



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
CAMPUS PARNAÍBA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

AGLINE MARIA SANTOS DE SOUSA

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANOESTRUTURADOS À BASE DE
POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO PARA FUTURAS
APLICAÇÕES EM SENSORES ELETROQUÍMICOS DE DOPAMINA**

PARNAÍBA

2018

AGLINE MARIA SANTOS DE SOUSA

DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANOESTRUTURADOS À BASE DE
POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO PARA FUTURAS
APLICAÇÕES EM SENSORES ELETROQUÍMICOS DE DOPAMINA

Trabalho de Conclusão de Curso (monografia)
apresentado como exigência parcial para obtenção do
diploma do Curso de Licenciatura em Química do
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia
do Piauí *campus* Parnaíba.

Orientadora: Prof^a Me. Monialine S. de Oliveira.

PARNAÍBA
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S725d Sousa, Agline Maria Santos de
Desenvolvimento de filmes nanoestruturados à base de Polianilina e nanopartículas de Óxido de Zinco para futuras aplicações em sensores eletroquímicos de Dopamina / Agline Maria Santos de Sousa - 2018.
46 p. : il. color.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus Parnaíba, Licenciatura em Química, 2018.

Orientadora : Profa Ma. Monialine Sousa de Oliveira.

1. Filme fino. 2. ZnONPs. 3. PANI. 4. Sensor eletroquímico. 5. Dopamina. I.Título.

CDD 540

AGLINE MARIA SANTOS DE SOUSA

DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANOESTRUTURADOS À BASE DE
POLIANILINA E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO PARA FUTURAS
APLICAÇÕES EM SENSORES ELETROQUÍMICOS DE DOPAMINA

Trabalho de Conclusão de Curso (monografia)
apresentado como exigência parcial para obtenção do
diploma do Curso de Licenciatura em Química do
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia
do Piauí. Campus Parnaíba.

Aprovada em: 19/03/2018.

BANCA EXAMINADORA

Monialine Sousa de Oliveira

Prof^ª. Me. Monialine Sousa de Oliveira (Orientadora)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI)

Emanuel Ailton de Oliveira Farias

Me. Emanuel Ailton de Oliveira Farias

Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Natália de Araujo Dionísio

Me. Natália de Araujo Dionísio

Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Dedico este trabalho à Deus que me deu paciência e discernimento para fazer as melhores escolhas nessa longa jornada e a todos que de alguma maneira contribuíram para meu crescimento acadêmico.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, pois nada seria de mim sem a fé que eu tenho nele, de onde tiro a certeza que no fim tudo dará certo.

À professora Ana Maria pelo auxílio na orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

À minha orientadora e irmã, Prof^a Me. Monialine Oliveira, que teve paciência e que me ajudou bastante a concluir esta monografia.

À todos os professores do curso, que foram de fundamental importância na minha vida acadêmica e no desenvolvimento deste trabalho.

À minha família, por sua capacidade de acreditar sempre em mim investindo em tudo que foi necessário.

Ao meu namorado Luíz Carlos, pessoa com quem amo partilhar a vida. Obrigada pelo carinho e cuidado, e por sua capacidade de me trazer paz na correria de cada semestre.

Ao Emanuel, um grande colaborador e participante da banca, que sem sua ajuda na parte técnica e experimental contribuindo sempre com seus conhecimentos não teria sido possível o desenvolvimento com tanto êxito deste trabalho.

Ao Núcleo de Pesquisa em Biodiversidade e Biotecnologia (BIOTEC) da Universidade Federal do Piauí (UFPI), *Campus* Ministro Reis Veloso, pelo suporte técnico, e a todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo este caminho valer cada vez mais à pena.

Ao Instituto Federal do Piauí (IFPI), *Campus* Parnaíba, e toda sua equipe de funcionários por todo auxílio necessário em todos esses anos de curso.

À Natália Dionisio por aceitar participar dessa banca e contribuir positivamente a continuidade desse trabalho e à Jéssica Teles pela grande ajuda em laboratório.

Muito obrigada!

“Nós não podemos esperar a construção de um mundo melhor sem antes melhorar os indivíduos.”

MARIE CURIE

RESUMO

Materiais semicondutores tais como, nanopartículas metálicas têm sido incorporados 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 óxido de zinco (ZnONPs) intercaladas em conjunto com polianilina (PANI) que é um polímero condutor ambientalmente compatível, que tem despertado enorme interesse devido às suas propriedades eletroquímicas, anticorrosivas e eletrocromáticas. Após estudos à cerca da melhor estrutura e sequência de deposição das camadas foi selecionado para caracterização a bicamada de ZnONPs/PANI. Os filmes foram caracterizados pela técnica eletroquímica de Voltametria Cíclica em tampão fosfato de potássio 0,1 mol L⁻¹, pH 2,1, e também por espectroscopia na região do UV-Vis. Ao comparar a sequência de adsorção de duas bicamadas de ZnONPs/PANI e PANI/ZnONPs com PANI/PANI pôde-se observar o sinergismo entre os materiais, onde a ZnONPs atua protegendo a PANI contra sua degradação ácida. O filme ZnONPs/PANI, contendo 1 bicamada, mostrou os melhores resultados de eletroatividade, reversibilidade e estabilidade eletroquímicas quando comparado ao filme PANI/ZnONPs. A cinética de crescimento do filme ZnONPs/PANI foi monitorada por espectroscopia na região do UV-Vis mostrando comportamento característico de sistemas autorregulados. Em uma etapa posterior, o filme ZnONPs/PANI aqui desenvolvido foi submetido a um teste de detecção do neurotransmissor Dopamina (DA) a 400 µmol L⁻¹. Os resultados obtidos mostraram um aumento de 108,7% nos valores de densidade de corrente para o filme na presença do neurotransmissor. Outro aspecto importante a ser ressaltado, é que o filme é estável eletroquimicamente, nas condições experimentais aqui empregadas, sendo esta uma característica muito importante para o estudo deste filme em testes de sensoriamento. Tem-se como perspectiva de continuidade do trabalho realizar teste de velocidade, microscopia de força atômica, cronoamperometria e voltametria de onda quadrada, estudar os efeitos de interferentes e testar outros neurotransmissores.

Palavras-chave: filme fino, ZnONPs, PANI, sensor eletroquímico, dopamina.

ABSTRACT

Semiconductive materials such as metallic 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 the development of thin films produced from zinc oxide nanoparticles (ZnONPs) intercalated with polyaniline (PANI) which is an environmentally compatible conducting polymer that has aroused enormous interest due to its properties electrochemical, anticorrosive and electrochromic. After studies on the best structure and deposition sequence of the layers was selected for characterization of the ZnONPs / PANI bilayer. The films were characterized by the electrochemical technique of Cyclic Voltammetry in potassium phosphate buffer 0.1 mol L⁻¹, pH 2.1, and also by spectroscopy in the UV-Vis region. When comparing the adsorption sequence of two ZnONPs / PANI and PANI / ZnONPs bilayers with PANI / PANI, the synergism between the materials was observed, where ZnONPs acts to protect PANI against its acid degradation. The ZnONPs / PANI film, containing 1 bilayer, showed the best results of electrochemistry, reversibility and electrochemical stability when compared to the PANI / ZnONPs film. The growth kinetics of the ZnONPs / PANI film were monitored by spectroscopy in the UV-Vis region showing characteristic behavior of self-regulating systems. At a later stage, the ZnONPs / PANI film developed here was subjected to a detection test of the neurotransmitter Dopamine (DA) at 400 µmol L⁻¹. The results showed a 108.7% increase in current density values for the film in the presence of the neurotransmitter. Another important aspect to be emphasized is that the film is stable electrochemically, under the experimental conditions used here, being a very important feature for the study of this film in sensing tests. The objective of this work is to carry out speed test, atomic force microscopy, chronoamperometry and square wave voltammetry, study the effects of interferences and test other neurotransmitters.

