

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

LEONARDO JOSÉ QUINTERO DA CUÑA

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO COM
NANOPARTÍCULAS DE OURO E FTALOCIANINA DE COBRE PARA A
DETECÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS**

Sorocaba
2021

LEONARDO JOSÉ QUINTERO DA CUÑA

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO COM
NANOPARTÍCULAS DE OURO E FTALOCIANINA DE COBRE PARA A
DETECÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, para obtenção do título de Mestre em Ciências de Materiais.

Orientação: Prof.^a Dr.^a Marystela Ferreira

Financiamento: CAPES/OEA

Sorocaba
2021

FOLHA DE ROSTO



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Leonardo José Quintero da Cuña, realizada em 30/06/2021.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Marystela Ferreira (UFSCar)

Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino (UFSCar)

Prof. Dr. Flavio Makoto Shimizu (CNPEM)

AGRADECIMENTOS

Ao Deus Todo-Poderoso por ser luz em meio às trevas e força nos momentos de fraqueza

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais (PPGCM-So) por me dar esta oportunidade valiosa

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Organização dos Estados Americanos (OEA) pela concessão da bolsa de estudos.

À professora Marystela Ferreira por me aceitar em seu grupo de trabalho e me dar as orientações necessárias para realizar este trabalho

Aos colegas do Laboratório Lucas, André, Cris e Jennifer pela ajuda prestada no Laboratório.

Aos meus parentes que de longe sempre acharam aquela palavra de encorajamento necessária para continuar

Ao Nairy A. Villarreal, que apesar da distância, nunca esteve longe. Oásis no meio do deserto.

RESUMO

Quintero D., Leonardo J. Título: **Desenvolvimento de um Sensor Eletroquímico com Nanopartículas de Ouro e Ftalocianinas para a detecção de Metais Pesados.** 2021. 94 f. Defesa. (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia para a Sustentabilidade. Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2021.

Usando a técnica de automontagem LbL, um eletrodo ITO foi modificado com nanopartículas de ouro estabilizadas com PAH e ftalocianinas de cobre, para a detecção de cádmio (Cd) e chumbo (Pb). Usando a técnica de UV-Vis foi possível monitorar o crescimento do filme. A técnica de FTIR permitiu observar as bandas correspondentes a PAH (3447 cm^{-1} devida NH^{+3}) e CuTsPc (1024 cm^{-1} devida SO^{3-}), responsáveis pelo crescimento do filme. O comportamento eletroquímico do sensor foi avaliado com voltametria cíclica, utilizando uma solução eletrolítica contendo 5 mmol L^{-1} de Paraquat e $0,1\text{ mol L}^{-1}$ KCl. Avaliando os critérios de reversibilidade, pode-se verificar que o processo redox é quase reversível e a transferência de massa da solução até a superfície do sensor é por difusão. A técnica Voltametria de Onda Quadrada (SWAS, do inglês *Square Wave Anodic Stripping*) permitiu fazer a detecção dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} na faixa de concentrações de $9,9\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ a $99\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. As curvas analíticas mostram dois crescimentos lineares nesta faixa de concentração atingindo limites de detecção de $3,7\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd^{2+} e $9,1\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb^{2+} . A partir da análise de amostras reais (água potável da torneira) pode-se concluir que o método é sensível na determinação desses elementos e pode ser utilizado na análise de amostras naturais de água. Em geral, os filmes mostraram satisfatórias respostas aos analitos.

Palavras Chaves: Nanopartículas de Ouro, filmes LbL, Ftalocianinas metálicas, Metais potencialmente tóxicos.

ABSTRACT

Using the LbL self-assembly technique, an ITO electrode was modified with gold nanoparticles stabilized with PAH and copper phthalocyanines, for the detection of cadmium (Cd) and lead (Pb). Using the UV-Vis technique it was possible to monitor the film growth. The FTIR technique allowed us to observe the bands corresponding to PAH (3447 cm^{-1} due to NH^{+3}) and CuTsPc (1024 cm^{-1} due to SO^{-3}), responsible for the growth of the film. The electrochemical behavior of the sensor was evaluated with cyclic voltammetry, using an electrolyte solution containing 5 mmol L^{-1} of Paraquat and $0,1\text{ mol L}^{-1}$ KCl. Evaluating the reversibility criteria, it can be seen that the redox process is almost reversible and the mass transfer from the solution to the sensor surface is by diffusion. The Square Wave Anodic Stripping technique (SWAS) allowed the detection of Cd^{2+} and Pb^{2+} ions in the concentration range of $9.9\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ to $99\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. The analytical curves show two linear growths in this concentration range reaching detection limits of $3.7\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ for Cd^{2+} and $9.1\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ for Pb^{2+} . From the analysis of real samples (drinking tap water) it can be concluded that the method is sensitive in the determination of these elements and can be used in the analysis of natural water samples. In general, the films showed satisfactory responses to analytes.

Keywords: Gold Nanoparticles, LbL films, Phthalocyanines, Heavy Metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tabela Periódica com os elementos marcados em azul considerados potencialmente tóxicos.....	14
Figura 2: Composição de um Sensor.....	16
Figura 3: Esquema de deposição dos filmes automontados ou LbL.....	18
Figura 4: Esquema da polarização provocada pelo campo elétrico incidente (E) nas nanopartículas metálicas que gera um campo elétrico induzido em sua superfície...20	
Figura 5: Espectro UV-vis de nanopartículas de ouro de tamanhos diferentes.....	20
Figura 6: Estrutura química de PAH.....	22
Figura 7: Estrutura da Ftalocianina Tetrassulfonada de Cobre.....	23
Figura 8: A) Célula Eletrolítica usada neste trabalho. B) Eletrodos usados em eletroquímica neste trabalho.....	25
Figura 9: Esquema Voltametria de onda quadrada. (a) Pulso de Onda quadrada, (b) Rampa de potencial na forma de escada, (c) Sobreposição da onda quadrada com a rampa de potencial, (d) Voltamograma de onda quadrada.....	26
Figura 10: Esquema das etapas de Redissolução Anódica.....	27
Figura 11: Representação esquemática da formação do filme de autmontagem LbL para A) filme colchão formado por duas bicamadas dos polieletrólitos PEI e PEDOT:PSS e B) filme formado com cinco bicamadas de AuNPs-PAH e CuTsPc.....	32
Figura 12: Representação Esquemática da formação do filme automontado LbL.....	33
Figura 13: Varredura de potencial linear em voltametria cíclica.....	35
Figura 14: Voltamograma Cíclico de par redox par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$	36
Figura 15: A) Voltamograma Cíclico para um processo Reversível. B) Voltamograma Cíclico para um processo irreversível e C) Voltamograma Cíclico para um processo Quase Reversível.....	37

Figura 16: Espectros UV-Vis para a solução de sal de ouro (HAuCl ₄) e para a solução das nanopartículas de ouro estabilizadas com PAH (AuNPs-PAH).....	43
Figura 17: Espectro UV-vis para a solução de Ftalocianina de Cobre (CuTsPc).....	44
Figura 18: Espectros de absorção do filme {PEI/PEDOT:PSS} ₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc} ₅ depositado em substrato quartzo	45
Figura 19: Crescimento em função do número de bicamadas para o filme {PEI/PEDOT:PSS} ₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc} ₅ em comprimento de onda equivalente a 220 nm.....	45
Figura 20: Espectro FTIR do filme <i>cast</i> do polieletrólito PEI.....	46
Figura 21: Espectro FTIR do filme <i>cast</i> do polieletrólito PEDOT:PSS.....	47
Figura 22: Comparação do Espectro FTIR do filme <i>cast</i> do polieletrólito PAH e o filme <i>cast</i> das nanopartículas de ouro (AuNPs).....	48
Figura 23: Espectro FTIR do filme <i>cast</i> do polieletrólito Ftalocianina de Cobre (CuTsPc).....	49
Figura 24: Espectro FTIR do filme {PEI/PEDOT:PSS} ₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc} ₅	50
Figura 25: Voltametrias cíclicas do ITO sem modificação química e o ITO modificado com as diferentes arquiteturas na presença de 5 mmol L ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆] e 0,1 mol L ⁻¹ KCl.....	53
Figura 26: Voltametrias cíclicas do ITO sem modificação química e o ITO modificado com as diferentes arquiteturas na presença de 5,0 mmol L ⁻¹ Paraquat com 0,1 mol L ⁻¹ de KCl.....	54
Figura 27: Voltamogramas Cíclicos do filme {PEI/PEDOT:PSS} ₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc} ₅ mudando a velocidade de varredura na presença de 5,0 mmol L ⁻¹ Paraquat com 0,1 mol L ⁻¹ de KCl.....	55
Figura 28: Dependência linear das correntes de pico anódicas (<i>i</i> _{pa}) e correntes de pico catódica (<i>i</i> _{pc}) dos voltamogramas do filme {PEI/PEDOT:PSS} ₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc} ₅ em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (<i>v</i> ^{1/2}).....	57
Figura 29: Curva da razão <i>i</i> _{pa} / <i>i</i> _{pc} em função da velocidade de varredura (<i>v</i>) para os picos anódicos e catódicos do filme {PEI/PEDOT:PSS} ₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc} ₅	58
Figura 30: Curva Δ <i>E</i> _P em função de <i>v</i> para o par de picos redox do filme {PEI/PEDOT:PSS} ₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc} ₅ em uma solução de Paraquat 5 mmol L ⁻¹	59

- Figura 31:** A) Voltamograma cíclico de um processo irreversível (BRETT, 1999). B) voltamograma cíclico do filme $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$ mudando a velocidade de varredura na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Paraquat com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl.....60
- Figura 32:** Curva ΔE_p em função de v para o par de picos redox do filme $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$ em uma solução de Paraquat 5 mmol L^{-1}61
- Figura 33:** Curvas da razão $i_{pc}/v^{1/2}$ em função da velocidade de varredura v61
- Figura 34:** Voltamograma Cíclico do eletrodo ITO sem modificação mudando a velocidade de varredura na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Paraquat com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl.....63
- Figura 35:** Dependência linear das correntes de pico anódicas (i_{pa}) e correntes de pico catódica (i_{pc}) dos voltamogramas do eletrodo ITO sem modificação em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).....63
- Figura 36:** Dependência linear da corrente de pico anódica (i_{pa}) do voltamograma do filme $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$ em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).....64
- Figura 37:** (A) Comparação do Branco da medida com diferentes concentrações de Cd^{2+} (B) Comparação do Branco da medida com diferentes concentrações de Pb^{2+} 66
- Figura 38:** : (A) Voltamogramas de onda quadrada do filme $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$ em concentrações de a $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ até $99 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} em solução eletrolítica de $Na_2SO_4 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. (B) curva analítica da detecção.....67
- Figura 39:** (A) Voltamogramas de onda quadrada do filme $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$ em concentrações de a $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ até $99 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} em solução eletrolítica de $Na_2SO_4 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. (B) curva analítica da detecção.....68
- Figura 40:** Comparação do Branco da medida com diferentes concentrações dos íons metálicos para a detecção simultânea.....69
- Figura 41:** Voltamograma de onda quadrada do filme $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$ para a detecção simultânea de Cd^{2+} Pb^{2+} na faixa de concentração dos íons metálicos de $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ até $99 \mu\text{g L}^{-1}$ 70
- Figura 42:** (A) Curva analítica da detecção para Cd^{2+} na faixa de concentração de $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ até $99 \mu\text{g L}^{-1}$ (B) curva analítica da detecção para Pb^{2+} na faixa de concentração de $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ até $99 \mu\text{g L}^{-1}$ 71

Figura 43: Voltamograma de onda quadrada do filme {PEI/PEDOT:PSS} ₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc} ₅ usado, em 0,1 M Na ₂ SO ₄ . Potencial de deposição foi de -1 V, amplitude de 50 mV, tempo de deposição de 300s, a frequência foi de 30 Hz. Faixa de potencial de -1 V a -0.3 V.....	73
Figura 44: Curva analítica da detecção de Cd ²⁺ em triplicata na faixa de concentração de 9,9 µg L ⁻¹ até 99 µg L ⁻¹	74
Figura 45: Curva analítica da detecção de Pb ²⁺ em triplicata na faixa de concentração de 9,9 µg L ⁻¹ até 99 µg L ⁻¹	76
Figura 46: Voltamograma de onda quadrada do filme {PEI/PEDOT:PSS} ₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc} ₅ para a detecção simultânea de Cd ²⁺ e Pb ²⁺ em uma Amostra Real, na faixa de concentração de Cd ²⁺ 9,9 µg L ⁻¹ até 99 µg L ⁻¹ e 30 µg L ⁻¹ até 300 µg L ⁻¹ para Pb ²⁺	77
Figura 47: Curva analítica da detecção de Cd ²⁺ (Amostrra Real) na faixa de concentração de 9,9 µg L ⁻¹ até 99 µg L ⁻¹ para a amostra real.....	77
Figura 48: Curva analítica da detecção de Pb ²⁺ (Amostrra Real) na faixa de concentração de 30 µg L ⁻¹ até 300 µg L ⁻¹ para Pb ²⁺	78

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Asignação das bandas de absorção nos espectros de FTIR.....51
- Tabela 2.** Parâmetros eletroquímicos usadas para avaliar os critérios de diagnóstico do processo do filme {PEI/PEDOT:PSS}₂{AuNPs-PAH/CuTsPc}₅, calculados para o par de picos presentes no voltamogramas cíclicos em solução de Paraquat 5m molL⁻¹56
- Tabela 3:** Resultados dos parâmetros experimentais obtidos em voltametria de onda quadrada para o filme {PEI/PEDOT:PSS}₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc}₅ testado na faixa de concentração de 9,9 µg L⁻¹ a 99 µg L⁻¹72
- Tabela 4:** Resultados dos parâmetros obtidos em voltametria de onda quadrada para o filme {PEI/PEDOT:PSS}₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc}₅ testado na faixa de concentração de 9,9 µg L⁻¹ a 99 µg L⁻¹ para a triplicata.....75
- Tabela 5:** Valores calculados de Recuperação para três concentrações diferentes das curvas analíticas para o Cd²⁺ e para Pb²⁺79
- Tabela 6:** Comparação entre os o limite de detecção (LD) obtido neste trabalho com resultados de limite de detecção reportados na literatura.....80
- Tabela 7:** Resultados dos parâmetros experimentais obtidos em voltametria de onda quadrada para o filme {PEI/PEDOT:PSS}₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc}₅ testado na faixa de concentração de 9,9 µg L⁻¹ a 99 µg L⁻¹ para a triplicata.....81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Au	Ouro
A_e	Área eletroativa
A_g	Área geométrica
AuNPs	Nanopartículas de Ouro
AuNPs-PAH	Nanopartículas de Ouro estabilizadas com PAH
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Cd	Cádmio
CuTsPc	Ftalocianina de Cobre Tetrasulfonada
E_{pa}	Potencial anódico
E_{pc}	Potencial catódico
FIT	Ficha de Informação Toxicológica
FTIR	Espectroscopia na região infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transformed Infrared</i>)
i_{pa}	Corrente de pico anódica
i_{pc}	Corrente de pico catódica
LbL	Camada por Camada (do inglês, <i>Layer by Layer</i>)
PAH	poli(alilamina hidrocloreada)
Pb	Chumbo
PEI	Poli(etilenoimina)
PEDOT:PSS	Poli(etilenodioxitiofeno):Poli(estirenosulfonato)
PQ	Paraquat
SWAS	Voltametria de Redissolução Anódica de Onda Quadrada (do inglês, <i>Square Wave Anodic Stripping</i>)
UV-vis	Ultravioleta visível
ΔE	Diferença entre o potencial de pico anódico e catódico

