIONG, J.; WANG, Y.; XUE, Q.; WU, X. **Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using L-ascorbic acid.** *Green Chemistry*, v. 13, p. 900 – 904, 2011.

XU G. R. WANG S. H.; ZHAO H.; WU S. B.; XU J. M.; LU L.; LIU, X. Y. **Layer-by-layer (LBL) assembly technology as promising strategy for tailoring pressure-driven desalination membranes.** *Journal of Membrane Science*. v. 493, n. 01, p. 428-443, 2015.

XU, H; XIAO, J.; YAN, L.; ZHU, L.; LIU, B. **An electrochemical sensor for selective detection of dopamine based on nickel tetrasulfonated phthalocyanine functionalized nitrogen-doped graphene nanocomposites.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 779 p.92–98, 2016.

ZAMPA, M. F.; De BRITO, A.F.; KITAGAWA, I. L.; CONSTANTINO, C. J. L.; OLIVEIRA Jr, O. N.; Da CUNHA, H. N.; ZUCOLOTTI, V.; Dos SANTOS Jr, J. R.; EIRAS, C. **Natural Gum-Assisted Phthalocyanine Immobilization in Electroactive**

**Nanocomposites: Physicochemical Characterization and Sensing Applications.** Biomacromolecules, v. 8, n. 11, 3408-3413, 2007.

ZARE, H. R.; DEHAGHANI, F. J.; SHEKARI, Z.; BENVIDI, A. **Electrocatalytic simultaneous determination of ascorbic acid, uric acid and L-Cysteine in real samples using quercetin silver nanoparticles-graphene nanosheets modified glassy carbon electrode.** Applied Surface Science. v. 375, p.169–178, 2016.

ZUCOLOTTO, V.; FERREIRA, M.; CORDEIRO, M.R.; CONSTANTINO, C.J.L.; MOREIRA, W.C.; OLIVEIRA JR., O.N. **Nanoscale manipulation of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications.** Sens. Actuators B, v. 113, p. 809-815, 2006.