Key words: thin film, ZnONPs, PANI, electrochemical sensor, dopamine.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** Representação esquemática da produção de um filme *Layer-by-Layer* contendo uma bicamada 18
- Figura 2** Estrutura geral da Polianilina 19
- Figura 3** Voltamogramas cíclicos obtidos para o ITO puro e ITO modificado com uma monocamada de ZnONPs, obtidos em PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 2,1, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 29
- Figura 4** Voltamogramas cíclicos de filmes contendo duas bicamadas, comparando a sequência de adsorção dos materiais de interesse. Para efeitos comparativos é mostrada a resposta de um filme bicamada de apenas PANI. Voltamogramas obtidos em PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 2,1, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 30
- Figura 5** Influência da composição do filme LbL na resposta eletroquímica de detecção de dopamina (DA). A) mostra a resposta do filme de (ZnONPs)₂ onde o *insert* mostra a resposta apenas do ITO, B) ITO/(PANI/PANI)₁, C) (PANI/ZnONPs)₂ e D) (ZnONPs/PANI)₂ em diferentes concentrações de DA. Voltamogramas obtidos em PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 2,1, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 32
- Figura 6** Influência do número de bicamadas do filme de (ZnONPs/PANI)_n na detecção de DA. A) mostra voltamogramas cíclicos comparando a corrente registrada para este filme, contendo 1, 2 ou 3 bicamadas na ausência de DA. B), C), e D) mostram, respectivamente, a resposta do filme de 1, 2 e 3 bicamadas na presença de 400 µM de DA. Voltamogramas obtidos em PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 2,1, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 33
- Figura 7** Estabilidade eletroquímica do filme de (ZnONPs/PANI)₁. Voltamogramas obtidos em PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 2,1, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ 35
- Figura 8** Espectros na região do UV-Vis obtidos a cada bicamada depositada (n) de 1 a 10 sobre lâmina de vidro durante o crescimento do filme fino de A) ZnONPs/PANI; B) PANI/ZnONPs. C) Relação linear entre a absorbância em 640 nm e o número

de bicamadas dos filmes ZnONPs/PANI e PANI/ZnONPs	
.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Dados percentuais extraídos da figura 06 sobre o aumento da corrente em 0,58V após adição de 400 μ M de DA, para 1, 2 e 3 bicamadas do filme (ZnONPs/PANI) _n	35
---	----

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1-	Lei de Lambert- Beer	24
-------------------	----------------------------	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
BPG	Base pernigranilina
DA	Dopamina
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
L	Litros
LbL	Layer-by-Layer
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
mg	Miligramas
mol L ⁻¹	Mol por litro
PANI	Polianilina
SE	Sal de esmeraldina
SLE	Sal de leucoesmeraldina
UV-Vis	Ultravioleta na região do visível
V	Volts
VC	Voltametria cíclica
ZnONPs	Nanopartículas de óxido de zinco
μmol L ⁻¹	Micromol por Litro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA DE FILMES FINOS	17
2.1.1	Técnica de altomontagem <i>layer by layer</i> (<i>LbL</i>)	18
2.2	MATERIAIS PARA FORMAÇÃO DE FILMES FINOS	19
2.2.1	Polianilina (PANI)	19
2.2.2	Nanopartículas metálicas	20
2.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS	21
2.3.1	Técnica eletroquímica: a voltametria cíclica	21
2.3.2	Espectroscopia na região do ultravioleta visível (Uv-Vis)	23
2.4	APLICAÇÃO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO PARA O NEUROTRANSMISSOR DOPAMINA	24
3	OBJETIVOS	27
3.1	GERAL	27
3.2	ESPECÍFICOS	27
4	METODOLOGIA	28
4.1	TIPO DE PESQUISA	28
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.2.1	Materiais e reagentes	28
4.2.2	Métodos	28
4.2.2.1	Síntese das ZnO-NPs	28
4.2.2.2	Caracterização das ZnONPs	29
4.2.2.3	Preparo das soluções utilizadas na produção dos filmes	29
4.2.2.4	Preparo dos filmes automontados (<i>LbL</i>)	29
4.2.2.5	Caracterização dos filmes <i>LbL</i>	29
4.2.2.6	Aplicação dos filmes <i>LbL</i> na detecção de Neurotransmissores	30
4.3	TRATAMENTO DOS DADOS	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA	31
5.2	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (Uv-Vis)	38
6	CONCLUSÃO	40
7	PERSPECTIVAS	41
	REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

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 refere-se 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, etc. (TOMA, 2004; ADAMS; BARBANTE, 2013; RÓZ *et al.*, 2015).

O estudo de filmes nanoestruturados destaca-se como uma das principais alternativas, na busca por materiais que possam ser modificados em nível molecular, aumentando assim a sua aplicabilidade na nanociência e nanotecnologia, em especial, como materiais que possam ser empregados como sensores eletroquímicos (SIQUEIRA *et al.*, 2006; CRESPILO *et al.*, 2005). Dentre os diversos tipos de filmes nanoestruturados, também conhecidos como filmes finos, destacam-se os automontados do tipo *Layer-by-Layer (LbL)* devido, principalmente, a simplicidade experimental (DURÁN; MATOSSO; MORAIS, 2006).

As vantagens em se trabalhar com materiais sob a forma de filmes *LbL*, surgem da possibilidade de se realizar estudos em nível molecular das características dos sistemas de interesse, como a manipulação, o controle da espessura e da arquitetura dos filmes, parâmetros esses que podem gerar novas propriedades ou efeitos sinérgicos oriundos da interação dos materiais em nanoescala. Tais efeitos são capazes de melhorar ou gerar novas propriedades, as quais possibilitarão diferentes aplicações a materiais quando intercalados na forma de um filme multicamadas (ZUCOLOTTI, 2003; ZUCOLOTTI *et al.*, 2007).

Os polímeros intrinsecamente condutores têm despertado relevante interesse para a produção de filmes *LbL* (MEDEIROS *et al.*, 2012). Há muitos anos era feita a incorporação de impurezas como, o negro de fumo, fibras metálicas ou de carbono às matrizes poliméricas, com a finalidade de atribuir carga a esses materiais e, conseqüentemente, condutividade elétrica. Assim, tais polímeros passaram a ser chamados de polímeros condutores extrínsecos (MEDEIROS *et al.*, 2012; MACDIARMID, 2002).

Como exemplo de agentes formadores de filmes, destacam-se os polímeros condutores, em especial a polianilina (PANI), que tem sido amplamente investigada devido suas propriedades elétricas, ópticas e eletrocromáticas (MATTOSSO, 1996). Além disso, é um material de alta estabilidade química e ambiental e de baixo custo de produção (GALIANI *et al.*, 2007).

Aplicações para a polianilina podem ser encontradas em baterias recarregáveis, sensores, capacitores, janelas inteligentes, na microeletrônica, dentre outras áreas (MATTOSO, 1996).

A abundante aplicabilidade conferida a esse filme de PANI tem como foco neste estudo a aplicação no setor biotecnológico em sensores eletroquímicos (GALEMBECK, 1998).

Outra classe de interesse para produção de filmes automontados é a de nanopartículas metálicas. Essas nanopartículas têm sido aplicadas nos mais diversos setores biotecnológicos devido às suas propriedades ópticas, catalíticas, alta área superficial, elevada condutividade, atividade antimicrobiana, entre outras (GUZMÁN; DILLE; GODET, 2009). Essas características têm possibilitado inúmeras aplicações no campo de sensores e biossensores, conversores de energia, substratos para adsorção de enzimas, chips eletrônicos, entre outros setores tecnológicos (ASLAN; PÉREZ-LUNA, 2002).

Dentre as nanopartículas de interesse em se trabalhar aponta-se as de ZnO, pela sua grande aplicabilidade na medicina, cosméticos, entre outras e possuir propriedades térmicas e ópticas (DONG *et al.*, 2012).

Os filmes *LbL* desenvolvidos a partir da PANI são bastante promissores para a detecção de neurotransmissores como por exemplo a dopamina que desempenham um importante papel no sistema nervoso, responsáveis pela liberação de alguns hormônios que atuam diretamente no humor, apetite, funções intelectuais, entre outros, e podendo causar a depressão quando em baixa concentração no organismo (BANSKOTA *et al.*, 2017; MARCILLA; MUÑOZ; SATUÉ, 2017).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA DE FILMES FINOS

A nanociência e a nanotecnologia baseiam-se na manipulação de átomos e moléculas com o intuito de produzir novos materiais, com vistas a aplicações que necessitem de abordagens específicas em nível submicroscópico (ADAMS e BARBANTE, 2013). As mesmas destacam-se por permitirem a manipulação da matéria em nível molecular, possibilitando a elaboração de novos produtos a partir de compostos cujas propriedades despertam interesse tecnológico em uma diversificada área de aplicações de novos dispositivos, sendo estes derivados da engenharia, física, química, biologia, dentre outras áreas (ADAMS e BARBANTE, 2013).

A nanociência, por se tratar de um conjunto de conhecimentos adquiridos ou produzidos que visam compreender e orientar a natureza e as atividades humanas, possibilita inúmeros benefícios para a saúde humana, devido seu enorme potencial contribuinte no desenvolvimento de drogas, descontaminação de águas, prevenção da poluição ou danos indiretos ao meio ambiente, tratamento ou remediação da poluição, tecnologias de informação e comunicação, para o caso de métodos diagnósticos, além do desenvolvimento de novos materiais, como, por exemplo, os chamados nanocompósitos, além da busca por materiais que possam atuar como sensores eletroquímicos ou ainda que possuam atividade antimicrobianas (ADAMS e BARBANTE, 2013).

Considerada como uma tecnologia de uso geral, a nanotecnologia tem se tornado viável e comum para a maioria dos setores tecnológicos, baseado ao fato que estas interações, em nível submicroscópico, têm potencial para gerar propriedades super-funcionais em diferentes materiais quando os mesmos se encontram em escala nanométrica (BRESNAHAN e TAJTENBERG, 1995).

Em meio às diversas maneiras de se trabalhar a nanotecnologia, o processamento de filmes finos tem-se destacado por tornar-se essencial no estudo das características de materiais em nível molecular, uma vez que possibilita a manipulação dos mesmos no estado sólido, com espessura e arquitetura controladas (ZUCOLOTTO et al., 2006). Trabalhar com materiais na forma de um filme nanoestruturado tem como vantagem a possibilidade de gerar efeito sinérgico entre os materiais conjugados em multicamadas, promovendo o surgimento de novas

propriedades físicas e químicas de interesse científico (ULMAN, 1991; CRESPIELHO et al., 2006).