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	11
1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
1.1 METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS	14
1.2 SENSORES.....	16
1.3 TÉCNICA LbL.....	17
1.4 NANOPARTÍCULAS DE OURO (AUNPs).....	19
1.5 POLIELETROLITOS.....	21
1.6 FTALOCIANINAS.....	22
1.7 ANÁLISE ELETROQUÍMICA.....	24
2. OBJETIVOS	
2.1 OBJETIVOS.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1 REAGENTES	29
3.2 PREPARAÇÃO DA SUSPENÇÃO AuNPs-PAH.....	29
3.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	29
3.4 FABRICAÇÃO DOS FILMES.....	30
3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	33
3.5.1 Espectroscopia UV-vis	33
3.5.2 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	34
3.5.3 Voltametria Cíclica	35
3.6 DETECCIÓN ELETROQUÍMICA.....	40
4. RESULTADOS Y DISCUSSÕES	
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	
4.1.1. Espectroscopia UV-vis	43
4.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	46
4.1.3. Voltametria cíclica	52
4.1.3.1 Avaliação Eletroquímica das Unidades Sensoriais.....	52
4.1.3.2. Determinação do mecanismo redox do filme {PEI/PEDOT:PSS} ₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc} ₅ com a solução de Paraquat.....	55

4.1.3.3. Cálculo da área eletroativa do filme {PEI/PEDOT:PSS} ₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc} ₅	62
4.2. DETECÇÃO POR VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA.....	65
4.2.1. Detecção de Cd ²⁺ e Detecção de Pb ²⁺	67
4.2.2. Detecção Simultânea de Cd ²⁺ e Pb ²⁺	69
4.2.3. Detecção simultânea de Cd ²⁺ e Pb ²⁺ em Triplicata.....	73
4.2.4. Detecção simultânea de Cd ²⁺ e Pb ²⁺ . Amostra Real.....	76
4.2.5. Comparação entre o limite de detecção calculado com a área geométrica e o limite de detecção calculado com a área eletroativa do filme {PEI/PEDOT:PSS} ₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc} ₅	81
5. CONCLUSÕES.....	83
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	85
7. REFERÊNCIAS.....	86

INTRODUÇÃO

A industrialização trouxe muitos benefícios para o desenvolvimento humano, mas também tem alguns efeitos consideráveis como a poluição por metais potencialmente tóxicos, devido principalmente à falta de gestão dos resíduos sólidos. Uma das características que apresentam estes metais é a não biodegradação, tendo como consequência uma acumulação no solo, água e ar, resultando em efeitos negativos na saúde dos seres humanos como danos no sistema nervoso central e no sistema imune (GARCIÁ-MIRANDA FERRARI et al., 2020). É por esta razão que é importante encontrar métodos que permitam a detecção destes antes do descarte irregular ao ambiente.

Os métodos espectroscópicos (como por exemplo, espectroscopia de absorção atômica ou espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado) são tradicionalmente utilizados para detecção de metais potencialmente tóxicos, porém apresentam dificuldades como preparo de amostras, instrumentação cara e mão de obra especializada para seu manuseio. Por outro lado, os métodos eletroquímicos, aproveitando a propriedade desses metais de possuírem um potencial redox bem definido, permitem aumentar a seletividade para sua detecção (MARCH; NGUYEN; PIRO, 2015). Assim, atualmente o uso de métodos eletroquímicos para a detecção destes metais têm sido destacado, uma vez que é possível a portabilidade, capacidade de miniaturização, testes *in situ* dos contaminantes e seu baixo custo.

A sensibilidade e seletividade dos métodos eletroquímicos são aumentadas com os tipos de materiais usados como unidades sensoriais e as relações entre eles. Os materiais nanoestruturados como por exemplo as nanopartículas metálicas e nanomateriais a base de carbono, são muito utilizados para a detecção de estes metais. Apesar dos nanomateriais à base de carbono possuírem muitas propriedades desejáveis, eles requerem uma etapa de ativação que deve ser realizada com rigor para atingir seu melhor uso. Por outro lado, nanopartículas metálicas, como as nanopartículas de ouro, possuem propriedades óticas e elétricas diferenciadas para análises eletroquímicas e não requer de processos complicados de funcionalização (WANG et al., 2017). Por exemplo, destaca-se o trabalho desenvolvido por S. Palisoc et.al. (PALISOC; LEONCINI; NATIVIDAD, 2019). Eles modificaram a superfície de um eletrodo de pasta de grafeno modificado com nanopartículas de ouro para a detecção de Cd^{2+} e Pb^{2+} . Devido a sua boa condutividade e grande área de superfície, as nanopartículas de ouro mostram excelente sensibilidade e seletividade na detecção destes metais.

Com o objetivo de oferecer maior estabilidade às nanopartículas, o uso de materiais poliméricos para esse fim tem sido relatado na literatura. Um dos polímeros usados é a poli(alilamina hidrocloreto) ou PAH. Esse tipo de polímero, além de oferecer maior estabilidade às nanopartículas em solução, também é usado para a preparação de filmes nanoestruturados úteis para o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados usados em sensores (SILVA; CARAPUÇA, 2006).

Por outro lado, estruturas supramoleculares como as ftalocianinas, apresentam propriedades eletroquímicas e electrocatalíticas importantes que permitem aumentar a sensibilidade dos eletrodos, quando combinada com outros materiais, efeito sinérgico (ALENCAR et al., 2009). A utilização deste tipo de materiais para a detecção de metais potencialmente tóxicos tem sido escassa, destacando-se o trabalho realizado por G. Fomo e colaboradores. Eles usaram ftalocianinas de cobalto para a detecção de metais pesados atingindo limites de detecção da ordem de nM (FOMO; NWAJI; NYOKONG, 2018).

Para um melhor desempenho desses materiais como unidades sensoriais, são necessárias estratégias que lhes permitam mostrar todo o seu potencial na eletroquímica. Uma possibilidade é desenvolver eletrodos quimicamente modificados para esse fim. Assim, a técnica de automontagem LbL (do inglês, *Layer by Layer*) tem sido amplamente utilizada para a formação de filmes nanoestruturados. Isso se deve pela facilidade de construção dos filmes, e ao baixo custo em relação a outras técnicas de fabricação de filmes nanoestruturados, como a técnica Langmuir-Blodgett (PATERNO; DEMA-UFSCAR; SP, 2001). No que se refere ao desenvolvimento de sensores eletroquímicos para detecção de metais pesados usando esta técnica é importante destacar o trabalho de Barros e colaboradores (BARROS et al., 2017). Neste trabalho os autores fabricaram um filme LbL de nanocompósitos de polianilina sal esmeraldina (PAni-ES), argilas montmorilonitas sódica (MMT-Na⁺) e nanopartículas de ouro (AuNPs) para a detecção de cádmio, chumbo e cobre. A boa estabilidade no filme possibilitou obter baixos limites de detecção da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Levando em consideração essas ideias, propomos nesse trabalho, o uso da técnica de automontagem para a construção de um sensor eletroquímico com nanopartículas de ouro estabilizadas com PAH e a ftalocianina tetrasulfonada de cobre. Este tipo de arquitetura apresenta boa estabilidade química e notável efeito sinérgico entre seus componentes (DE LIMA et al., 2020) (MERCANTE et al., 2015). A novidade desse tipo de arquitetura para detecção de metais potencialmente tóxicos é a redução do tempo de preparação do sensor, bem como da quantidade de materiais utilizados em relação com outros trabalhos (MEI et al., 2020; PROMPHET et al., 2015; ZHENG et al., 2007) Outro ponto a ser destacado é que a técnica LbL tem baixo custo e boa estabilidade química para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos para fins ambientais. Com essa perspectiva positiva os filmes nanoestruturados foram aplicados na detecção de metais potencialmente tóxicos como cádmio e chumbo em água.

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Os metais potencialmente tóxicos são conhecidos por serem poluentes do meio ambiente trazendo efeitos nocivos ao corpo humano devido à sua toxicidade. Esses elementos são um conjunto de metais com número atômico superior a 20 e possuem uma densidade superior a 5 g. cm⁻³ (ALI; KHAN, 2018). Entre os metais que são considerados como potencialmente tóxicos temos arsênico, cádmio, cobre, estanho, antimônio, chumbo, bismuto, prata, mercúrio, molibdênio ósmio, paládio, ródio, rutênio, cromo, níquel e vanádio e eles são mostrados na tabela periódica da figura 1 (MARCH; NGUYEN; PIRO, 2015; WAHEED; MANSHA; ULLAH, 2018)

Figura 1: Tabela Periódica com os elementos marcados em azul considerados potencialmente tóxicos

1 1 H hidrogênio 1,008																	2 2 He hélio 4,0026
3 3 Li lítio 6,94	4 4 Be berílio 9,0122											5 5 B boro 10,81	6 6 C carbono 12,011	7 7 N nitrogênio 14,007	8 8 O oxigênio 15,999	9 9 F flúor 18,998	10 10 Ne neônio 20,180
11 11 Na sódio 22,990	12 12 Mg magnésio 24,305											13 13 Al alumínio 26,982	14 14 Si silício 28,085	15 15 P fósforo 30,974	16 16 S enxofre 32,06	17 17 Cl cloro 35,45	18 18 Ar argônio 39,95
19 19 K potássio 39,098	20 20 Ca cálcio 40,078(4)	21 21 Sc escândio 44,956	22 22 Ti titânio 47,867	23 23 V vanádio 50,942	24 24 Cr cromo 51,996	25 25 Mn manganês 54,938	26 26 Fe ferro 55,845(2)	27 27 Co cobalto 58,933	28 28 Ni níquel 58,693	29 29 Cu cobre 63,546(3)	30 30 Zn zinc 65,38(2)	31 31 Ga gálio 69,723	32 32 Ge germânio 72,630(8)	33 33 As arsênio 74,922	34 34 Se selênio 78,971(8)	35 35 Br bromo 79,904	36 36 Kr criptônio 83,798(2)
37 37 Rb rubídio 85,468	38 38 Sr estrôncio 87,62	39 39 Y ítrio 88,906	40 40 Zr zircônio 91,224(2)	41 41 Nb nióbio 92,906	42 42 Mo molibdênio 95,95	43 43 Tc tecnécio	44 44 Ru rutênio 101,07(2)	45 45 Rh ródio 102,91	46 46 Pd paládio 106,42	47 47 Ag prata 107,87	48 48 Cd cádmio 112,41	49 49 In índio 114,82	50 50 Sn estanho 118,71	51 51 Sb antimônio 121,76	52 52 Te telúrio 127,60(3)	53 53 I iodo 126,90	54 54 Xe xenônio 131,29
55 55 Cs césio 132,91	56 56 Ba bário 137,33	57 a 71	72 72 Hf hafnio 178,486(6)	73 73 Ta tântalo 180,95	74 74 W tungstênio 183,84	75 75 Re rênio 186,21	76 76 Os ósio 190,23(3)	77 77 Ir irídio 192,22	78 78 Pt platina 195,08	79 79 Au ouro 196,97	80 80 Hg mercúrio 200,59	81 81 Tl talho 204,38	82 82 Pb chumbo 207,2	83 83 Bi bismuto 208,98	84 84 Po polônio	85 85 At astato	86 86 Rn radônio
87 87 Fr frâncio	88 88 Ra rádio	89 a 103	104 104 Rf rutherfordio	105 105 Db dubnio	106 106 Sg seabórgio	107 107 Bh bório	108 108 Hs hássio	109 109 Mt meitnério	110 110 Ds darmstádio	111 111 Rg roentgênio	112 112 Cn copernício	113 113 Nh nihônio	114 114 Fl fleróvio	115 115 Mc moscóvio	116 116 Lv livermório	117 117 Ts tennesso	118 118 Og oganessônio
			57 57 La lantânio 138,91	58 58 Ce cério 140,12	59 59 Pr praseodímio 140,91	60 60 Nd neodímio 144,24	61 61 Pm promécio	62 62 Sm samário 150,36(2)	63 63 Eu europóio 151,96	64 64 Gd gadolínio 157,25(3)	65 65 Tb térbio 158,93	66 66 Dy disprósio 162,50	67 67 Ho hólmio 164,93	68 68 Er érbio 167,26	69 69 Tm túlio 168,93	70 70 Yb itérbio 173,05	71 71 Lu lutécio 174,97
			89 89 Ac actínio	90 90 Th tório 232,04	91 91 Pa protactínio 231,04	92 92 U urânio 238,03	93 93 Np neptúmio	94 94 Pu plutônio	95 95 Am américio	96 96 Cm cúrio	97 97 Bk berquílio	98 98 Cf califórnio	99 99 Es einstênio	100 100 Fm fêrmio	101 101 Md mendelévio	102 102 No nobélio	103 103 Lr laurêncio

Fonte: Elaborado pelo Autor

Esses metais são evidenciados por três principais características; 1) não biodegradáveis, 2) bioacumulativos e 3) alta toxicidade (MONTEIRO et al., 2014). Devido à não biodegradação eles se acumulam no solo e nas águas, gerando contaminação do meio ambiente. A maneira como eles afetam nosso organismo depende da forma e quantidade como eles estão presentes (ROCHA, 2009). Por exemplo, ferro, cobalto, cobre e zinco em quantidades pequenas são úteis para os humanos e são fonte de vitaminas essenciais ao organismo. No entanto, chumbo, cádmio, mercúrio, cromo e arsênico possuem uma afinidade pelo oxigênio e enxofre formando compostos oxigenados e sulfatos que provocam alteração nas funções das proteínas. Segundo dados Ficha de Informação Toxicológica (FIT) da CETESB*, os valores permitidos de chumbo e cádmio em água para consumo humano são $10,0\mu\text{ g.L}^{-1}$ e $5,0\mu\text{ g.L}^{-1}$, respectivamente.

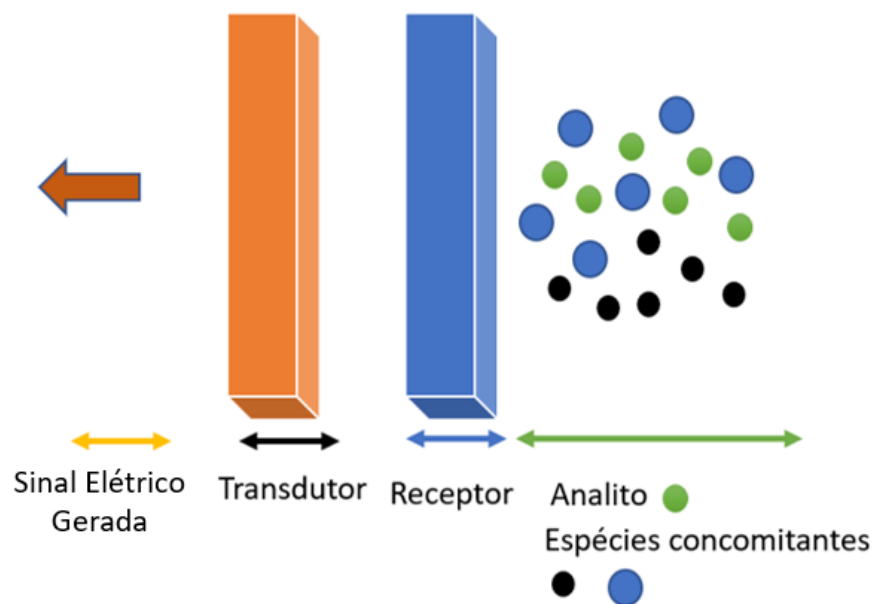
Para setores como a Organização Mundial da Saúde a poluição desses metais representa uma problemática devido ao aumento das atividades industriais e descarte inadequado de águas residuais. Sendo ciente dos efeitos que estes podem provocar na saúde dos humanos é preciso encontrar estratégias para uma ótima detecção. Técnicas espectroscópicas são tradicionalmente usadas, no entanto requer um equipamento custoso e um pré-tratamento das amostras. Assim, as técnicas eletroquímicas representam uma boa alternativa por serem análises rápidas, sem a necessidade de pré-tratamento das amostras, oferecem baixos limites de detecção, seletividade, portabilidade, possibilidade de miniaturização dos dispositivos de detecção e permitem análise *in-situ* e com baixo custo (TAYEB; ABDUL RAZAK, 2018)

* Os valores permitidos dos metais pesados em água de consumo humano, podem ser encontrados na plataforma da CETESB, Ficha de Informação Toxicológica (FIT) disponível no site: <http://www.cetesb.sp.gov.br>

1.2 SENSORES

Os sensores químicos são dispositivos que permitem determinar as concentrações das espécies químicas (analitos) presentes em uma amostra. Como é amostrado na figura 2, o sensor é composto por um receptor e um transdutor. A função do receptor é interagir com o analito, como resultado dessa interação suas propriedades físicas e químicas podem ser alteradas. O transdutor recebe essas mudanças nas propriedades do receptor e as converte em sinais elétricos. (EGGINS, 2007). As espécies concomitantes, são espécies diversas presentes na célula eletrolítica além do analito. Na arquitetura proposta neste trabalho para o desenvolvimento do sensor eletroquímico, o receptor é formado por filme LbL das nanopartículas de ouro estabilizadas com PAH e a ftalocianina de cobre. O transdutor é o eletrodo formado por uma lâmina de vidro recoberta com óxido de estanho dopado com índio (ITO).