Conceitua-se como filme 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 μ m e 0,1 – 100 mm, respectivamente (GALEMBECK, 1998).

2.1.1 Técnica de automontagem *layer by layer* (LbL)

Dentre as formas de preparo de filmes, a técnica de automontagem do tipo *Layer by Layer* (LbL) tem se mostrado extremamente promissora, capaz de produzir filmes ultrafinos, de distintos tipos de materiais, de forma simples e economicamente viável, além de proporcionar a possibilidade de se conseguir estruturas organizadas em nível nanométrico (PATERNO et al., 2001).

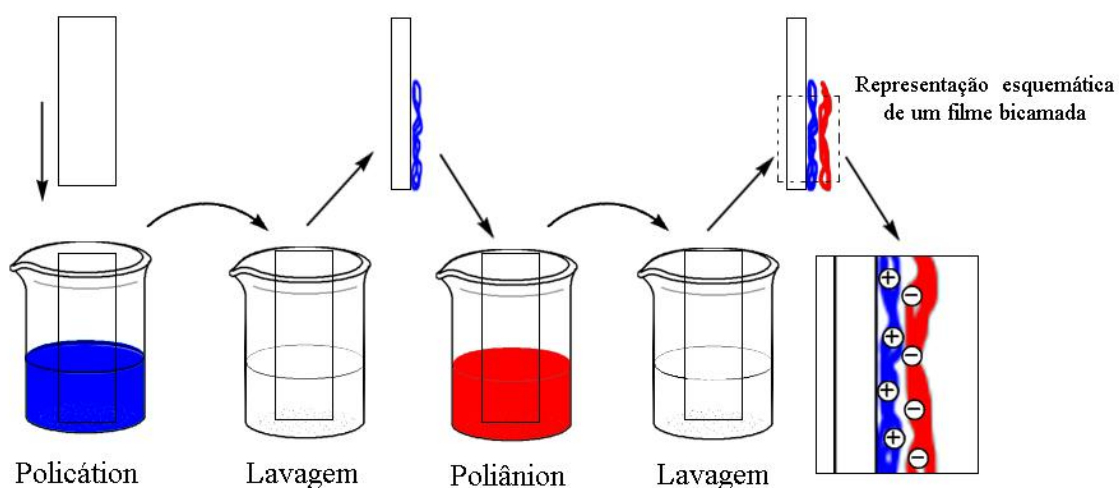
Em 1980 foi proposta a técnica de LbL por Sagiv e seus colaboradores, com a necessidade dos avanços à cerca da construção de novos dispositivos. A técnica de automontagem evoluiu consideravelmente na década de 90, com Decher e seus colaboradores (1992), os quais obtiveram filmes finos com multicamadas por meio de interações secundárias entre os materiais. Esta atração torna-se importante para a construção de estruturas em multicamadas, apresentando maior versatilidade do que a técnica anteriormente proposta por Sagiv (DECHER, 1992). 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).

A Figura 1 exhibe o processo de formação de um filme LbL, de acordo com Decher (1997). Alternadamente é imerso um substrato, previamente limpo, carregado na solução de um polycation e, em seguida em uma solução de um poliânion. Atrações eletrostáticas incidem entre a superfície do substrato e as moléculas de cargas opostas da solução (PEREIRA et al., 2010). Posteriormente a adsorção da camada inicial, o substrato é lavado em uma solução aquosa para remover o material não adsorvido. Logo após, o filme é seco em um fluxo leve de gás inerte, como o nitrogênio, que contribui para a homogeneidade do filme. Seguinte a secagem o filme é imerso na solução de carga contrária e seco mais uma vez, formando uma estrutura bicamada. A repetição das etapas de adsorção, lavagem e secagem, proporciona a formação de filmes finos multicamadas, em uma estrutura do tipo sanduíche (DECHER, 1997).

Inúmeros parâmetros experimentais são essenciais para o sucesso do acúmulo das bicamadas incluindo: a natureza do substrato empregado, a concentração do polímero, o pH e a força iônica das soluções. A técnica *LbL* é especialmente versátil no que diz respeito aos materiais que podem ser utilizados, podendo ser substratos sólidos de vidro, mica, silício, metais e quartzo (PATERNO et al., 2001).

Devido ao aumento do uso de moléculas orgânicas na construção de sistemas para aplicações em sensores e biossensores, a técnica de automontagem tem sido amplamente utilizada na fabricação de filmes finos (MAMEDOV et al., 2002).

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



(Fonte: FARIAS, 2016)

É possível combinar vários atributos existentes isoladamente em determinados materiais de forma que esta combinação gere sistemas totalmente novos, cujas propriedades encontram-se aliadas de forma a satisfazer uma determinada necessidade (MAMEDOV et al., 2002).

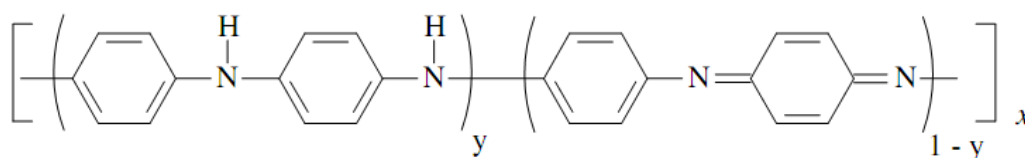
2.2 MATERIAIS PARA FORMAÇÃO DE FILMES FINOS

2.2.1 Polianilina (PANI)

Dentre os polímeros condutores, a PANI têm o maior enfoque, por suas variadas aplicações tecnológicas decorrentes de sua estabilidade química, ambiental, processabilidade, propriedade anticorrosiva, facilidade de polimerização, dopagem e baixo custo (MATTOSO, 1996).

A Polianilina, cuja estrutura química geral está representada na Figura 2, pode ser encontrada em cinco estados de oxidação, dentre os quais podemos destacar os três principais; o estado pernigranilina, o estado esmeraldina e o estado leucoesmeraldina, que é a forma totalmente reduzida da PANI, (MATTOSO, 1996).

Figura 2. Estrutura geral da Polianilina.



(Fonte: Mattoso, 1996).

Os polímeros intrinsecamente condutores são também chamados de metais sintéticos por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores, (FAEZ et al., 2000; MATTOSO et al., 1994; DE PAOLI e ZOPPI, 1993) sendo que, em muitos casos, as propriedades como resistência mecânica e processabilidade dos polímeros convencionais são mantidas (DE PAOLI e ZOPPI, 1993). Os metais sintéticos, também são conhecidos como “polímeros conjugados”, devido a serem constituídos por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas. Esta conjugação permite que seja criado um fluxo de elétrons em condições específicas (FAEZ et al., 2000).

Os polímeros condutores podem ser sintetizados por três métodos de polimerização: a química, a eletroquímica e a fotoeletroquímica (FAEZ et al., 2000). Algumas rotas de síntese são muito simples e podem ser adaptadas para escala piloto ou industrial, como é o caso do poli-*p*-fenilvinileno, polipirrol e polianilina. Outras rotas requerem ambientes isentos de umidade como, por exemplo, polifenilenos e politiofenos (FAEZ et al., 2000).

O método mais utilizado industrialmente e mais vantajoso para produção da PANI, é a polimerização via rota química onde a mesma é obtida na forma de pó, pois viabiliza a produção de grandes quantidades de material (FAEZ et al., 2000).

2.2.2 Nanopartículas metálicas

Muitos estudos têm sido realizados na área de produção de filmes para estudos de propriedades de materiais combinados com PANI, propondo diferentes aplicações, como por exemplo, sensores e biossensores eletroquímicos. Um dos materiais propostos para intercalar com a Polianilina são as nanopartículas metálicas, pois as mesmas atuam melhorando o sinal do sensor (COELHO, 2011).

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 viabilizado inúmeras aplicações em biotecnologia (BARRIENTOS *et al.*, 2003).

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. 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.

Dentre as nanopartículas de interesse científico, destacam-se as ZnONPs, que desempenham um papel crucial em muitas aplicações, tais como fins medicinais, como fonte de zinco para a produção do bronze e pigmento na produção de tintas.

O ZnO apresenta propriedades térmicas e ópticas que são aproveitadas nas mais diversas aplicações. Além disso, sua elevada capacidade calorífica e resistência ao calor, aliadas ao baixo coeficiente de expansão térmica, fazem com que a indústria da cerâmica consuma quantidades consideráveis desse material. (DONG *et al.*, 2012).

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

2.3.1 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, etc. (SKOOG et al., 2006).

Atualmente existe um número considerável de técnicas voltamétricas que conseguiram ampliar os limites de detecção, bem como possibilita o estudo de propriedades eletroquímicas de diversos materiais. Dentre essas técnicas pode-se enfatizar a voltametria de pulso normal, pulso diferencial, de onda quadrada e a cronoamperometria. Superficialmente, 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, sobressai-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).

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 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 potenciostática do sistema, assegurando que não passe corrente pelo eletrodo de referência para que o mesmo não sofra polarização (ALEIXO, 2003).

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).

2.3.2 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis)

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

A Técnica de espectroscopia na região do UV-Vis está baseada na capacidade que os átomos têm de absorver energia radiante 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 largas, pois além das transições eletrônicas, uma molécula possui transições vibracionais e rotacionais, fazendo com que as linhas de absorção dessas transições se sobreponham e resulte em uma banda larga de absorção (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, visível ou infravermelho 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).

Equação 01.

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

A= absorbância;

ε = 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 absorbância e pode ser representado como “*A*”. A absortividade 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 absortividade, que pode variar de 0 a 10^6 . (SKOOG et al., 2006; FARIAS, 2016).

Levando em consideração os parâmetros da lei de Lambert-Beer, o crescimento de filmes automontados pode ser acompanhado pela variação do pico máximo da absorbância 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 e TEIXEIRA, 2004).

O equipamento utilizado para as medições de absorbância e/ou transmitância, é chamado de espectrofotômetro, que é um instrumento capaz de registrar dados de absorbância 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 absorbância 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, FARIAS, 2016).

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 e 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 componentes. 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 absorbância do pico máximo 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).

2.4 APLICAÇÃO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO PARA O NEUROTRANSMISSOR DOPAMINA

Muitos estudos têm sido realizados na área de produção de filmes para estudos de propriedades da PANI, propondo diferentes aplicações, como por exemplo, sensores eletroquímicos.

Sensor, em um conceito amplo, é um dispositivo capaz de transformar um fenômeno físico (pressão, temperatura, luz, etc.) ou um fenômeno químico (reação de oxirredução) em um sinal, o qual é transmitido para um dispositivo de medição ou controle. O sistema o qual processa este sinal é chamado de transdutor, a parte ativa do sensor (WU et al., 2013; FARIAS, 2016).

Sensores químicos possuem características peculiares que os distinguem de métodos instrumentais de largo porte, os quais, por sua vez, são cada vez mais precisos, sensíveis e seletivos, mas não permitem a obtenção de informações *in situ* e em tempo real. Dados nestas condições experimentais são facilmente obtidos com sensores e, mesmo que as medidas não tenham precisão e exatidão comparáveis às dos métodos instrumentais, em muitas ocasiões têm-se elementos suficientes para tomadas de decisão. Características vantajosas também inerentes ao uso de sensores químicos referem-se à portabilidade, facilidade de automação, possibilidade de miniaturização e baixo custo (LOWINSOHN e BERTOTTI, 2006; FARIAS, 2016).

A abundância, aplicabilidade e propriedades como, por exemplo, a presença de cargas negativas em sua estrutura, atribuem a esses biopolímeros a alternativa para novas aplicações no setor biotecnológico, tais como, na produção de filmes finos para o desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos (GALEMBECK, 2006).

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).

3. OBJETIVOS

3.1. GERAL:

- ✓ Desenvolver e caracterizar filmes à base de PANI imobilizada em conjunto com ZnONPs, nanoestruturados a partir da técnica *LbL* de automontagem, para ensaios de detecção de dopamina.

3.2. ESPECÍFICOS:

- ✓ Sintetizar ZnONPs;
- ✓ Desenvolver filmes multicamadas contendo PANI;
- ✓ Caracterizar os filmes propostos por Voltametria Cíclica (VC) e espectroscopia na região do UV-Vis;
- ✓ Avaliar a potencialidade dos filmes desenvolvidos na detecção do neurotransmissor dopamina.

4. METODOLOGIA

4.1 TIPO DE PESQUISA

Para realização deste trabalho será utilizada uma metodologia de pesquisa experimental de cunho quantitativo para análise dos dados. Pesquisa experimental é toda pesquisa que envolve algum tipo de experimento, onde o pesquisador participa ativamente na condução do fenômeno, processo ou do fato avaliado, isto é, ele atua de fato na causa, modificando-a, e avalia as mudanças no final. Neste tipo de estudo, o investigador seleciona as variáveis que serão estudadas definindo a forma de controle sobre elas e observa os efeitos sobre o objeto de estudo, em condições pré-estabelecidas. Pesquisa quantitativa é aquela que trabalha com variáveis expressas sob a forma de dados numéricos e emprega rígidos recursos e técnicas estatísticas para classificá-los e analisá-los, tais como o coeficiente de correlação e as regressões, a média, a porcentagem, o desvio padrão, entre outros (SILVA, 2004).

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Materiais e reagentes

- ✓ ITO
- ✓ Célula eletroquímica
- ✓ Béquer
- ✓ Balança analítica
- ✓ Balão volumétrico
- ✓ Polianilina
- ✓ Tampão fosfato
- ✓ Água ultra pura
- ✓ Ácido clorídrico 0,1 mol x L⁻¹

4.2.2 Métodos

4.2.2.1 Síntese das ZnONPs

A síntese das ZnONPs foi realizada conforme o método proposto por Fardood e colaboradores (2017), com adaptações. Para a síntese, uma solução de 1,5% (m/v) de goma do cajueiro carboximetilada foi preparada e submetida a constante agitação (600 rpm) e aquecimento (75°C) por 2 horas. Após este período, 2g de Zn(NO₃)₂ e 6H₂O foram adicionadas

e a reação foi continuada nas mesmas condições por 12 horas. Após este período, a solução obtida foi submetida a calcinação em mufla, a uma temperatura de 500 °C por 4 horas. O produto final obtido correspondeu a um pó de coloração branca, equivalente às ZnONPs.

4.2.2.2 Caracterização das ZnONPs

As ZnONPs foram caracterizadas em parceria com o laboratório BIOTEC da Universidade Federal do Piauí, *campus* Parnaíba.

4.2.2.3 Preparo das soluções utilizadas na produção dos filmes

A polianilina foi obtida na forma de base esmeraldina através de síntese química (MATTOSO, 1996). A solução de PANI usada na deposição dos filmes foi preparada a partir de uma solução estoque da base esmeraldina (0,47 g) solubilizada em 25 mL de dimetilacetamida (DMAc), mantida em *overnight* sob agitação. Em seguida a solução foi filtrada e diluída em HCl $1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,66) na concentração de 0,23% (v/v).

4.2.2.4 Preparo dos filmes automontados (*LbL*)

Os filmes foram preparados através da técnica *Layer-by-Layer*. Neste sentido, uma lâmina de vidro previamente limpa foi imersa na solução de ZnONPs por 5 minutos e seco sob leve fluxo de gás N₂, posteriormente imerso na solução de PANI pelo mesmo tempo e seco novamente em N₂(g). Ao final desta etapa monocamadas do filme de ZnONPs/PANI foi obtido. Em seguida pretendeu-se caracterizar o filme bicamada.

4.2.2.5 Caracterização dos filmes *LbL*

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 foi utilizado uma placa de platina com área de 2,00 cm². Já o filme automontado (*LbL*) depositado sobre o substrato de ITO (área de 0,32 cm²) foi utilizado como eletrodo de trabalho. Como eletrólito suporte foi

empregado o tampão fosfato 0,1 molL⁻¹, pH 2,1. No caso das análises de espectroscopia na região do UV-Vis, os filmes foram adsorvidos sobre BK7 e a formação das monocamadas será monitorada empregando-se um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-1800.

4.2.2.6 Aplicação dos filmes *LbL* na detecção do Neurotransmissor DA

Após caracterização, os filmes foram testados na detecção eletroquímica de DA. Nestes experimentos foi utilizado o tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. Como eletrodos de trabalho foram utilizados os filmes produzidos à base de PANI e ZnONPs.

4.3 TRATAMENTO DOS RESULTADOS

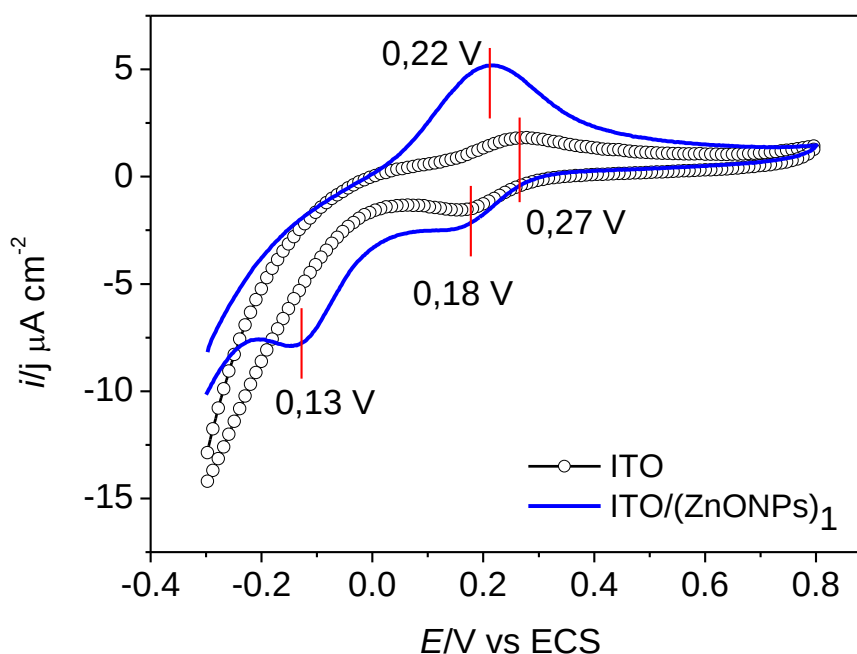
Os dados obtidos por voltametria cíclica foram tratados analisando os voltamogramas em relação à corrente, demonstrando o que indica a presença da dopamina e mostrar o pico de potencial registrado referente à oxidação da dopamina em relação à redução da polianilina. Na técnica espectroscopia na região do UV-Vis será feito o monitoramento do processo de deposição durante a formação do filme automontado. Posteriormente ambos os resultados serão tratados pelo software *Origin*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica

Para melhor compreensão das interações existentes entre os materiais intercalados nos filmes propostos, inicialmente procedeu-se com o estudo individual de cada um deles. A Figura 3 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o ITO não modificado, ou seja, sem material depositado e, ITO modificado com uma monocamada de ZnONPs. Os voltamogramas obtidos mostraram que o ITO não modificado apresentou processos de oxidação em 0,27 V e redução em 0,18 V, que são característicos no meio eletrolítico utilizado (tampão fosfato, 0,1 mol L⁻¹). Ao ser modificado com o filme monocamada de ZnONPs, o perfil voltamétrico obtido passa a ser característico das ZnONPs, com um deslocamento de potencial no processo de oxidação em 0,22 V e dois processos de redução, um com deslocamento de potencial em 0,18 V e o aparecimento de um novo processo de redução em 0,13 V, que é atribuído à redução do óxido de Zn em Zn elementar durante a varredura catódica: $\text{Zn-O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ (MATINISE, *et al.*, 2017).

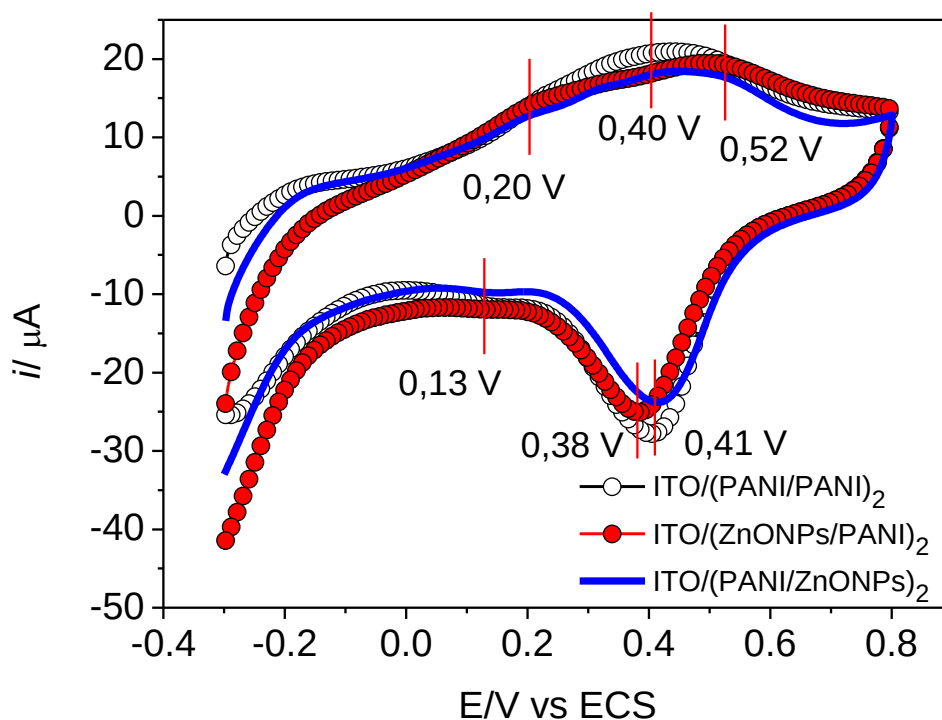
Figura 3. Voltamogramas cíclicos obtidos para o ITO puro e ITO modificado com uma monocamada de ZnONPs, obtidos em PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 2,1, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

Em etapa seguinte, buscou-se avaliar a resposta eletroquímica da PANI adsorvida no substrato de ITO, bem como a resposta dos materiais de interesse imobilizados conjuntamente. Nesta etapa, avaliou-se também a influência da sequência de adsorção, sempre utilizando filmes de duas bicamadas para garantir um melhor recobrimento do substrato, Figura 4.

Figura 4. Voltamogramas cíclicos de filmes contendo duas bicamadas, comparando a sequência de adsorção dos materiais de interesse. Para efeitos comparativos é mostrada a resposta de um filme bicamada de apenas PANI. Voltamogramas obtidos em PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 2,1, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

Para os filmes bicamada de PANI/ZnONPs ou ZnONPs/PANI todas as interconversões da PANI foram observadas como mostra a figura 4. Na varredura anódica, em 0,20 V ocorre a transição da forma de sal de leucoesmeraldina (SLE) da PANI para o sal de esmeralda (SE) e em 0,52V a conversão de SE para base pernigranilina (BPG). Na varredura catódica, o processo de redução próximo de 0,4 V está atribuído à conversão de BPG para SE e a redução em 0,13 V é atribuída à mudança da forma SE para SLE.

O processo de oxidação intermediário, observado em 0,40 V está atribuído à degradação ácida da PANI, a qual forma as espécies eletroativas hidroquinona/benzoquinona, que permanecem na interface eletrodo/eletrólito. Neste caso observou-se apenas hidroquinona (forma oxidada) nos voltamogramas.

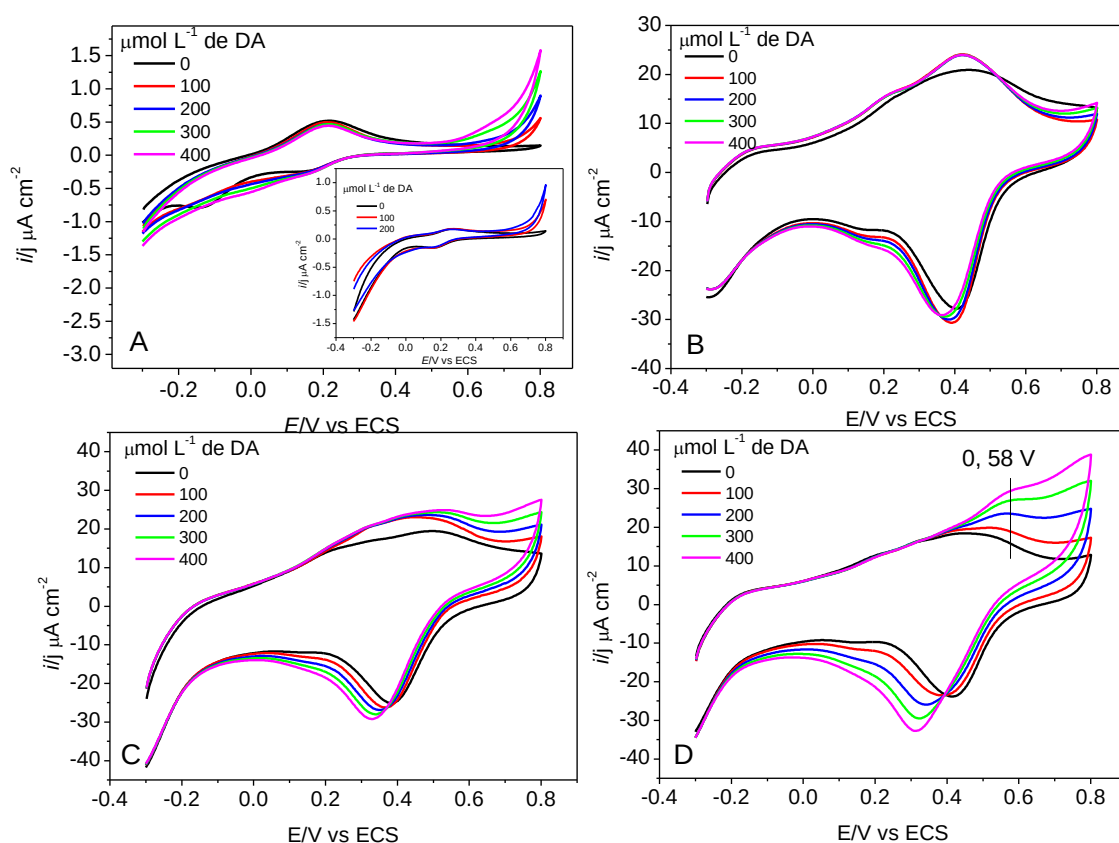
Portanto, é importante destacar que a presença das ZnONPs protege a PANI do processo de degradação ácida, uma vez que para os filmes bicamadas de PANI/ZnONPs e ZnONPs/PANI esse processo em 0,4 V é menos evidente, enquanto que para o filme de PANI/PANI ele aparece de forma mais acentuada, sendo ainda para este filme, os processos redox característicos das transições $SLE \rightarrow SE$ e $SE \rightarrow BPG$ quase não aparecem. Além disso, o processo de redução próximo de 0,4 V ($BPG \rightarrow SE$) sofre deslocamentos de potencial entre a resposta dos filmes de PANI/ZnONPs ou ZnONPs/PANI devido a diferentes interações entre os materiais, bem como a influência da sequência de adsorção, como mostra a figura 4. Por outro lado, em níveis de corrente os filmes bicamadas foram bastante parecidos e, portanto, cada um deles foram testados na presença da dopamina (DA) afim de avaliar qual seria o melhor candidato para a aplicação proposta.