Figura 2: Composição de um Sensor



Fonte: Elaborado pelo Autor

Um bom sensor eletroquímico é aquele que apresenta sensibilidade, seletividade, estabilidade e resposta rápida. Geralmente alta sensibilidade se traduz como um limite de detecção baixo na concentração do analito. A seletividade está associada à capacidade de detectar um determinado tipo de analito, independentemente da espécie concomitante (diversas espécies presentes na célula eletrolítica, diferentes do analito. Ver figura 2) presente na célula eletrolítica, a estabilidade por outro lado, é o período de tempo que o sensor pode operar nas condições experimentais sem afetar sua performance. Poderia-se dizer que a estabilidade é o tempo de vida do sensor. A resposta rápida está associada ao tempo que leva para detectar uma certa quantidade de analito.

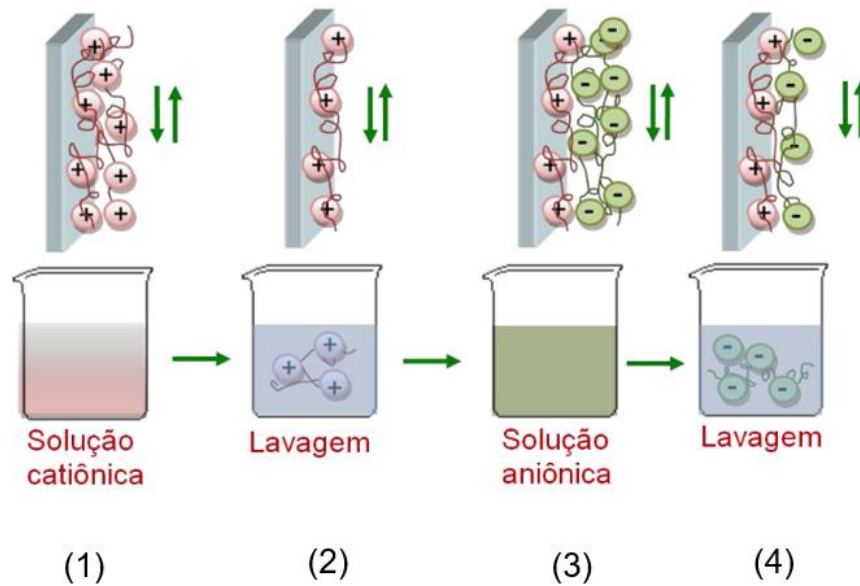
Estas propriedades permitem que os sensores eletroquímicos tenham muitas aplicações importantes como controles de processos, controles de qualidade de produtos, monitoramento ambiental, entre outros. (STETTER; PENROSE; YAO, 2003)

1.3 TÉCNICA LAYER BY LAYER (LbL) ou AUTOMONTAGEM

No ano de 1988 Sagiv et. al. desenvolveram a técnica LbL (IOST; CRESPILO, 2012). Os autores propuseram uma forma de construir filmes ultrafinos com grande organização molecular e controle da espessura usando grupos funcionais orgânicos, para o crescimento em multicamadas sobre um substrato sólido. Posteriormente, Decher e colaboradores, usaram moléculas orgânicas com cargas opostas e polieletrólitos que permitiram a construção do filme (DECHER, 1997).

O processo de automontagem consiste em imergir alternadamente um substrato sólido em polímeros com carga positiva e negativa, como apresentado na Figura 3. Assim, o crescimento do filme pode ser descrito em etapas: no primeiro passo, o substrato sólido é imerso em uma solução carregada positivamente. Posteriormente (passo 2), o substrato é colocado numa solução de lavagem para remoção de material não adsorvido, seguido de secagem com ar comprimido ou nitrogênio. Na etapa seguinte, o substrato, agora com carga positiva, é imerso na solução do polieletrólito com carga negativa (passo 3) e novamente é colocado na solução de lavagem (passo 4). Estes passos são repetidos até que o número de bicamadas desejado seja atingido. A espessura do filme e sua estabilidade depende de vários fatores como pH das espécies, concentrações dos materiais, tempo de deposição, densidade de carga e massa molecular (IOST; CRESPILO, 2012).

Figura 3: Esquema de deposição dos filmes automontados ou LbL.



Fonte: Tese de Doutorado de Daniela Branco Tavares Mascagni. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/151168/mascagni_dbt_dr_bauru.pdf?sequence=4&isAllowed=y>. Acesso em: 27 de outubro 2020.

A principal força entre o substrato sólido e a densidade de carga da estrutura do polieletrólito no filme LbL, é eletrostática. Entre camadas adjacentes também podem estar presentes forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio. O crescimento do filme é devido principalmente a forças intermoleculares, que traz como consequência a interação eletrostática entre os polieletrólitos e consequentemente a formação do filme. Além das forças eletrostáticas, podem existir outros tipos de interações como transferência de carga iônica, ligação de hidrogênio, ligação covalente, e interações hidrofóbicas (SRIVASTAVA; KOTOV, 2008).

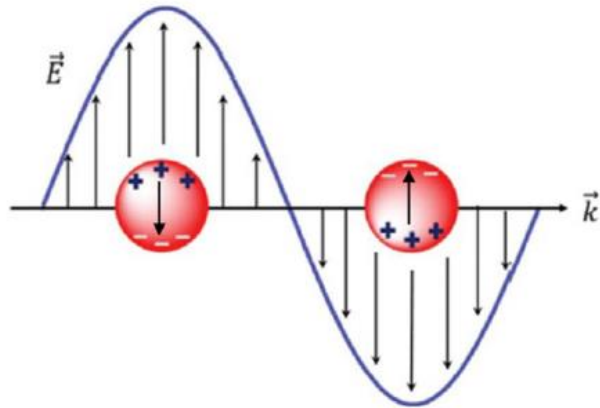
A técnica LbL oferece muitas vantagens como controle de espessura do filme no nível de nanoescala, simplicidade e utilização de outros tipos de materiais além de polieletrólitos como dendrímeros, metalo-ftalocianinas, nanotubos de carbono, grafeno, biomoléculas, DNA, proteínas, nanopartículas, entre outros (IOST; CRESPILO, 2012).

1.4 NANOPARTÍCULAS DE OURO (AuNPs)

Hoje em dia existem muitos tipos de nanopartículas com tamanhos e formas diferentes. Dentro destas, destacamos as nanopartículas metálicas, as quais oferecem uma alta condutividade elétrica e boas propriedades catalíticas o que permitem uma melhor transferência eletrônica nas reações eletroquímicas. Neste sentido, as nanopartículas de ouro (AuNPs) têm chamado muita atenção devido a sua estabilidade química, compatibilidade biológica, condutividade elétrica e propriedades óticas o que faz que elas sejam muito usadas para o desenvolvimento de sensores e biosensores (WANG et al., 2017).

As propriedades óticas apresentadas pelas nanopartículas de ouro estão relacionadas ao fenômeno de ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR). Esse fenômeno ocorre devido às oscilações coletivas dos elétrons livres das nanopartículas metálicas quando interagem com a radiação eletromagnética. O responsável desta oscilação, é o campo elétrico da onda incidente o qual provoca uma polarização da carga superficial na nanopartícula. Esta polarização gera um campo elétrico induzido que promove uma força restauradora, resultando desta maneira uma oscilação coletiva de elétrons com certa frequência, como é apresentado na figura 4. O fenômeno de ressonância plasmônica ocorre devido ao acoplamento desta força restauradora e o dipolo induzido. A condição para que este fenômeno seja observado é que dimensões da nanopartícula seja menor que o comprimento de onda da radiação incidente (FERREIRA et al., 2016).

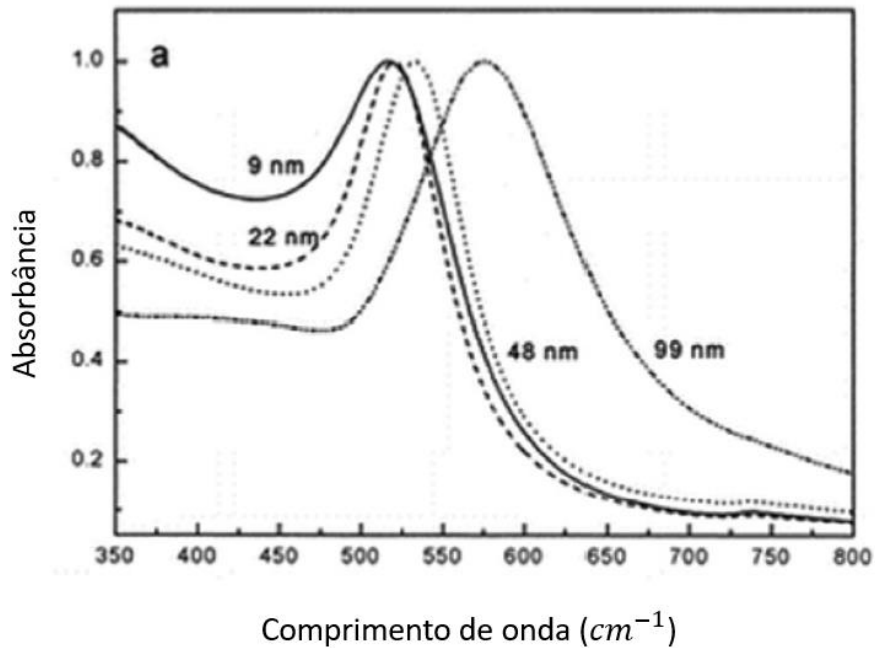
Figura 4: Esquema da polarização provocada pelo campo elétrico incidente (E) nas nanopartículas metálicas que gera um campo elétrico induzido em sua superfície.



Fonte: (FERREIRA et al., 2016)

Quando o tamanho das nanopartículas aumenta, a densidade de carga é maior, o que gera um aumento na inércia de oscilação. Como consequência, em espectros de espectroscopia UV-vis, é comum observar uma mudança em direção aos comprimentos de onda maiores com o aumento do tamanho das nanopartículas (FERREIRA et al., 2016), conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5: Espectro UV-vis de nanopartículas de ouro de tamanhos diferentes.



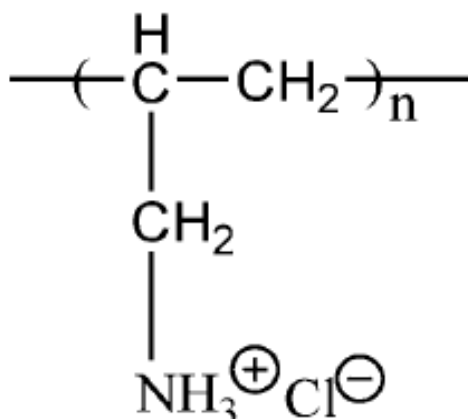
Fonte: (FERREIRA et al., 2016)

Outro ponto importante a destacar das AuNPs é o problema que apresentam durante a síntese como a aglomeração. Para contornar esse problema, a literatura cita várias estratégias, como por exemplo, o trabalho desenvolvido por Xiaoli Qin e colaboradores (QIN et al., 2020), que desenvolveram um nanocompósito com Beta-ciclodextrina, óxido de Grafeno e AuNPs para a detecção de Cd^{2+} e Pb^{2+} . A finalidade de usar Beta-Ciclodextrina é estabilizar as nanopartículas de ouro e com essa arquitetura os autores obtiveram como resultado limites de detecção da ordem dos $\mu\text{g L}^{-1}$.

1.5 POLIELETRÓLITOS

Os polieletrólitos são um tipo particular de polímeros que possuem um elétron π conjugado ao longo de sua cadeia polimérica. Esta característica permite que seja dopado (pode ser oxidado e reduzido reversivelmente) tendo como consequência propriedades elétricas diferentes às apresentadas por os polímeros convencionais (GOMES, 2012).

Os polieletrólitos são normalmente utilizados em eletroquímica para a modificação dos eletrodos, contribuindo com sua carga para a estabilização dos materiais presentes, para o crescimento do filme e em alguns casos podem funcionar como centros ativos para realizar a reação redox por aprisionamento de moléculas (BOBACKA; IVASKA; LEWENSTAM, 2003). Neste sentido poli(alilamina hidrocloreto) (PAH) é um tipo de polieletrólito que tem uma parte hidrofílica formada grupos aminos e uma parte hidrofóbica formada pela cadeia carbônica como ilustrado na Figura 6. Estas características permitem que ele seja usado como a preparação de filmes em multicamadas, entre outras aplicações (SILVA; CARAPUÇA, 2006)

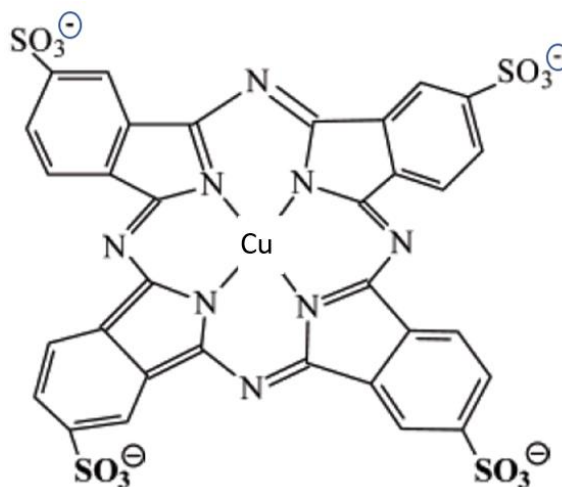
Figura 6: Estrutura química do PAH.

Fonte: (ZUCOLOTTO et al., 2003)

1.6 FTALOCIANINAS METÁLICAS

Ftalocianina metálica é um composto orgânico macrocíclico aromático contendo um átomo metálico central. São formadas por quatro grupos isoindol ligados uns com outros por átomos de nitrogênio, como se ilustra na figura 7 (MAXIMINO et al., 2019). Os 18 elétrons π conjugados que possuem em sua estrutura, são responsáveis por um conjunto de propriedades como eletroatividade, semicondutividade, fotocondutividade, luminescência, entre outras que lhes permitem ter inúmeras aplicações na forma de filmes finos sensores, entre outras (ALESSIO et al., 2010).

O comportamento eletroquímico das ftalocianinas depende do íons metálico central. Por exemplo, os pares redox nas ftalocianinas de ferro e cobalto, é devido aos íons metálicos. No entanto, em ftalocianinas de cobre ou zinco, a redução ou oxidação eletroquímica é devida ao anel da ftalocianina (INZELT; NEMES; SAJTI, 2017). Essa característica traz como consequência que as ftalocianinas apresentem diferentes respostas eletroquímicas.