Nesta etapa, observou-se a influência da composição do filme *LbL* na resposta eletroquímica da detecção de dopamina, sempre utilizando filmes de duas bicamadas para garantir um melhor recobrimento do substrato, como é exibido na Figura 5.

Os voltamogramas obtidos mostraram que o filme de ITO/ZnONPs exibem leves aumentos de densidade de corrente quando há o aumento da concentração de DA na célula eletroquímica, este efeito é promovido devido a eletroatividade da própria DA, que ocorre em altos potenciais. Ou seja, para apenas o ITO limpo também observou-se este mesmo efeito, conforme pode ser exibido no *inset* da Figura 5A. Além disso, ambos os sistemas apresentados na Figura 5A, os níveis de densidade de corrente são muito baixos, ao contrário dos resultados que são mostrados nas Figuras 5C e 5D.

Na Figura 5B pode-se observar que a PANI sozinha não apresentou bons resultados para a detecção da DA. Por outro lado, quando a PANI foi imobilizada com as ZnONPs, observou-se o aumento da corrente de pico em função do aumento da concentração de DA e que este comportamento ocorre a partir de potenciais próximos a 0,58 V. Portanto, pode-se inferir que os filmes de PANI/ZnONPs e ZnONPs/PANI propostos, são capazes de catalisar a resposta da DA para potenciais menores, o que é bastante favorável para o sensoriamento eletroquímico. Isto é devido a detecção da DA ocorrer a partir de um efeito sinérgico entre a PANI e as ZnONPs presentes no filme, pois nenhum dos materiais imobilizados sozinhos no ITO foram capazes de detectar satisfatoriamente a DA.

Figura 5. Influência da composição do filme *LbL* na resposta eletroquímica da detecção de dopamina (DA). A) Resposta eletroquímica do filme de $(\text{ZnONPs})_2$ onde o *inset* mostra a resposta apenas do ITO, B) $(\text{PANI/PANI})_2$, C) $(\text{PANI/ZnONPs})_2$ e D) $(\text{ZnONPs/PANI})_2$ em diferentes concentrações de DA. Voltamogramas obtidos em PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 2,1, a $v = 50$ mV s⁻¹.

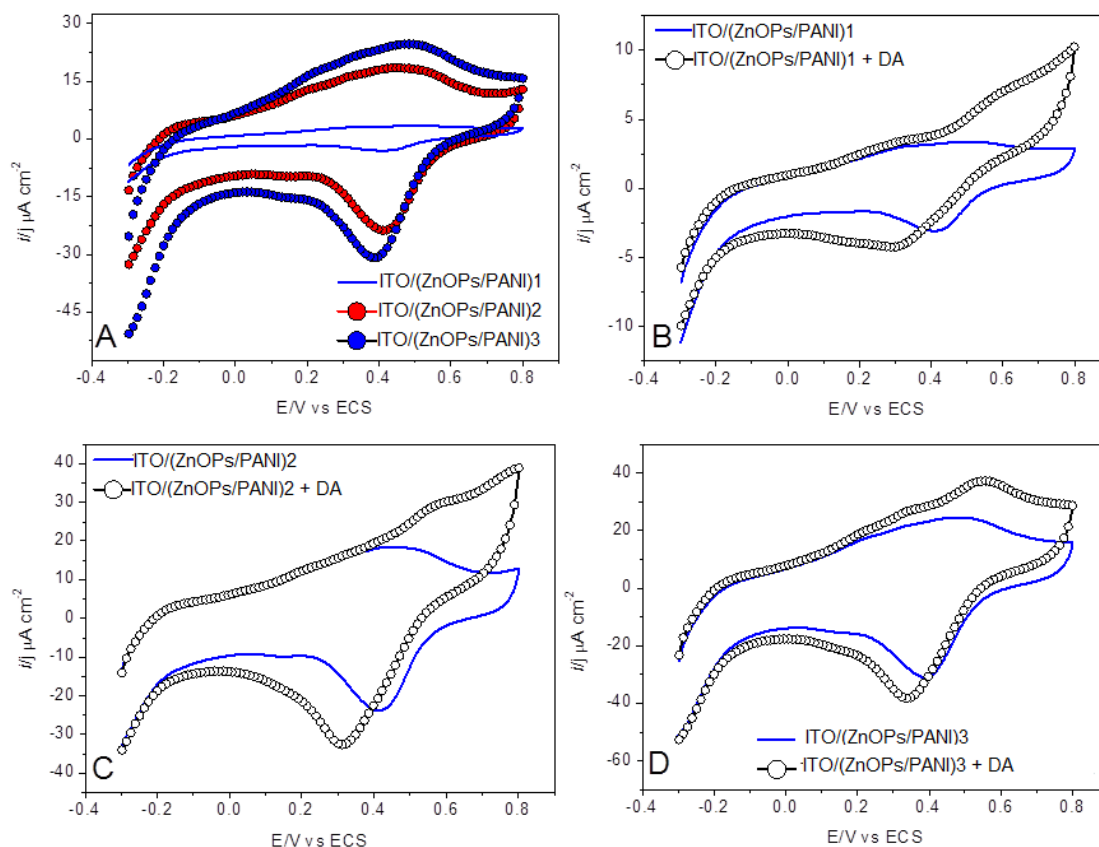


(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

O filme de ZnONPs/PANI mostrou resultados mais satisfatórios em comparação com o filme de PANI/ZnONPs, pois o primeiro mostrou um aumento na densidade de corrente (considerando a leitura em 0,58 V) quando houve a adição de 400 μM de DA em até 90,3%, enquanto que para o segundo, este aumento foi de apenas 35,9%. Além disso, quando utilizou-se o filme de ZnONPs/PANI, o próprio processo de oxidação da DA aparece em potenciais próximos de 0,58 V, o que não foi observado para outra arquitetura de filme, confirmando que os efeitos catalíticos são mais acentuados quando utilizou-se o filme de ZnONPs/PANI.

Neste sentido, o filme de ZnONPs/PANI foi selecionado e testou-se a influência do número de bicamadas deste sistema na detecção de DA, como mostra a Figura 6.

Figura 6. Influência do número de bicamadas do filme de $(\text{ZnONPs/PANI})_n$ na detecção de DA. A) mostra voltamogramas cíclicos comparando a densidade de corrente registrada para este filme, contendo 1, 2 ou 3 bicamadas na ausência de DA. B), C), e D) mostram, respectivamente, a resposta do filme de 1, 2 e 3 bicamadas na presença de 400 μM de DA. Voltamogramas obtidos em PBS 0,1 mol L^{-1} , pH 2,1, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

Os voltamogramas obtidos na Figura 6A, mostram que com o aumento do número de bicamadas ocorre o aumento de densidade de corrente, devido a uma maior quantidade de material eletroativo imobilizado no filme e que esses resultados corroboram com os obtidos por espectroscopia na região do UV-Vis, apresentados na seção 5.2.

Observou-se que, quando foi adicionado 400 μM de DA no sistema ZnONPs/PANI com 1, 2 ou 3 bicamadas, houve um aumento da corrente em torno de 0,58 V de potencial, exibida na Figura 6B, C e D. Com o aumento do número de bicamadas o processo de oxidação da DA aparece cada vez mais definido, como observado na Figura 6D, porém a Figura 6B contendo o filme ZnONPs/PANI com uma bicamada, mostrou um aumento na densidade de corrente de 108,7 % em comparação com o filme ZnONPs/PANI com três bicamadas que teve apenas 62,2

% de aumento de corrente, como mostra a Tabela 01. Portanto, optou-se focar nos valores de corrente, ou seja, pelo filme ZnONPs/PANI contendo uma bicamada, uma vez que deseja-se o desenvolvimento de um sensor amperométrico. Além disso, o preparo do filme de apenas uma bicamada é mais vantajoso, pois além de demandar menos tempo, economiza material.

Tabela: 01: Dados percentuais extraídos da figura 06 sobre o aumento da corrente em 0,58V após adição de 400 μM de DA, para 1, 2 e 3 bicamadas do filme (ZnONPs/PANI)_n.

Número de bicamadas do filme de ITO/(ZnONPs/PANI) _n	Aumento da corrente em 0,58 V após adição de 400 μM de DA (%)
1	108,7
2	90,2
3	62,2

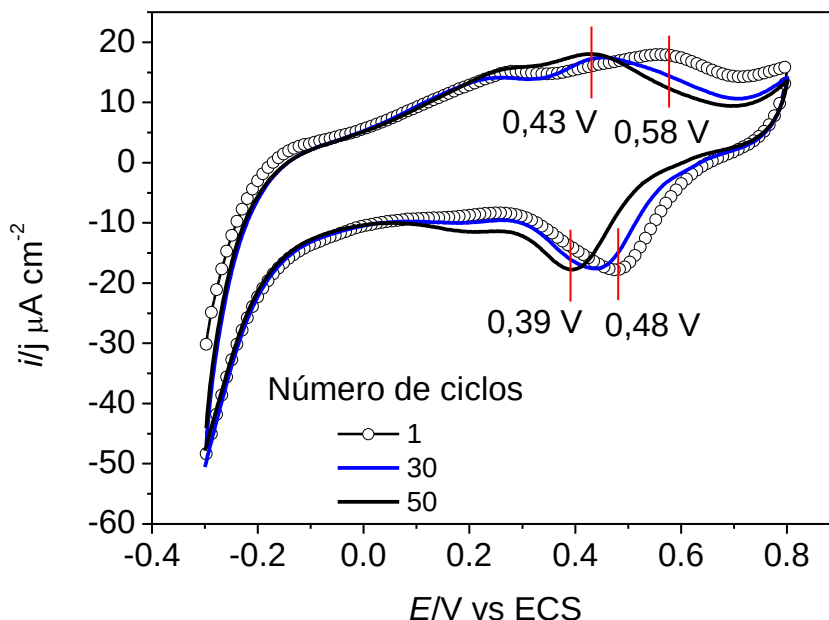
(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

Os sistemas *LbL* desenvolvidos devem apresentar uma boa estabilidade para que sejam aplicados em dispositivos elétricos ou eletroquímicos, como sensores, por exemplo. Pois a estabilidade eletroquímica influenciará diretamente na reprodutibilidade e usabilidade do sensor.

Existe na literatura um grande número de aplicações para sensores constituídos por filmes de PANI, entretanto, a sua comercialização ainda é um desafio, devido ao efeito de envelhecimento, a baixa estabilidade eletroquímica da PANI e a falta de técnicas de deposição otimizadas (DHAND *et al.*, 2011).

Neste sentido, buscou-se avaliar se as ZnONPs intercaladas em conjunto com a PANI na forma de filme *LbL*, melhoram ou não a estabilidade eletroquímica do polímero condutor. Portanto, o filme otimizado de apenas uma bicamada de ZnONPs/PANI foi selecionado para uma caracterização eletroquímica mais profunda, uma vez que o objetivo é o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para a DA. Na Figura 7 observa-se um teste de estabilidade eletroquímica, empregando-se um filme de uma bicamada de ZnONPs/PANI, mediante a 50 ciclos de varredura consecutivos, em PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 2,1, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 07. Estabilidade eletroquímica do filme de (ZnONPs/PANI)₁. Voltamogramas obtidos em PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 2,1, a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

Observou-se nos voltamogramas obtidos na Figura 7, que com o aumento do número de varreduras é normal o deslocamento do processo em 0,48 V e 0,58 V para menores valores, uma vez que estas mudanças no potencial pode estar relacionada com o reajuste da interface filme/eletrolito durante as varreduras sucessivas (DHAND *et al.*, 2011; FARIAS *et al.*, 2015; FARIAS *et al.*, 2017). Nota-se ainda na Figura 7, um deslocamento dos potenciais do segundo par redox, enquanto que os potenciais do primeiro par se mantém.

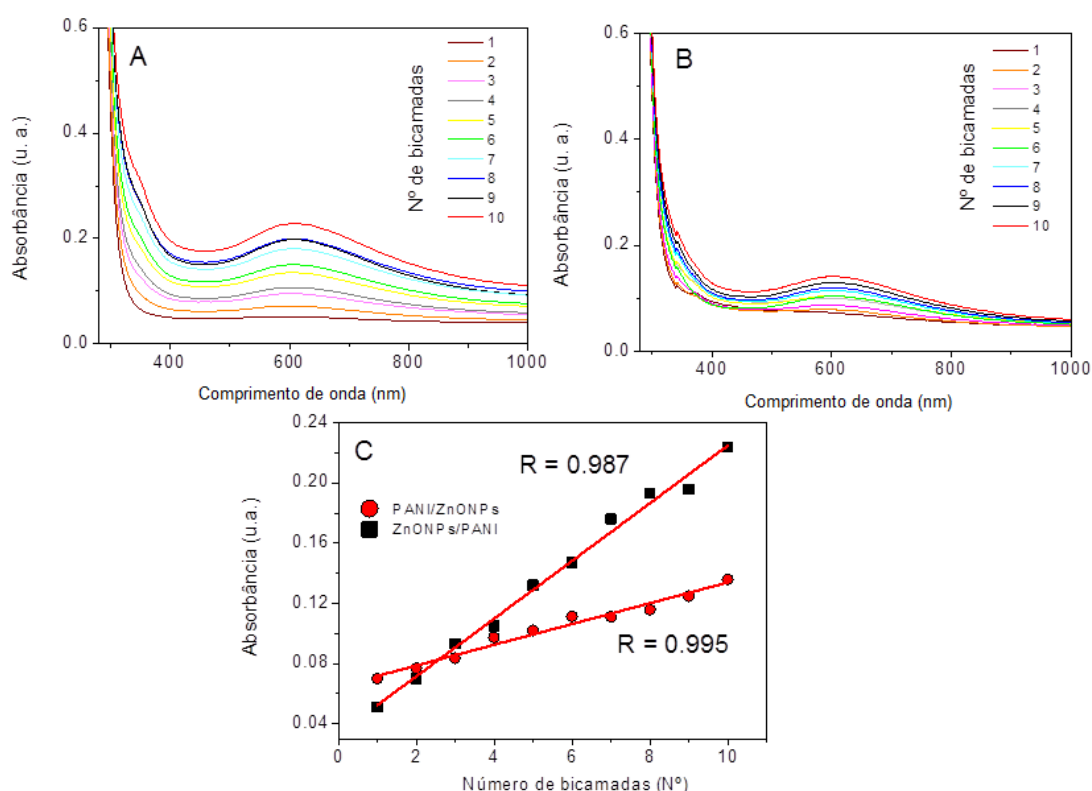
Contudo, apesar da PANI não ser muito estável eletroquimicamente, principalmente em meio ácido, o que limita um pouco sua aplicação comercial em sensor, este sistema não sofreu muitas alterações nos valores de densidade de corrente mesmo após 50 varreduras sucessivas. Isso pode estar atribuído a presença das ZnONPs no filme, e, principalmente do polissacarídeo utilizado na sua estabilização, uma vez que a literatura tem mostrado que esses polímeros naturais podem atuar como agentes antioxidantes para a PANI (FARIAS *et al.*, 2017; JIAO *et al.*, 2011).

Esses resultados mostram que o filme é 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).

5.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)

A técnica de espectroscopia na região do UV-Vis permite acompanhar o crescimento de um filme *LbL* uma vez que é possível relacionar a absorbância que ocorre no comprimento de onda característico das moléculas absorvedoras presente no filme com o número de bicamadas adsorvidas (SILVA *et al.*, 2009; TEIXEIRA *et al.*, 2015). Assim, é possível investigar a cinética e a uniformidade de crescimento do filme em função do número de bicamadas do filme, como exibe a Figura 8.

Figura 8. Espectros na região do UV-Vis obtidos a cada bicamada depositada (n) de 1 a 10 sobre lâmina de vidro durante o crescimento do filme fino de A) ZnONPs/PANI; B) PANI/ZnONPs. C) Relação linear entre a absorbância em 640 nm e o número de bicamadas dos filmes ZnONPs/PANI e PANI/ZnONPs.



(Fonte: dados obtidos nesta pesquisa).

A PANI em sua forma de sal de esmeraldina, a qual foi utilizada neste trabalho, apresentou duas bandas principais de absorção, uma em 335 nm e outra em 640 nm. A banda

observada na região de 335 nm é atribuída à transição π - π^* dos anéis benzênicos enquanto que a banda em 640 nm é atribuída à transição n - π^* dos anéis quinóides do polímero condutor, como mostra a Figura 8 (KAVITHA *et al.*, 2012). Por a banda em 640 nm apresentar-se mais definida, esta foi tomada como base para avaliação do crescimento dos filmes.

A Figura 8A mostra os espectros obtidos para o filme de ZnONPs/PANI em função do número de bicamadas adsorvidas (variando de 1 a 10). Na Figura 8B encontram-se os espectros obtidos para o filme de PANI/ZnONPs em função do número de bicamadas. Em concordância com os resultados já mostrados por voltametria cíclica, as medidas de espectroscopia de UV-VIS mostraram que a sequência de deposição com maiores valores de absorbância foi aquela em que o polímero condutor foi adsorvido após prévia modificação do substrato com as ZnONPs.

NA Figura 8C, observa-se um crescimento linear dos filmes ZnONPs/PANI e PANI/ZnONPs. Portanto, os filmes automontados em vidro comum são altamente regulados, ou seja, a quantidade de material adsorvido é praticamente a mesma em cada etapa de adsorção empregada. Nota-se que o filme de ZnONPs/PANI apresentou um índice de correlação (R) de 0,987, enquanto que o filme de PANI/ZnONPs um R de 0,995, Figura 8C.

6. CONCLUSÃO

As ZnONPs, foram intercaladas em conjunto com a PANI sob substrato condutor na forma de filmes bicamadas e, em duas sequências de deposição distintas: ZnONPs/PANI e PANI/ZnONPs. Ambos os filmes mostraram perfil eletroquímico característico da PANI, nos testes eletroquímicos realizados em PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 2,1.