Figura 7: Estrutura da Ftalocianina Tetrassulfonada de Cobre

Fonte: Elaborada pelo Autor

Neste sentido, é importante fazer menção de alguns trabalhos nos quais usam estas propriedades das ftalocianinas para desenvolver sensores eletroquímicos. L.A. Mercante e colaboradores (MERCANTE et al., 2015), desenvolveram um sensor para ser usado como um dispositivo de língua eletrônica usando para isso dois filmes diferentes com as seguintes arquiteturas Au@PAH/NiTsPc e Au@PAH/CuTsPc. Isso quer dizer que usaram nanopartículas de ouro (Au) funcionalizadas com PAH e para aumentar a transferência eletrônica no filme usaram dos tipos de ftalocianinas níquel (Ni) e cobre (Cu).

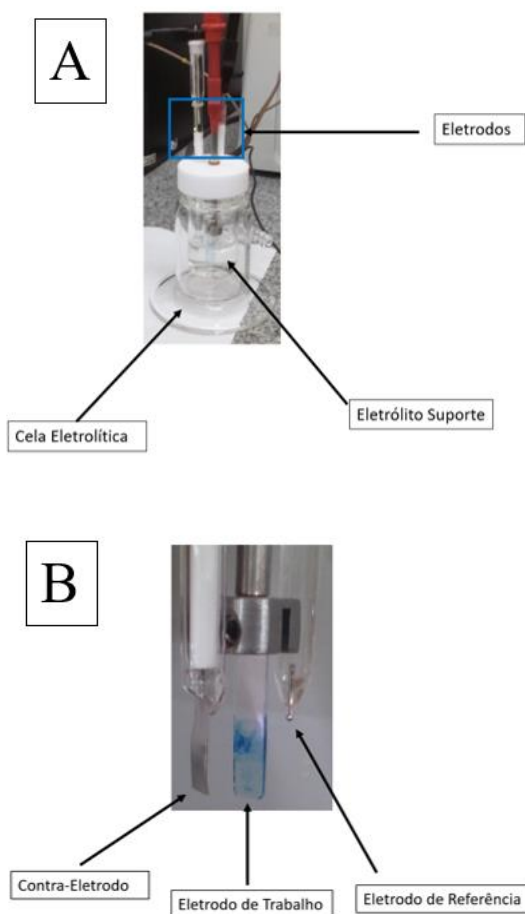
Em nosso grupo de pesquisa, foram desenvolvidos filmes finos baseados em ftalocianina por meio da técnica LbL para aplicar em sensores ambientais ou de interesse clínico. Por exemplo, foi desenvolvido um sensor de ftalocianina de níquel e nanopartículas de ouro para a detecção eletroquímica de tartrazina (DE LIMA et al., 2020). A relação sinérgica entre os dois materiais permitiu obter altos níveis de sensibilidade e baixos níveis de limite de detecção. Por outro lado, foi desenvolvido um filme composto de argila montmorilonita para a detecção de dopamina (DE LUCENA et al., 2018). O sensor permitiu obter baixos limites de detecção de dopamina, mesmo na presença de ácido ascórbico e ácido úrico. Esse trabalho é um bom indicativo do efeito sinérgico a boa interação entre a argila montmorilonita e a ftalocianina para a aplicação em sensores eletroquímicos.

1.7 ANÁLISE ELETROQUÍMICA

Os métodos eletroquímicos, são um conjunto de técnicas que estabelecem relações entre parâmetros químicos das espécies em estudo com alguma propriedade elétrica como corrente ou potencial. Os parâmetros químicos são devidos à separação de carga ou processos redox provocados por uma perturbação externa, como a aplicação de uma diferença de potencial.

As medidas eletroquímicas são realizadas em uma célula eletrolítica. A célula é composta pela solução eletrolítica (eletrólito suporte) e três eletrodos. Os eletrodos são chamados de referência, contra-eletródo e eletródo de trabalho. O eletrólito suporte é geralmente uma solução salina que permite assegurar uma boa condutividade elétrica, uma adequada força iônica e controle do pH (PACHECO et al., 2013). No caso de detecção de metais potencialmente tóxicos, o eletrólito suporte contém quantidades de metais para sua detecção, chamado de analito. O eletródo de trabalho é quimicamente modificado, o que permite obter uma maior sensibilidade e seletividade dos analitos requeridos. O contra eletródo geralmente é de platina, carbono vítreo, ouro, etc. Na Figura 8, é ilustrada a célula eletrolítica utilizada neste trabalho (Figura 8A), assim os eletrodos usados (Figura 8B).

Figura 8: A) Célula Eletrolítica usada neste trabalho. B) Eletrodos usados em neste trabalho.



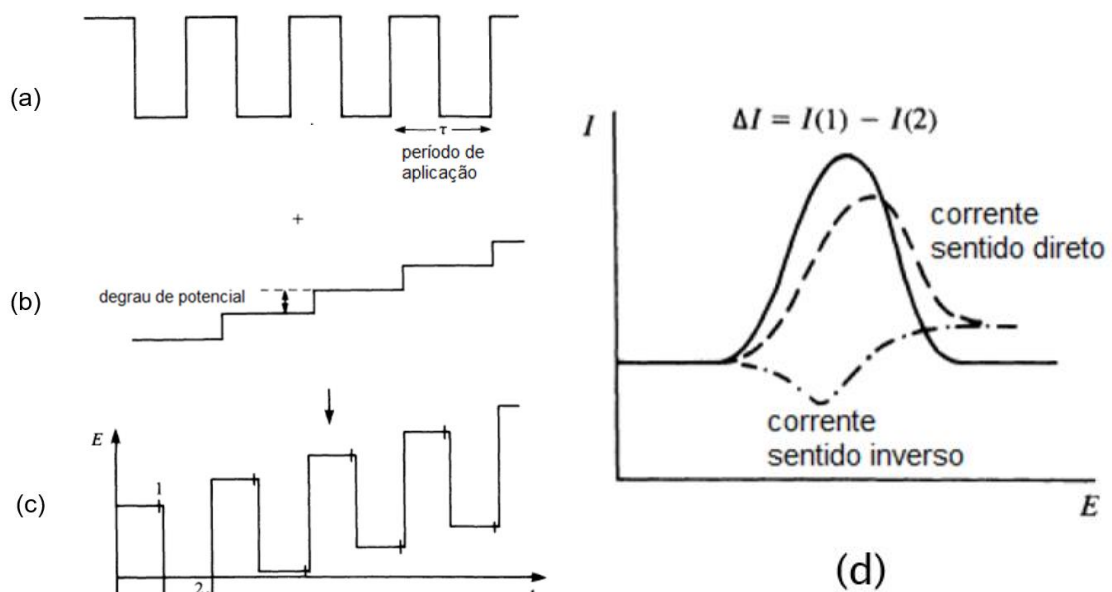
Fonte: Elaborado pelo Autor

O potencial da célula é medido na interface da solução eletrólítica e o eletrodo de trabalho e com relação ao potencial do eletrodo de referência. Esta condição potenciostática é mantida pelo contra-eletrodo. (BANSOD et al., 2017).

Em geral, a voltametria, um tipo de técnica eletroquímica, faz uso da corrente elétrica em função da aplicação controlada de um potencial elétrico. Desta maneira as informações do analito são obtidas a partir da medição da corrente e são registradas em um gráfico de corrente elétrica em função do potencial o qual recebe o nome de voltamograma. A forma como é aplicado o potencial (linear, cíclica ou pulso) define um tipo de técnica em particular. No caso da detecção de metais a técnica mais usada é uma técnica de pulso, chamada voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV). Essa técnica permite obter um baixo limite de detecção e reduz o tempo de trabalho (PACHECO et al., 2013).

A voltametria de onda quadrada baseia-se na sobreposição de um pulso de potencial de onda quadrada (Figura 9a) e uma rampa de potencial na forma de escada (*staircase*) que é aplicada num tempo τ ao eletrodo de trabalho (Figura 9b). O pulso é aplicado em ciclos e são chamados pulso direto e pulso reverso. A corrente é medida duas vezes durante cada ciclo, ao final do pulso direto (marcação 1 na Figura 9c) e ao final do pulso reverso (marcação 2 na Figura 9c). A diferença entre as correntes em função da rampa do potencial aplicado representa o voltamograma resultante (Figura 9d). A vantagem destas correntes é que diminui as contribuições devidas a correntes capacitivas na corrente total medida (PACHECO et al., 2013).

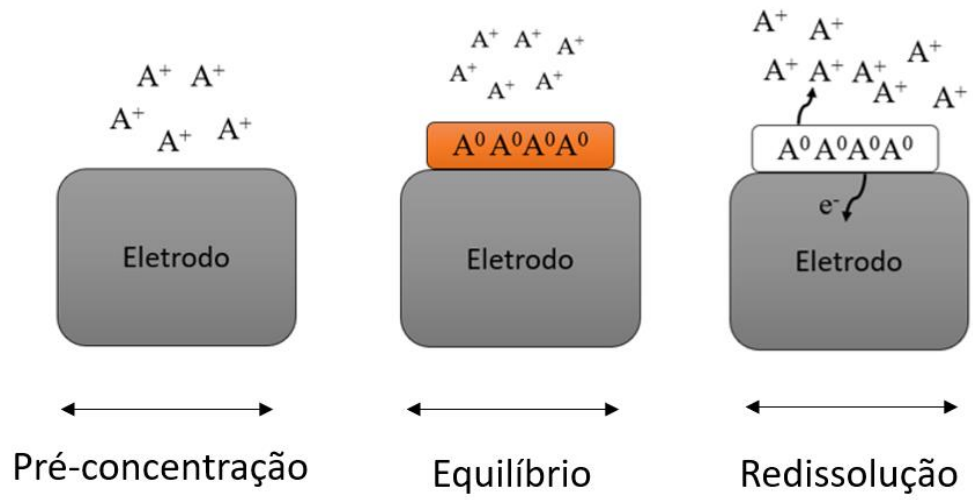
Figura 9: Esquema da voltametria de onda quadrada. (a) Pulso de onda quadrada, (b) Rampa de potencial na forma de escada, (c) Sobreposição da onda quadrada com a rampa de potencial, (d) Voltamograma de onda quadrada



Fonte: (PACHECO et al., 2013)

A SWASV é caracterizada por duas etapas; deposição e redissolução. A deposição consiste em uma pré-concentração do analito na superfície do eletrodo de trabalho, com a aplicação de um potencial controlado em agitação constante. Na segunda etapa, a agitação é interrompida por um tempo determinado para estabilizar o sistema, posteriormente uma varredura de potencial anódica é aplicada, o que permite a redissolução do analito para a solução. A varredura de potencial anódica pode ser feita de forma linear ou de onda quadrada (WANG J., 2001).

Figura 10: Esquema das etapas de Redissolução Anódica.



Fonte: Elaborada pelo Autor

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é desenvolver um sensor eletroquímico, fabricado com a técnica de automontagem, utilizando nanopartícula de ouro e ftalocianina cobre para detecção de metais potencialmente tóxicos.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Fabricação e caracterização espectroscópica dos filmes LbL de nanopartículas de ouro estabilizadas com PAH e ftalocianina de cobre ({AuNPs-PAH/CuTsPc}).
- b) Caracterização por espectroscopia UV-Vis e FTIR, bem como voltametria cíclica do filme LbL de PAH e ftalocianinas de cobre ({PAH/CuTsPc}) e do filme de nanopartículas de ouro estabilizadas com PAH e ftalocianina de cobre ({AuNPs-PAH/CuTsPc}).
- c) Estudos eletroquímicos visando quantificar a atividade sensorial, por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada dos filmes de nanopartículas de ouro estabilizadas com PAH e ftalocianina de cobre ({AuNPs-PAH/CuTsPc}) para detecção de íons de Cd^{2+} e Pb^{2+} .

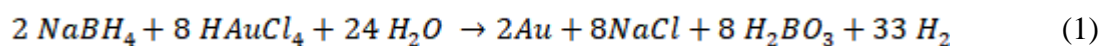
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

A ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc), PAH, sulfato de sódio (Na₂SO₄), ácido tetraclorídrico (HAuCl₄), borohidreto de sódio (NaBH₄) e Paraquat (PQ) foram obtidos comercialmente da Sigma-Aldrich. O cloreto de cádmio (CdCl₂.H₂O) e o Cloreto de Chumbo (PbCl₂) foram obtidos comercialmente da Vetec. Todas as soluções foram preparadas usando água ultrapura com resistividade de 18,2 MΩcm⁻¹ a 25 °C (Sartorius Weighing Technology, Alemanha).

3.2 PREPARO DA SUSPENSÃO AuNPs-PAH

A síntese das nanopartículas foi preparada como descrita a seguir: 1 mL de solução aquosa de NaBH₄ (1 x 10⁻² mol L⁻¹) foi adicionado gota a gota sob agitação vigorosa a uma solução contendo PAH (1 x 10⁻² mol L⁻¹) e HAuCl₄ (1 x 10⁻³ mol L⁻¹) em pH ajustado para 3 com HCl (0.1 mol L⁻¹). Após 30 minutos, a solução adquiriu coloração vermelha que é uma característica das nanopartículas (ALENCAR et al., 2009). Nesta reação é importante manter a relação estequiométrica entre NaBH₄ e HAuCl₄ em 10 para assegurar a redução total de Au³⁺ até Au⁰, segundo a equação de redução seguinte



3.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES

O PAH foi preparado com uma concentração de 1 mg mL⁻¹. As ftalocianinas foram preparadas com uma concentração de 0,5 mg mL⁻¹ e foram adicionadas duas gotas de HCl (0,1 mol L⁻¹) para ajustar o pH em 3 e construir os filmes LbL. A solução de cádmio e chumbo foram preparadas com uma concentração de 10 mg L⁻¹ completando um balão de 25 mL com água ultrapura. A solução da amostra real foi preparada com uma concentração de 10 mg L⁻¹ para o Cádmio e 30 mg L⁻¹ para o Chumbo completando um balão de 25 mL com água potável da torneira. Por outro lado, as soluções dos polieletrólitos poli(etilenoimina) (PEI) e poli(etilenodioxítiofeno): poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) foram preparadas com uma concentração de 1 mg/mL e dissolvidas em água ultrapura com pH ajustado em 3. O PEI e PEDOT:PSS foram usados com a finalidade de oferecer uma maior estabilidade aos filmes. A solução de Paraquat (PQ) foi preparada com uma concentração de 5 mmol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹ KCl.

3.4 FABRICAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS

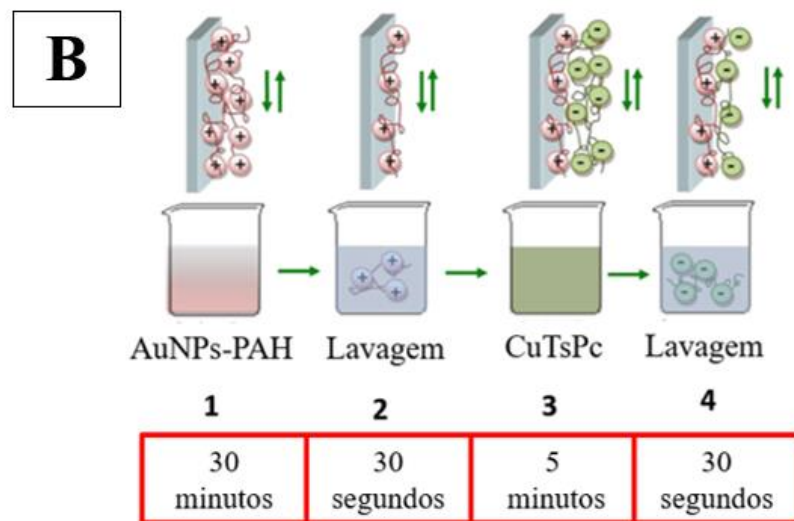
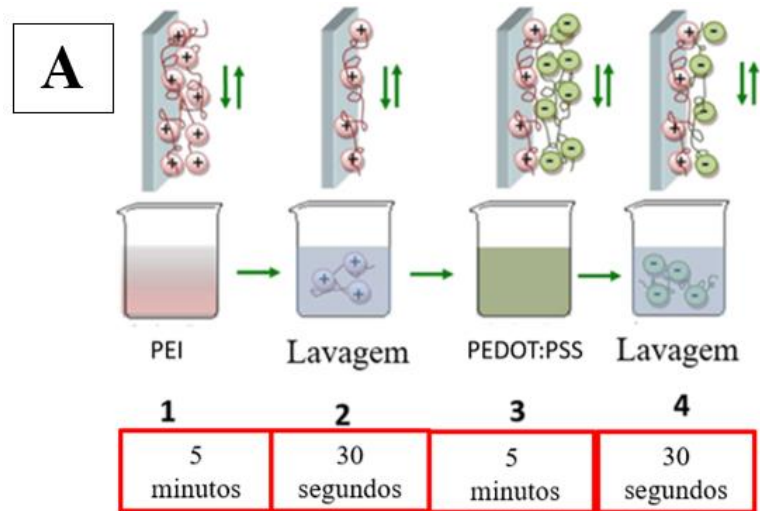
Os filmes LbL foram fabricados em diferentes substratos. Cada um deles usados de acordo com a técnica empregada para as análises. Assim, foram usados substratos de quartzo para análises de UV-vis, ouro para as medidas de FTIR e lâmina de vidro recoberta com óxido de estanho dopado com índio (ITO) para análises eletroquímicas. Antes de serem utilizados, esses substratos foram submetidos a um processo de limpeza que descreveremos a seguir:

- a) O quartzo foi limpo com acetona, água ultrapura e álcool isopropílico. Para sua hidrofilição, os substratos foram imersos em uma solução básica e uma solução ácida, durante 10 minutos, a uma temperatura entre 75 °C e 80 °C. A solução básica é formada por 5 partes de água ultrapura para 1 parte de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e 1 parte de hidróxido de amônio (NH_4OH). A solução ácida é formada por 6 partes de água ultrapura para 1 parte de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e 1 parte de HCl. Posteriormente, os substratos foram lavados com água ultrapura e secos com ar comprimido.
- b) O ouro usado para FTIR foi imerso em Acetona por 5 minutos, depois em água destilada por 30 segundos. Posteriormente, o substrato foi imerso em álcool isopropílico por 5 minutos e depois em água ultrapura 30 segundos. Finalmente foram secos com ar comprimido.
- c) O ITO foi cuidadosamente limpo com clorofórmio, mantidos em banho ultrassônico em álcool isopropílico sem aquecimento por 20 minutos. Posteriormente, foram secos com ar comprimido.

Com os substratos limpos, os filmes foram preparados pela técnica LbL utilizando como solução catiônica as nanopartículas de ouro estabilizadas com o polieletrólito PAH (AuNPs-PAH) e como solução aniônica a solução da ftalocianina de cobre (CuTsPc). As arquiteturas foram $\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_n$ e $\{\text{PAH/CuTsPc}\}_n$; com n indicando o número de bicamadas, neste caso usamos 5 bicamadas para filme. O filme $\{\text{PAH/CuTsPc}\}_n$ foi fabricado com a finalidade de comparar sua resposta eletroquímica com o filme $\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_n$, utilizando a mesma técnica voltametria cíclica. É importante destacar que o filme $\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_n$ apresentou problemas de estabilidade nas medidas de detecção de íons metálicos. Ou seja, foi observada uma perda de material no decorrer do experimento, motivo pelo qual foi necessária a confecção de duas bicamadas de colchão formadas pelo polieletrólito PEI e polieletrólito PEDOT:PSS, respectivamente, usando a técnica LbL. Assim o filme tem a seguinte arquitetura: duas bicamadas de PEI e PEDOT:PSS e cinco bicamadas de AuNPs-PAH e CuTsPc ($\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$)

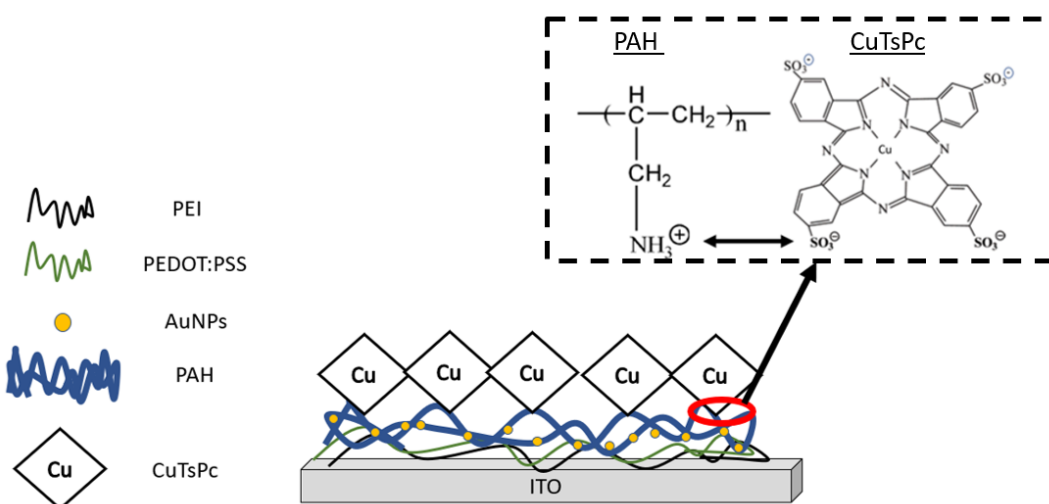
Os tempos para a camada foram de 5 minutos para a solução de PEI e 5 minutos para a solução de PEDOT:PSS (OKUTAN; DELIGÖZ, 2019). Os tempos para a construção dos filmes foram 30 minutos para a solução de Au-PAH, 5 minutos em a solução da ftalocianina e 3 minutos para o PAH em acordo com (MERCANTE et al., 2015). Na figura 11 é representado esquematicamente a construção do filme com duas bicamadas de PEI e PEDOT:PSS pela técnica LbL, assim como também do filme AuNPs-PAH/CuTsPc com 5 bicamadas usado nas medidas de voltametria cíclica.

Figura 11: Representação esquemática da formação do filme de autmontagem LbL para A) filme colchão formado por duas bicamadas dos polieletrólitos PEI e PEDOT:PSS e B) filme formado com cinco bicamadas de AuNPs-PAH e CuTsPc. São amostrados os tempos de imersão do eletrodo nas soluções



Na figura 12 é ilustrada uma possível arquitetura do filme sobre o eletrodo ITO, há duas bicamadas colchão de dos polieletrólitos PEI e PEDOT:PSS (representados com as linhas preta e verde, respectivamente). Acima deste colchão repousa a camada de AuNPs-PAH (representada com a cor azul e pontos amarelos) e sobre esta camada a ftalocianina de cobre (representado como um losango na figura 12). Nesta figura também são representadas as estruturas química do PAH e das ftalocianina de cobre, onde é sinalada a possível interação entre os grupos NH_3^+ do PAH e os grupos SO_3^- do CuTsPc, responsáveis pela formação do filme.

Figura 12: Representação Esquemática da formação do filme automontado LbL.



3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.5.1. Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia de UV-Vis consiste na absorção da radiação UV-Vis por parte das moléculas. Isso tem como consequência, transições eletrônicas entre o estado fundamental (no excitado) e o estado de maior energia (excitado). Esses efeitos podem ser vistos em um espectro de absorção como uma banda, chamada de banda de absorção, que é um gráfico de absorvância versus comprimento de onda da radiação incidente. Usando esta técnica é possível fazer um monitoramento do crescimento do filme devido à relação linear entre a absorvância, num comprimento de onda específico, com o número de bicamadas (MAXIMINO et al., 2019).

A espectroscopia UV-Vis foi usada para observar a banda da solução das nanopartículas de ouro e as bandas características da ftalocinina de cobre. Por outro lado, com esta técnica foi possível acompanhar o crescimento do filme no substrato de quartzo. A varredura foi feita na faixa de 200nm até 600nm a cada duas bicamadas após a deposição das bicamadas. O equipamento usado foi um Espectrômetro UV-Vis modelo Thermo Scientific Genesys 6 alocado no Laboratório de Pesquisa em Nanociência e Nanotecnologia aplicado em Sensoriamento (GNPPS) da UFSCar-Sorocaba.

3.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

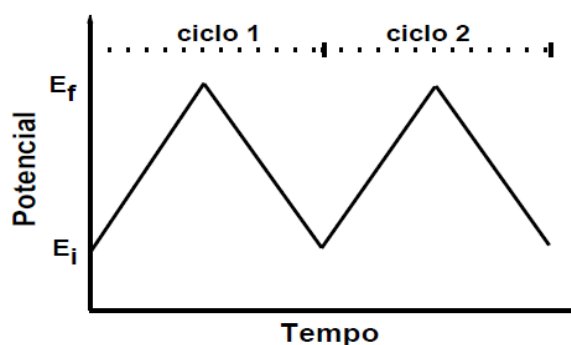
A técnica FTIR constitui uma ferramenta muito útil para a caracterização de materiais, isso é devido ao fato que da informação das ligações moleculares que permitem conhecer a composição química de uma amostra. Uma característica que tem as moléculas, sejam orgânicas ou inorgânicas, é a sua capacidade de absorver radiação eletromagnética na região de infravermelho. Para gerar essa absorção a frequência da radiação incidente deve coincidir com a frequência natural de vibração da molécula, que é caracterizada por a mudança do momento dipolar da molécula. Assim, moléculas que não tem momento dipolar elétrico, como N₂ por exemplo, não absorvem radiação no infravermelho.

Assim, a técnica FTIR foi usada para avaliar a interação dos materiais usados para a formação do filme LbL. Para isso foram testados os filmes *cast* do PEI, PEDOT:PSS, PAH, CuTsPc e AuNPs-PAH. Estes tipos de filmes permitiram fazer identificação das bandas observadas no espectro FTIR do filme {PEI-PEDOT:PSS}₂{AuNPs-PAH/CuTsPc}₅ e assim determinar a interação molecular responsável do crescimento do filme. O equipamento usado para obter os espectros FTIR é o Nicolet Summit IR 200 FTIR em modo reflectância, utilizando varreduras de 24,0 resolução nominal de 4,0 cm⁻¹, na faixa de 500 a 4000 cm⁻¹. O equipamento está Laboratório de Pesquisa em Nanociência e Nanotecnologia aplicado em Sensoriamento (GNPPS) da UFSCar-Sorocaba.

3.5.3 Voltametria Cíclica.

A técnica consiste na aplicação de um potencial linear ao eletrodo de trabalho. A varredura de potencial é realizada em ciclos em função do tempo, de um potencial inicial E_i a um potencial final E_f e depois no sentido inverso como se apresenta na Figura 11. A corrente gerada pela varredura do potencial é monitorada continuamente.

Figura 13: Varredura de potencial linear em voltametria cíclica.



Fonte: Tese Doutorado João Guilherme Moura Santos. Disponível em:

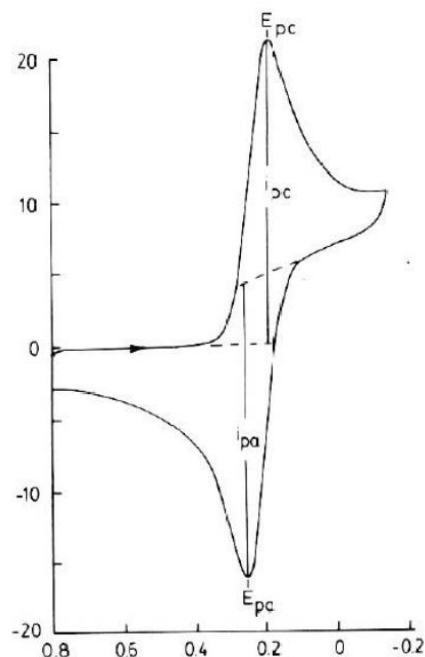
<

https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/22887/1/2016_Jo%C3%A3oGuilhermeMouraSantos.pdf.

Acesso em 21 de novembro de 2020

O voltamograma cíclico é um gráfico de densidade de corrente em função do potencial aplicado como ilustrado figura 12. Quando o potencial é varrido até potenciais negativos se produz uma redução do analito na solução, o que gera um pico de corrente no voltamograma (i_{pc} na figura 12). Quando esse potencial não é capaz de gerar mais reações, ele é invertido até atingir seu valor inicial. Este último estágio também pode gerar um pico de corrente devido à oxidação do analito (i_{pa} na figura 12). Os picos de oxidação e redução tem associado um potencial catódico (E_{pc}) e um potencial anódico (E_{pa}), respetivamente.

Figura 14: Voltamograma Cíclico de par redox par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$



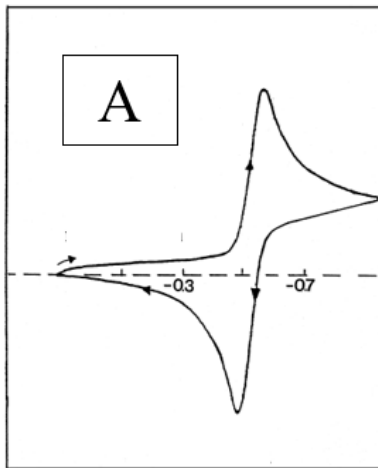
Fonte: Tese Doutorado João Guilherme Moura Santos. Disponível em:

https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/22887/1/2016_Jo%C3%A3oGuilhermeMouraSantos.pdf.
Acesso em 21 de novembro de 2020

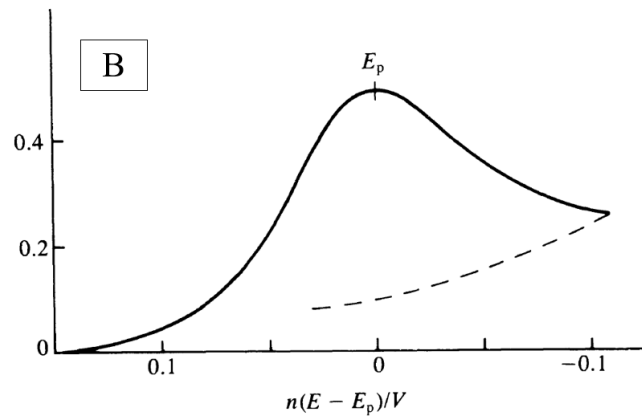
Os parâmetros importantes que podem ser medidos em um voltamograma cíclico são corrente de pico catódico (i_{pc}), corrente de pico anódico (i_{pa}), potencial de pico anódico (E_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}) e a diferença entre o potencial de pico anódico e catódico (ΔE). A importância desses parâmetros é que eles nos fornecem informações sobre o mecanismo do óxido-redução entre o eletrodo e o analito em questão.

Assim, existem três tipos de processos de oxido-redução; reversível, irreversível e quase-reversível. Na figura 15A é possível observar um voltamograma cíclico para um processo reversível. Este é caracterizado pela existência de uma simetria entre os picos anódico e catódico. Para um processo irreversível, o voltamograma mostra apenas um pico de redução (figura 15B). Por outro lado, em um processo quase-reversível se produz um deslocamento dos picos anódicos e catódicos em relação ao processo reversível como é amostrado na figura 15C.