Ao comparar a sequência de adsorção de duas bicamadas de ZnONPs/PANI e PANI/ZnONPs com PANI/PANI pôde-se observar o sinergismo entre os materiais, onde a ZnONPs atua protegendo a PANI contra sua degradação ácida.

Entre as arquiteturas estudadas, o filme contendo a nanopartícula metálica como camada mais interna: ZnONPs/PANI foi selecionado para os estudos posteriores pois a resposta eletroquímica mostrou um aumento na densidade de corrente em até 90,3% (considerando a leitura em 0,58 V) quando houve a adição de 400 µM de DA.

A cinética de crescimento do filme foi acompanhada por espectroscopia na região do UV-Vis, e mostrou que o crescimento dos filmes ZnONPs/PANI e PANI/ZnONPs são autorregulados até as 10 bicamadas.

Além disso, 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. Tudo isso promovido pelo sinergismo promovido entre a PANI e as ZnONPs e a sequência de deposição adotada, surgindo assim como alternativa para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para dopamina.

7. PERSPECTIVAS

Para fins de continuidade do presente trabalho, propõe-se realizar teste de velocidade para 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).

Pretende-se realizar também testes em AFM que possibilita uma resolução tridimensional e que pode ser utilizada diretamente em amostras de materiais eletricamente isolantes ou condutores, para estudar a estrutura e morfologia do filme (BINNIG e QUATE, 1986).

Propõe-se ainda estudos de cronoamperometria e voltametria de onda quadrada para avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo. Também será avaliado o efeito de interferentes, como o ácido ascórbico e posteriormente testado outros neurotransmissores como a serotonina, noradrenalina, entre outros.

Em estudos posteriores, será validada a metodologia para a detecção dos neurotransmissores em amostras reais. Dessa forma, será calculado o LD, LQ e a sensibilidade do método proposto.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, F. C.; BARBANTE C. **Nanoscience, nanotechnology and spectrometry**. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 86, p. 3-13, 2013.
- ALEIXO, L. M. **Voltametria: conceitos e técnicas**, Chemkeys, 2003.
- ASLAN, K; PÉREZ-LUNA, V.H. **Langmuir**, v. 18, p.6059-6065, 2002.
- 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.
- BARRIENTOS, A. G.; DE LA FUENTE, J. M.; ROJAS, T. C.; FERNANDEZ, A.; PENADÉS, S. **Chem. Eur. J**, v.9, p.1909-1921, 2003.
- BINNING, G.; QUATE, C. F. **Atomic Force Microscope**. Phys. Rev. Lett, v. 930, p. 56, 1986.
- BRESNAHAN, T. F.; TAJTENBERG, M. **General purpose technologies: engines of growth**. J. Econom., v. 65, p. 83-108, 1995.
- CRESPILHO, F. N.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA Jr, O. N.; NART, F. C. **Electrochemistry of Layer-by-Layer Films**. Int. J. Electrochem. Sci, v. 1, p. 194-214, 2005.
- 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.
- 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.
- DE PAOLI, M. A.; ZOPPI, R. A. **Aplicações tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente condutores: perspectivas atuais**. Química nova, v. 16, n. 6, p. 560-568, 1993.
- DHAND, D. C. M.; DATTA, M.; MALHOTRA, B. D. **Recent advances in polyaniline based biosensors**. Biosens Bioelectron, v. 26, n. 6, p. 2811-2821, 2011.
- DONG, X. .; Cao, Y. .; Wang, J. .; Chan-Park, M. B. .; Wang, L. .; Huang, W. .; Chen, P. . ;RSC Adv. **2012**, 2, 4364.

- DURÁN, N.; MATOSSO, L. H. C.; MORAIS, P.C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. Artliber, pp. 13-68, 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.
- FAEZ, R.; REIS, C.; DE FREITAS, P. S.; KOSIAMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M. A. **Polímeros condutores**. Química nova na escola, v. 1, n. 11, p. 13-18, 2000.
- FARIAS, E. A. O.; **desenvolvimento e caracterização de filmes *layer-by-layer* à base de pani e polissacarídeos de algas para aplicações em sensores eletroquímicos**. 2016
- 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.; NOGUEIRA, S. S. ; FARIAS, A. M. O. ; OLIVEIRA, M. S. ; SOARES, M. F. C. ; CUNHA, H. N. ; SANTOS, J. J.; SILVA, D. A. ; EATON, P. ; EIRAS, C. **A thin pani and carrageenan-gold nanoparticle film on a flexible gold electrode as a conductive and low-cost platform for sensing in a physiological environment**. journal of materials science, v. 52, p. 13365-13377, 2017.
- FARIAS, E. A. O.; SANTOS, M. C.; DIONISIO, 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 & Engineering. B, Solid-State Materials for Advanced Technology, v. 200, p. 9-21, 2015.
- FU, Y.; WEISS, R. A. **Protonation of polyaniline with lightly sulfonated polystyrene**. Synthetic Metals, v. 84, p. 103-104, 1997.
- 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.
- GALEMBECK, A. **Aplicação da Técnica de Decomposição dos Precursores Metalôrgânicos (MOD) à Obtenção de Filmes Finos de Óxidos e Heteroestruturas Planares Óxido/Polímero Condutor**. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, 1998.
- GALIANI, P. D.; MALMONGE, J. A.; DOS SANTOS, D. P.; MALMONGE, L. F. **Compósitos de borracha natural com polianilina**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 17, n. 2, p. 93-97, 2007.

GIL, M. H.; FERREIRA, P. **Polissacarídeos como biomateriais**. Química nova, v. 100, p. 72-74, 2006.

GUZMÁN, M.G.; DILLE, J.; GODET, S. **International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 2, p.104-111, 2009.

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**, 6ª ed, Editora Bookman, 2009.

JIAO G, YU G, ZHANG J, EWART HS. **Chemical Structures and Bioactivities of Sulfated Polysaccharides from Marine Algae**. Marine drugs 9:196-223, 2011.

KAVITHA, B.; PRABAKAR, K.; KUMAR, K. S.; SRINIVASU, D.; SRINIVAS, Ch.; ASWAL, V. K.; SIRIGURI, V.; NARSIMLU, N. **Spectroscopic Studies of Nano Size Crystalline Conducting Polyaniline**. Journal of Applied Chemistry, v. 2, n. 1, p. 16-19, 2012.

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.

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.

MACDIARMID, A. G. **Synthetic metals: a novel role for organic polymers**. Syntetic metals, v. 125, p. 11-22, 2002.

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.

MATINISEA, N.; FUKU, X. G.; KAVIYARASU, K.; MAYEDWA, N.; MAAZ, M. **ZnO nanoparticles via Moringa oleifera green synthesis: Physical properties & mechanism of formation**. Applied Surface Science, v. 406, p. 339-347, 2017.

MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR, O. N. **Filmes Langmuir-Blodgett de Polímeros Condutores**. Polímeros: ciência e tecnologia, p. 23-32, 1994.

MATTOSO, L. H. C. **Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades**. Química nova, v. 19, n. 4, p. 388-398, 1996.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; FILHO, N. C.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. **C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 7, p.62 – 77, 2012.

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.

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.

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

PEREIRA A.; ALVES S.; CASANOVA M.; ZUCOLOTTTO 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.

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.; ZUCOLOTTTO, 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.

SILVA, C. R. de O. **Metodologia e organização do projeto de pesquisa: guia prático.** Fortaleza, CE: Editora da UFC, 2004.

SIQUEIRA JR., J.R.; GASPAROTTO, L.H.S.; CRESPILO, F.N.; CARVALHO, A.J.F.; ZUCOLOTTTO, V.; OLIVEIRA JR., O.N. **J. Phys. Chem. B**, 110: 22690-22694, 2006.

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

TEIXEIRA, P. R. S.; DO NASCIMENTO MARREIRO, A. S.; FARIAS, E. A. O.; DIONISIO, N. A.; FILHO, E. C. S.; EIRAS, C. **Layer-by-layer hybrid films of phosphate cellulose and electroactive polymer as chromium (VI) sensors.** Journal of Solid State Electrochemistry (Print), v. 19, p. 1-11, 2015.

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

ULMAN, A. **Thermal-stability of lagmuir-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.

WU, C.; ZHOU, J.; HU, N.; HA, D.; MIAO, X.; WANG, P. **Cellular impedance sensing combined with LAPS as a new means for real-time monitoring cell growth and metabolism**. Sensors and Actuators A, v. 199, p. 136-142, 2013.

ZAMPA, M. F.; De BRITO, A.F.; KITAGAWA, I. L.; CONSTANTINO, C. J. L.; OLIVEIRA Jr, O. N.; Da CUNHA, H. N.; ZUCOLOOTTO, 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.

ZUCOLOOTTO V. **Compósitos poliméricos nanoestruturados de azocorantes, ftalocianinas e polímeros luminescentes**. 2003, 130 f. Dissertação (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2003.

ZUCOLOOTTO, 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.

ZUCOLOOTTO, V., KATIA R. P. DAGHASTANLI, CAIO O. HAYASAKA, ANTONIO RIUL, JR., PIETRO CIANCAGLINI, AND OSVALDO N. OLIVEIRA, JR. **Anal. Chem.**, 79: 2163-216, 2007.