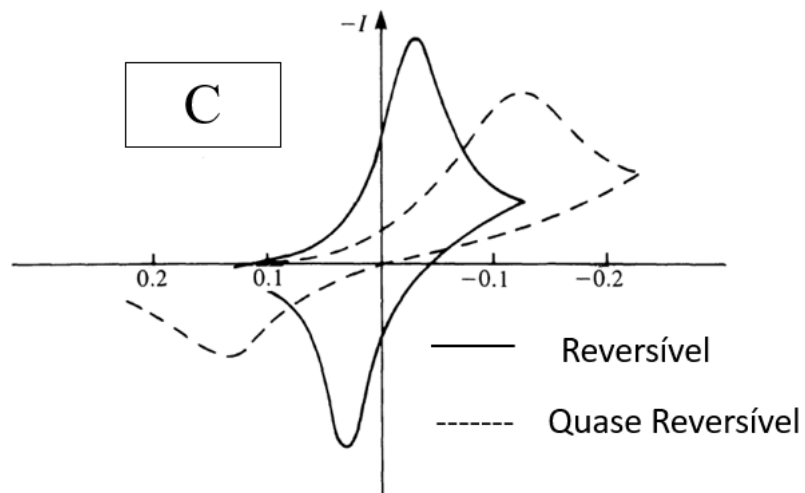
Figura 15: A) Voltamograma Cíclico para um processo Reversível. B) Voltamograma Cíclico para um processo Irreversível e C) Comparação de um voltamograma cíclico para um processo quase-reversível e um voltamograma pra um processo reversível.



Fonte: Adaptado de (WANG J., 2001)



Fonte: Adaptado de (BRETT, 1999)



Fonte: Adaptado de (BRETT, 1999)

As figuras 15A a 15C, sugerem que é possível fazer, numa primeira aproximação, uma comparação dos voltamogramas característicos dos processos redox com os voltamogramas obtidos experimentalmente e assim determinar qual é o tipo de mecanismo redox que predomina entre o analito e o eletrodo de trabalho. Porém, para realizar uma análise mais exaustiva do processo e determinar quais tipos de mecanismo estão ocorrendo, um conjunto de critérios deve ser atendido, destacando:

Para um processo reversível;

- a) a corrente (i_p) varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($i_p \propto v^{1/2}$)
- b) a razão da corrente de pico anódica e catódica é igual à unidade ($i_{pa}/i_{pc} = 1$)
- c) a diferença entre os potenciais catódico e anódico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) deve se manter constante com o aumento da velocidade de varredura (v).
- d) $\Delta E_p = 57,0 \text{ mV}/n$ (PACHECO et al., 2013).

No caso de um processo irreversível o E_p depende da taxa de varredura (BRETT, 1999). Para processos quase-reversíveis, são caracterizados por mudanças na separação entre o pico anódico e catódico com a taxa de varredura de potencial, ou seja, o valor de ΔE_p varia com o aumento da velocidade (ELGRISHI et al., 2018).

Assim, levando esses aspectos em consideração o comportamento eletroquímico dos filmes foi avaliado usando a técnica voltametria cíclica em uma solução 5 mmol L^{-1} de hexacianoferrato de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl e em uma solução de Paraquat (PQ) de 5 mmol L^{-1} e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl. A primeira parte consistiu em comparar as respostas eletroquímicas dos filmes nas duas soluções, os parâmetros utilizados nas medidas foram: faixa de potencial de $-0,2$ a $0,9 \text{ V}$, velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . A segunda parte, foram examinados os critérios de reversibilidade para determinar o mecanismo redox do filme $\{\text{PEI-PEDOT:PSS}\}_2\{\text{Au-PAH/CuTsPc}\}_5$ em sua interação com a solução de Paraquat. Para isso, foram realizados voltamogramas cíclicos com velocidades de varredura de 10 mV s^{-1} , 25 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1} , 200 mV s^{-1} e 400 mV s^{-1} , na solução de 5 mmol L^{-1} de Paraquat e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl.

Na terceira parte, foi calculada a área eletrotiva do filme {PEI-PEDOT:PSS}₂{Au-PAH/CuTsPc}₅. Para isso foi usada equação de Randless-Sevik

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2)$$

com n o número de elétrons transferidos, A área do eletrodo, C concentração do analito, D coeficiente de difusão e ν a taxa de varredura. No entanto, devido à diferencia em valores do coeficiente de difusão do Paraquat reportados na literatura, fizemos um cálculo do coeficiente de difusão. Para isso, utilizamos voltamogramas cíclicos do eletrodo ITO sem modificação com velocidades de varredura de 10 mV s⁻¹, 25 mV s⁻¹, 50 mV s⁻¹, 100 mV s⁻¹, 200 mV s⁻¹ e 400 mV s⁻¹, na solução de 5 mmol L⁻¹ de Paraquat e 0,1 mol L⁻¹ KCl. A partir desses voltamogramas determinamos a corrente de pico anódico (i_{pa}) e catódico (i_{pc}) para cada velocidade de varredura com a finalidade de fazer um gráfico de corrente de pico (i_p) em função da raiz quadrada da velocidade ($\nu^{1/2}$). Posteriormente utilizando a equação de Randless-Sevik foi possível calcular o coeficiente de difusão (para este caso utilizamos a área geométrica do eletrodo ITO sem modificar). Finalmente este valor do coeficiente de difusão foi utilizado para calcular a área eletrotiva do filme {PEI-PEDOT:PSS}₂{Au-PAH/CuTsPc}₅. Este resultado permitiu fazer uma comparação entre a área eletrotiva do filme com sua área geométrica.

Para iniciar as medidas em voltametria cíclica, cada filme puro foi imerso na cela eletroquímica previamente preenchida com 10 mL de uma das soluções sinaladas anteriormente, realizando três ciclos de varredura por medida; apenas o terceiro ciclo de cada medida foi utilizado como resultado. As medidas foram realizadas em um potenciostato AutoLab modelo PGSTAT30 e software NOVA 2.1, do Laboratório de Pesquisa em Nanociência e Nanotecnologia aplicado em Sensoriamento (GNPPS) da UFSCar-Sorocaba. As medidas foram feitas em uma célula eletrolítica com capacidade de 20,0 mL, usando um contra-eletrodo de platina de 1,0 cm² e como eletrodo de referência um eletrodo de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl).

Os voltamogramas são apresentados em densidade de corrente por potencial vs o eletrodo de referência Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl). A densidade de corrente foi calculada usando a equação

$$\text{densidade de corrente (J)} = \frac{\text{Corrente}}{\text{área do eletrodo de trabalho}} \quad (3)$$

A área do eletrodo de trabalho utilizada foi a área geométrica medida com uma regra.

3.6 DETECÇÃO ELETROQUÍMICA

As medidas de voltametria de onda quadrada foram realizadas em um potenciostato AutoLab modelo PGSTAT30 e software NOVA 2.1, do Laboratório de Pesquisa em Nanociência e Nanotecnologia aplicado em Sensoriamento (GNPPS) da UFSCar-Sorocaba. As medidas foram feitas em uma célula eletrolítica com capacidade de 20,0 mL, usando um contra eletrodo de platina de 1,0 cm² e como eletrodo de referência um eletrodo de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl). O ITO modificado com o filme {PEI-PEDOT:PSS}₂{Au-PAH/CuTsPc}₅ foi usado como eletrodos de trabalho. O eletrólito suporte utilizado para as medidas foi uma solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

Os parâmetros estabelecidos para as medidas foram um potencial de deposição de -1 V, uma amplitude de 50 mV, na faixa de potencial de -0,9 V a -0,3 V em todos os experimentos, o tempo de deposição e a frequência foram ajustados para cada detecção. Para detecção simples de cádmio e chumbo, ambos em soluções separadas, o tempo de deposição foi de 250 s e a frequência para a detecção de Cádmio (Cd²⁺) foi de 15 Hz e para a detecção de Chumbo (Pb²⁺) foi de 30 Hz. Para a detecção simultânea o tempo de deposição foi de 300 s e a frequência foi de 30 Hz.

Também foi realizada uma detecção simultânea de Cd²⁺ (10 mg L⁻¹) e Pb²⁺ (30 mg L⁻¹) em uma amostra real. Para isso foram adicionadas as quantidades necessárias dos analitos para 25 mL de solução e foram completadas com água potável da torneira. As condições dos parâmetros eletroquímicos para a detecção simultânea da amostra real foram potencial de deposição de -1 V, uma amplitude de 50 mV, tempo de deposição foi de 300 s, frequência de 30 Hz na faixa de potencial de -0,9 V a -0,3 V.

Para iniciar as medidas, os eletrodos modificados foram imersos na célula eletrolítica previamente preenchida com 10 mL do eletrólito suporte. Em seguida foi realizada 1 medida de onda quadrada nas condições de detecção. Esta medida representa o branco para o ITO modificado. Após esta medida foram adicionadas 10µL de solução estoque de Cd^{2+} (10 mg L^{-1}) e/ou Pb^{2+} (10 mg L^{-1}) ao eletrólito suporte. Posteriormente, a solução foi agitada durante o tempo de deposição. Após do tempo de deposição, foram aguardados 30 segundos para estabilização do sistema e só então foi iniciada a medida de voltametria de onda quadrada. Essas etapas foram repetidas 10 vezes. As concentrações atingidas na cela eletroquímica foram $9,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ até $99 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Foi realizada uma detecção simultânea de Cd^{2+} e Pb^{2+} nesta mesma faixa de concentração na célula. Para a amostra real, foi seguido o mesmo procedimento, no entanto a concentração na célula eletrolítica foi de $9,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ até $99 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para o Cádmio e de $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ até $300 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para o Chumbo. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente.

Os voltamogramas são apresentados em densidade de corrente calculada utilizando a equação (3) do item 3.5.3. Os resultados obtidos permitiram fazer uma curva analítica a partir da qual foi possível encontrar alguns parâmetros para a validação desses resultados. Esses parâmetros são; sensibilidade, linearidade, limite de detecção e limite quantificação, recuperação.

Desta maneira; a linearidade representa a relação entre a densidade de corrente detectada e a concentração do analito presente na célula eletrolítica. Assim, esta deve obedecer a equação 4.

$$y=ax+b \tag{4}$$

y: resposta obtida pela técnica.

x: concentração.

b: intersecção com o eixo y, quando $x = 0$.

a: coeficiente angular da reta (sensibilidade).

O limite de detecção é a mínima concentração em que o analito pode ser detectado. Para determinar este parâmetro usamos a equação 5

$$LD = b + 3 S_{y/x} \quad (5)$$

Com b sendo a intersecção com o eixo y e o valor de $S_{y/x}$ pode ser calculado por meio da equação 6.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y})^2}{n - 2}} \quad (6)$$

$S_{y/x}$: desvio padrão dos valores calculados dos coeficientes angular e linear;

y_i : densidade de corrente medida experimentalmente ou resposta de cada técnica para cada nível de concentração analisado;

\hat{y} : densidade de corrente calculada utilizando a equação de linearidade entre a densidade de corrente e a concentração do analito ou valor da resposta de cada técnica calculado pelos coeficientes angular e linear;

n : número de concentrações utilizadas para construção da curva analítica.

Foi realizada uma comparação entre o limite de detecção calculado a partir da área geométrica do filme com o limite de detecção calculado a partir da área eletroativa do filme.

A exatidão do método utilizado é avaliada pelos valores de recuperação. A recuperação pode ser calculada utilizando a equação (6).

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{concentração média experimental}}{\text{concentração teórica}} \times 100 \quad (7)$$

Os resultados próximos de 100% indicam que os valores medidos e os valores de referência são similares. Os valores no intervalo de 95 a 120% são considerados adequados para métodos analíticos.

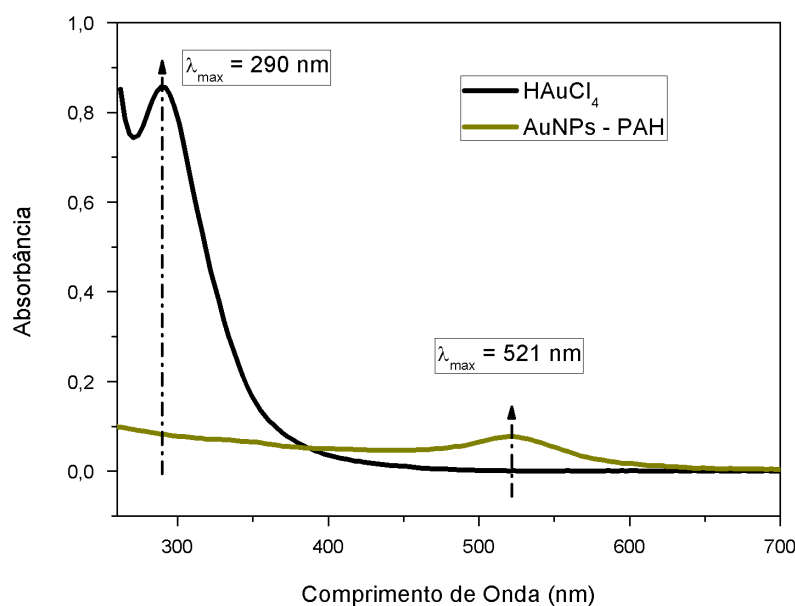
4. RESULTADOS Y DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.1.1. Espectroscopia UV-vis.

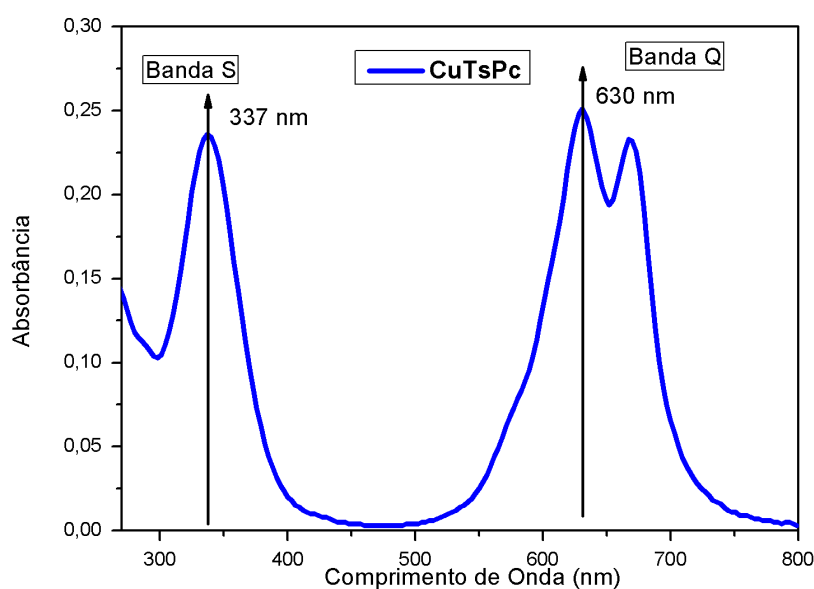
Inicialmente usando a técnica UV-Vis foi possível observar as bandas correspondentes as soluções de nanopartículas de ouro estabilizadas com PAH (AuNPs-PAH) e as bandas correspondentes à solução da ftalocianina de cobre (CuTSPc) usadas para a formação dos filmes LbL. Na figura 16, é amostrada uma comparação das bandas correspondentes a sal de ouro (HAuCl_4) em 290 nm e a banda das nanopartículas de ouro em 521 nm (figura 14). A ausência de bandas em 290 nm no espectro UV-Vis das nanopartículas indica que a redução da sal de ouro foi total. Segundo Luiza A. Mercante et. al. a banda em 521 nm corresponde a nanopartículas esféricas com diâmetro de 11 nm aproximadamente (MERCANTE et al., 2015). A solução das nanopartículas foi usada por até três meses para a formação dos filmes.

Figura 16: Espectros UV-Vis para a solução de sal de ouro (HAuCl_4) e para a solução das nanopartículas de ouro estabilizadas com PAH (AuNPs-PAH).



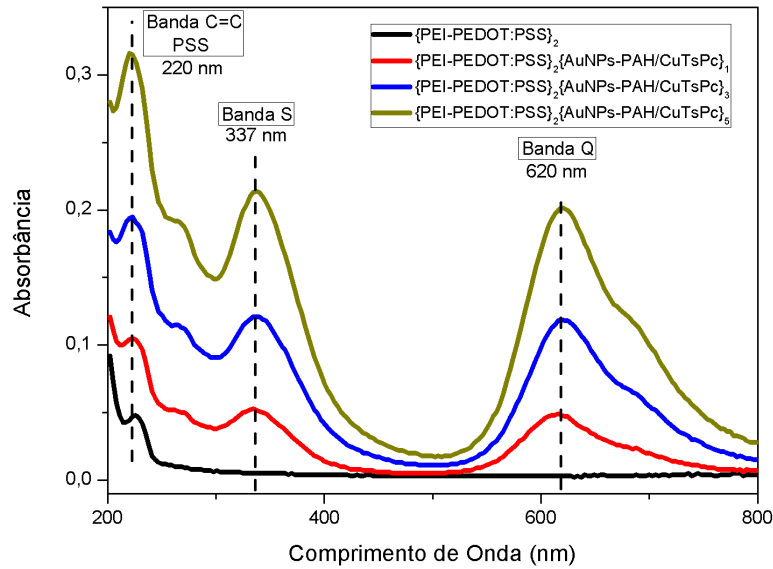
Por outro lado, o espectro UV-vis correspondente à solução das ftalocianinas de cobre é amostrado na figura 17. Assim, é possível identificar duas bandas em 337 nm e 630 nm, respectivamente. A banda em 337 nm está relacionada à banda S, que caracteriza a forma monomérica da CuTsPc e corresponde à transição $\pi - \pi^*$ do anel monocíclico das moléculas de ftalocianina. A banda em 630 nm caracteriza à banda Q, atribuída a orbitais HOMO-LUMO em transições eletrônicas entre o metal central e ligações axiais na estrutura da ftalocianina (DE LIMA et al., 2020).

Figura 17: Espectros UV-vis para a solução de ftalocianina de cobre (CuTsPc) com pH=3, ajustado usando HCl 0,1M.



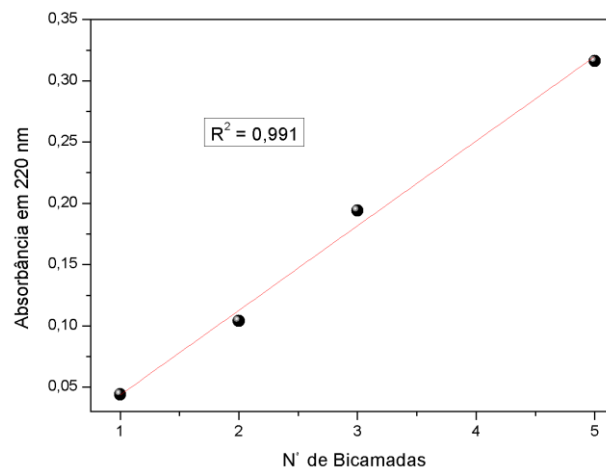
Com a finalidade de monitorar o crescimento do filme, na figura 18 é apresentado o espectro de absorção referente filme $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$. O espectro preto corresponde as duas bicamadas do colchão de PEI e PEDOT:PSS. A banda em 220 nm correspondente ao polieletrólito PSS, atribuída à transição eletrônica $\pi - \pi^*$ dos anéis benzênicos na estrutura química do PSS (DE LIMA et al., 2020). Por outro lado, é possível identificar duas bandas em 337 nm e 630 nm, respectivamente, correspondentes à ftalocianina de cobre. Como foi sinalado anteriormente a banda em 337 nm está relacionada à banda S. No entanto a banda 644 nm está associada à banda Q, ela experimenta um deslocamento em relação à solução de CuTsPc, muito provavelmente à interação entre os materiais utilizados na formação do filme.

Figura 18: Espectros de absorção do filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2 \{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$ depositado em substrato quartzo



Na figura 19, é mostrado o gráfico absorbância medida em 220 nm em espectroscopia UV-Vis em função do número de bicamadas. O aumento linear da absorbância em função do número de bicamadas indica que a mesma quantidade de material é adsorvida em cada camada (MAXIMINO et al., 2019). Segundo Alencar et. al. a interacção electrostática entre o grupo NH^{3+} do PAH e os grupos SO^{3-} da ftalocianina é responsável do crescimento do filme (ALENCAR et al., 2009).

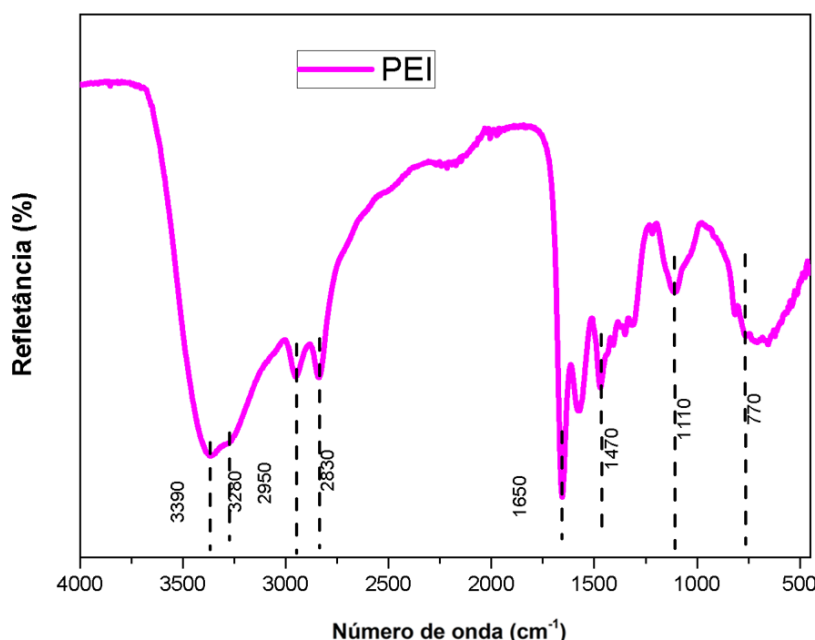
Figura 19: Crescimento em função do número de bicamadas para o filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2 \{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$ em comprimento de onda equivalente a 220 nm



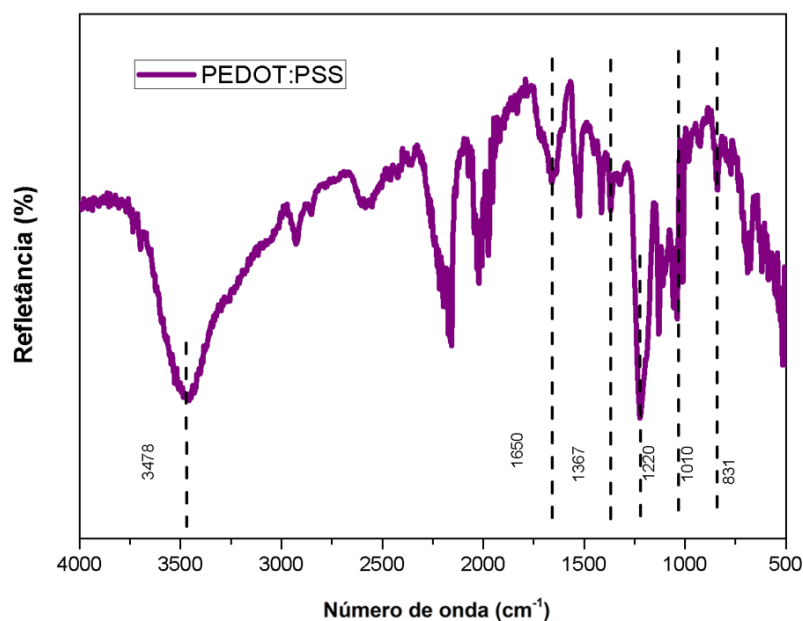
4.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com a finalidade de avaliar a interação dos materiais usados para a formação do filme LbL pela técnica FTIR, foram identificadas as bandas características dos filmes *cast* dos materiais usados. Na figura 20 é mostrado o espectro FTIR do polieletrólito PEI (filme *cast*). É possível observar duas bandas em 3390 cm^{-1} e 3280 cm^{-1} devida ao estiramento simétrico e assimétrico do N-H, as bandas na região de $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas a vibrações de alongamento de C-H. A banda em 1470 cm^{-1} atribuída à flaixão de C-H, (DE LUCENA et al., 2018). As bandas em 1650 cm^{-1} e 770 cm^{-1} estão associados à vibração de deformação e vibração de balanço das aminas PEI (HUANG et al., 2014).

Figura 20: Espectro FTIR do filme *cast* do polieletrólito PEI

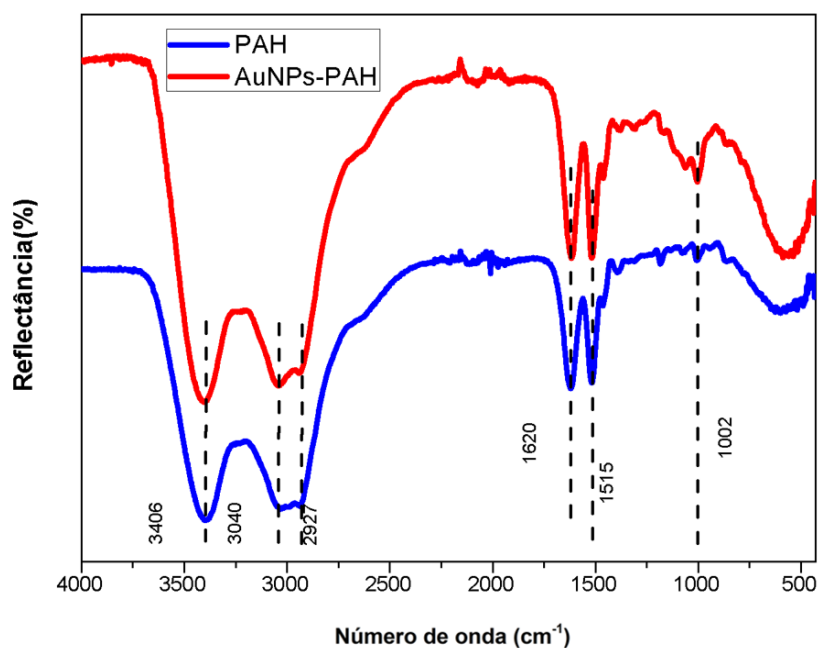


O filme *cast* do polieletrólito PEDOT:PSS também foi estudado em FTIR (figura 21), banda em 3478 cm^{-1} associada com grupos O-H. A banda em 1650 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação do C=C de ambos PEDOT e grupo lateral fenil de PSS. A banda em 1010 cm^{-1} pode ser devida à deformação grupo sulfato de PSS (XIONG; ZHANG; LU, 2013). A banda em 1367 cm^{-1} é atribuída à deformação C-C do PEDOT e a banda em 1131 cm^{-1} deformação do SO_3H do PSS (KHASIM et al., 2020). A banda em 1220 cm^{-1} pode ser devido ao alongamento do grupo etilenodioxo do PEDOT (SELVAGANESH et al., 2007). A banda em 831 cm^{-1} relacionada com a deformação do C-H (YUE et al., 2012).

Figura 21: Espectro FTIR do filme *cast* do polieletrólito PEDOT:PSS

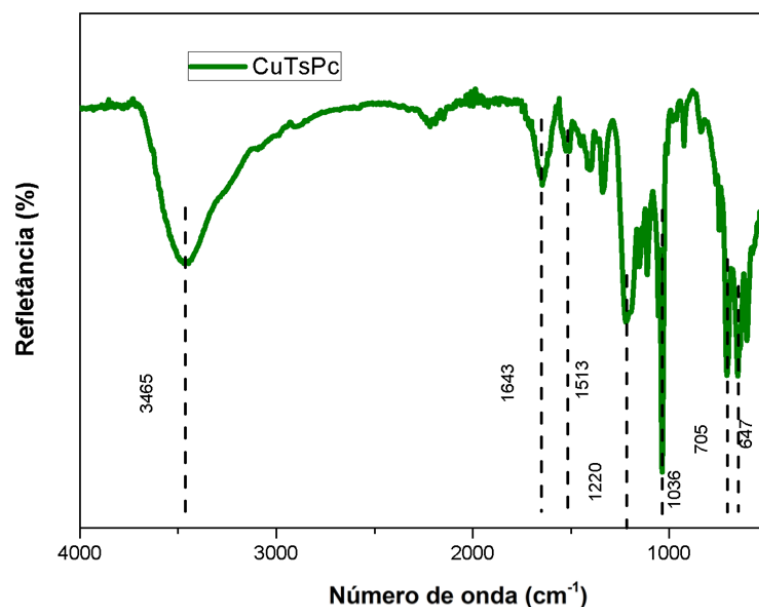
A figura 22 mostra uma comparação entre o filme *cast* do PAH e o filme *cast* das nanopartículas de ouro (AuNPs-PAH). Nos dois espectros é possível observar a presença das bandas de PAH, uma vez que o PAH foi usado como estabilizante no processo de síntese das nanopartículas de ouro. Assim, a banda característica em 3440 está relacionada à estiramento do grupo NH^{+3} . A banda em 2940 cm^{-1} e em 3040 cm^{-1} é atribuída à deformação axial do C-H, e as bandas 1620 cm^{-1} e 1515 cm^{-1} são devidas à deformação do N-H e deformação axial do C-N, respectivamente (MERCANTE et al., 2015). A banda em 1002 cm^{-1} pode ser devido à deformação angular do C-H.

Figura 22: Comparação do Espectro FTIR do filme *cast* do polieletrólito PAH e o filme *cast* das nanopartículas de ouro (AuNPs)



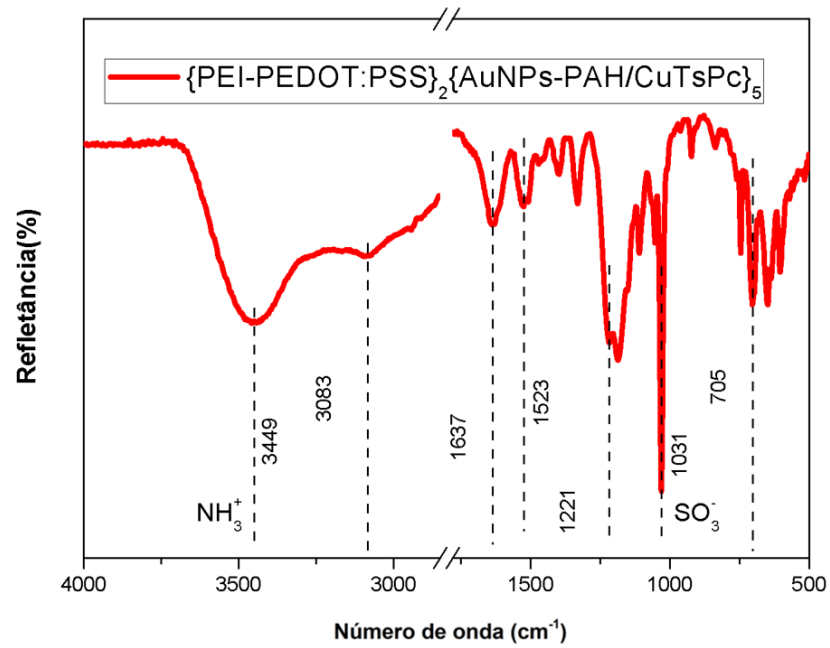
No que se refere à ftalocianina de cobre (figura 23) a banda 1036 cm⁻¹ é devida ao alongamento simétrico do SO³⁻, a banda em 1643 cm⁻¹ é atribuída ao alongamento axial do anel aromático C=C. A banda em 1513 cm⁻¹ é devida à deformação axial do C-N (MERCANTE et al., 2015). Na região de 600 cm⁻¹ até 900 cm⁻¹ são devidas a dobra fora do plano da ligação C-H (DE LUCENA et al., 2018). A banda em 1220 cm⁻¹ pode ser atribuída à deformação simétrica do S=O (ALENCAR et al., 2009). A banda em 3465 cm⁻¹ associada com grupos O-H.

Figura 23: Espectro FTIR do filme *cast* do polieletrólito ftalocianina de cobre (CuTsPc)



Na figura 24, é ilustrado o espectro FTIR do filme $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$. Como foi sinalado anteriormente os espectros FTIR dos filmes *cast* da AuNPs-PAH e CuTsPc (figuras 22 e 23) sirveram como referencia para identificar as bandas no espectro FTIR do filme. Assim, na figura 24 é possível observar duas bandas principais correspondentes ao grupo NH^{3+} (3449 cm^{-1}) e ao grupo SO_3^- (1031 cm^{-1}) as quais sugerem a interação entre o polieletrólito PAH e as ftalocianinas de cobre (MERCANTE et al., 2015). Além destas bandas também é possível identificar bandas em 3083 cm^{-1} , 1637 cm^{-1} e em 1523 cm^{-1} correspondentes ao grupo N-H. Por outro lado, as bandas em 1221 cm^{-1} e em 705 cm^{-1} , estão associadas a SO_3^- . Estas bandas dam ocnta da interação entre os grupos NH^{+3} e so grupos SO_3^- .

Figura 24: Espectro FTIR do filme com duas bicamadas de PEI/PEDOT:PSS e cinco bicamadas de AuNPs-PAH/CuTsPc.



Na tabela 1 é possível observar um resumo da atribuição das bandas vibracionais em espectroscopia FTIR atribuída aos filmes *cast* dos materiais usados para o desenvolvimento do filme.

Tabela 1. Asignação das bandas de absorção nos espectros de FTIR

Material	Comprimento de onda (cm⁻¹)	Banda de absorção
PEI	3280	Estiramento N-H
	1650-770	Deformação das aminas
	1470	Flexão de C-H
	2800-2900	Alongamento C-H
PEDOT:PSS	3478	Estiramento dos Grupos O-H
	1650	deformação do C=C
	1367	deformação C-C
	1131	Deformação SO ₃ H do PSS
	1010	deformação grupo sulfato de PSS
	1220	alongamento do grupo etilenodioxo do PEDOT
	831	Deformação C-H
CuTsPc	3465	Estiramento dos Grupos O-H
	1036	Alongamento simétrico do SO ³⁻
	1643	Alongamento axial do anel aromático C=C
	1220	Deformação simétrica do S=O
	600 – 900	dobra fora do plano da ligação C-H
AuNPs-PAH	3340	Estiramento do grupo NH ⁺³
	2940 e 3040	Deformação axial do C-H
	1620	Deformação do N-H
	1515	Estiramento axial do C-N
	1002	Deformação angular do C-H

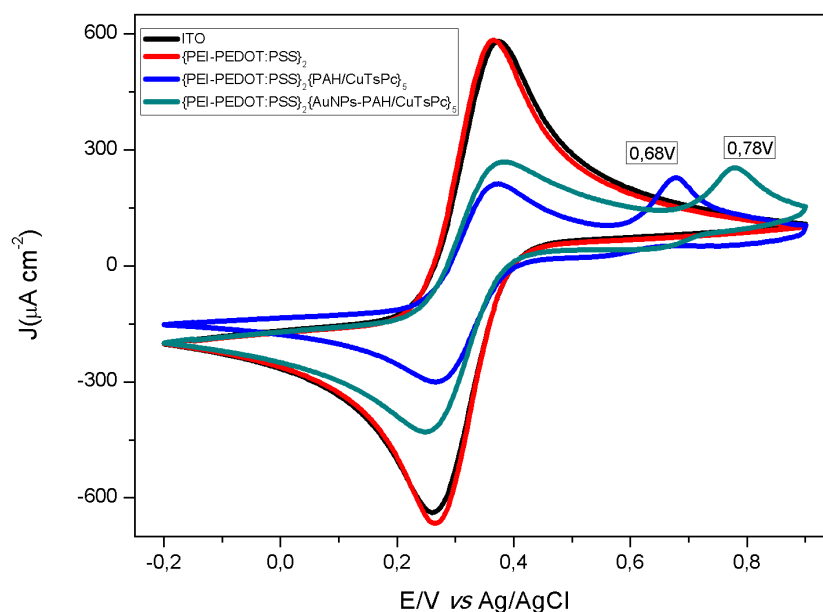
4.1.3. Voltametria Cíclica

4.1.3.1 Avaliação Eletroquímica das Unidades Sensoriais

A técnica voltametria cíclica é amplamente utilizada para caracterizações eletroquímicas de filmes nanoestruturados. Assim, com a finalidade de fazer uma avaliação da resposta eletroquímica entre as unidades sensoriais foi realizado um estudo em voltametria cíclica em presença de 5 mmol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl . Para isso foi realizada uma voltametria cíclica na faixa de potencial de $-0,2$ a $0,9 \text{ V}$ e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Na figura 25 mostra os voltamogramas cíclicos do eletrodo ITO sem modificação química (voltamograma preto), o filme com duas bicamadas de PEI e PEDOT:PSS (voltamograma vermelho), filme com duas bicamadas de PEI e PEDOT:PSS e cinco bicamadas de PAH e CuTsPc (voltamograma azul) e o filme com duas bicamadas de PEI e PEDOT:PSS e cinco bicamadas de AUnPs-PAH e CuTsPc (voltamograma verde). Observa-se que o voltamograma cíclico do eletrodo ITO apresenta uma melhor resposta eletroquímica que os voltamogramas cíclicos dos filmes com ftalocianinas de cobre (voltamogramas azul e verde, respectivamente). Segundo Silva et. al. uma interação entre o PAH usado para estabilizar nanopartículas de ouro com o $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, pode inibir as propriedades condutoras das nanopartículas tendo como consequência uma diminuição na corrente de detecção (SILVA et al., 2019). Por outro lado, os voltamogramas cíclicos dos filmes com ftalocianinas de cobre apresentam um pico de oxidação de $0,68 \text{ V}$ para o filme sem nanopartículas e um pico em $0,78 \text{ V}$ do filme com nanopartículas de ouro. Esse pico redox é característico da ftalocianina de cobre para a transição de $[\text{CuTsPc}^{2-}] \rightarrow [\text{CuTsPc}^{-}]^{+1}$ (SAKA et al., 2016).

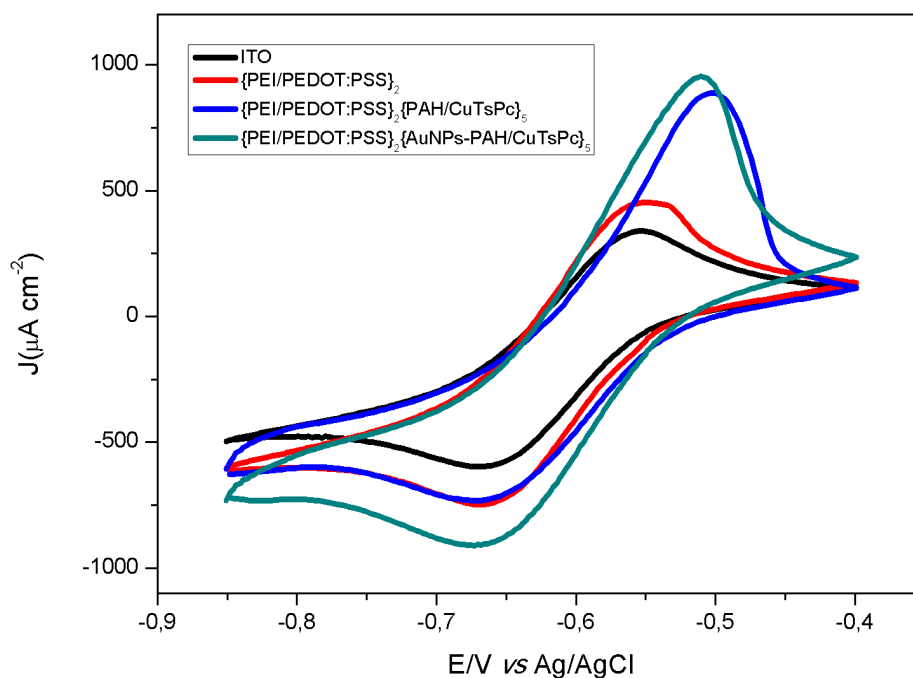
Figura 25: Voltametrias cíclicas do ITO sem modificação química e o ITO modificado com as diferentes arquiteturas na presença de 5 mmol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl.



Sendo sientes da consequência que traz a interação do PAH com o $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ no filme fabricado com nanopartículas de ouro e querendo fazer uma caracterização do filme sem interferências, procuramos outro tipo sonda redox este estudo. Guimarães et. al. demonstraram que o Paraquat, apresenta dois pares de picos redox bem definidos em $-0,66 \text{ V}$ e $-1,0 \text{ V}$. Além disso, realizaram um estudo da influência do eletrólito suporte para sua detecção, constatando que o KCl apresenta melhores resultados (GUIMARÃES S, REIS W, 2015). Tendo em conta esses resultados, os estudos de voltametria cíclica foram realizados na presença de 5 mmol L^{-1} do Paraquat e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl, na faixa de potencial de $-0,85 \text{ V}$ a $-0,85 \text{ V}$ e a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Assim foi realizada uma comparação da resposta eletroquímica entre as unidades sensoriais em uma solução 5 mmol L^{-1} de Paraquat e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl (figura 26). Observa-se que a densidade de corrente do eletrodo ITO sem modificação química (voltamograma preto) é menor do que os eletrodos modificados. Por outro lado, os filmes com ftalocianina de cobre (voltamogramas verde e azul, respectivamente) apresentam uma densidade de corrente maior que os outros filmes. No entanto, o filme com nanopartículas de ouro (voltamograma verde) tem uma densidade de corrente maior que os demais, apresentando melhor resposta eletroquímica, muito provavelmente devido à presença das nanopartículas de ouro.

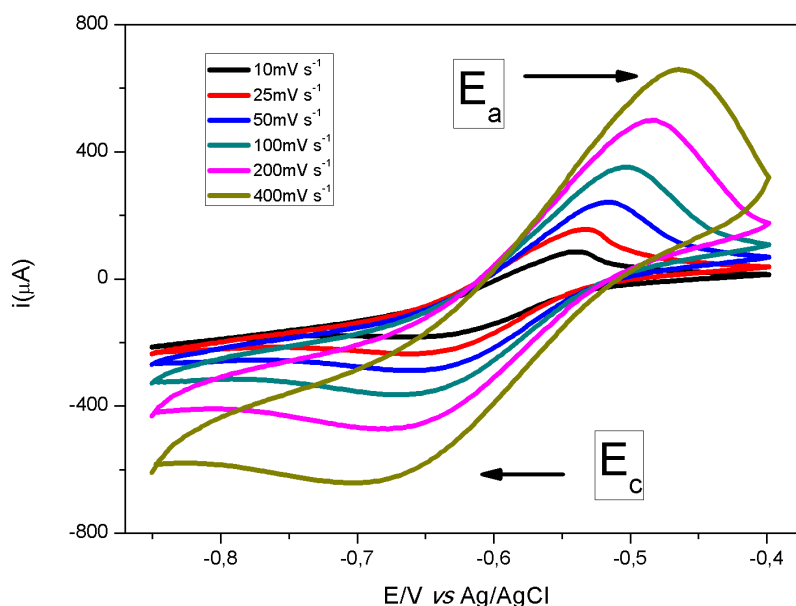
Figura 26: Voltametrias cíclicas do ITO sem modificação química e o ITO modificado com as diferentes arquiteturas na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Paraquat com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl.



4.1.3.2. Determinação do mecanismo redox do filme $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$ com a solução de Paraquat.

A segunda parte do estudo utilizando a técnica voltametria cíclica consistiu em determinar o mecanismo redox do filme com a solução de Paraquat. Na figura 27 são mostrados os voltamogramas cíclicos do ITO modificado com a arquitetura $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$, com velocidades de varredura de 10 a 400 $mV s^{-1}$, em uma solução de Paraquat ($5 mmol L^{-1}$). Em uma primeira aproximação, é possível observar um deslocamento do pico anódico (E_a na figura 27) para potenciais mais positivos e um deslocamento do pico catódico (E_c na figura 27) para potenciais mais negativos. Segundo discutido anteriormente (item 3.5.3), esse comportamento é característico de processos quase-reversíveis.

Figura 27: Voltamogramas Cíclicos do filme $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$ mudando a velocidade de varredura na presença de $5,0 mmol L^{-1}$ Paraquat com $0,1 mol L^{-1}$ de KCl.



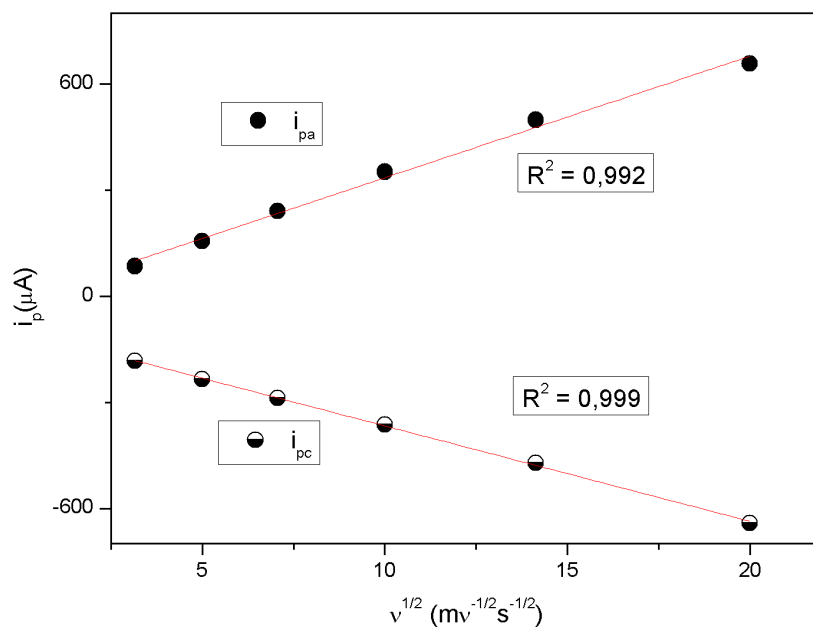
No entanto, com a finalidade de fazer uma análise mais exhaustiva do mecanismo redox do eletrodo com a solução de Paraquat, é necessário examinar os critérios de diagnóstico de reversibilidade assinalados no item 3.5.3. Para isso, foram determinados os parâmetros eletroquímicos potencial de pico anódico (E_a), potencial de pico catódico (E_c), diferença entre o potencial de pico anódico e catódico (ΔE), corrente pico catódico (i_{pc}) e corrente de pico anódico (i_{pa}), listados na tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos usadas para avaliar os critérios de diagnóstico do processo do filme $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$, calculados para o par de picos presentes no voltamogramas cíclicos em solução de Paraquat 5 mmol L^{-1} .

$V \text{ mVs}^{-1}$	$E_{pa} \text{ (V)}$	$E_{pc} \text{ (V)}$	$\Delta E \text{ (V)}$	$i_{pa} \text{ (}\mu\text{A)}$	$i_{pc} \text{ (}\mu\text{A)}$
10	-0,540 ± 0,001	-0,656 ± 0,001	0,116 ± 0,010	84,74 ± 22,87	-182,95 ± 6,39
25	-0,534 ± 0,001	-0,663 ± 0,007	0,130 ± 0,006	156,20 ± 17,50	-235,02 ± 6,86
50	-0,519 ± 0,005	-0,665 ± 0,008	0,146 ± 0,003	240,99 ± 5,17	-288,21 ± 7,04
100	-0,506 ± 0,004	-0,674 ± 0,006	0,168 ± 0,001	352,13 ± 14,31	-363,51 ± 3,04
200	-0,489 ± 0,006	-0,6835 ± 0,006	0,195 ± 0,001	498,60 ± 44,10	-471,53 ± 5,57
400	-0,466 ± 0,008	-0,7055 ± 0,009	0,240 ± 0,001	657,96 ± 96,24	-641,94 ± 34,3

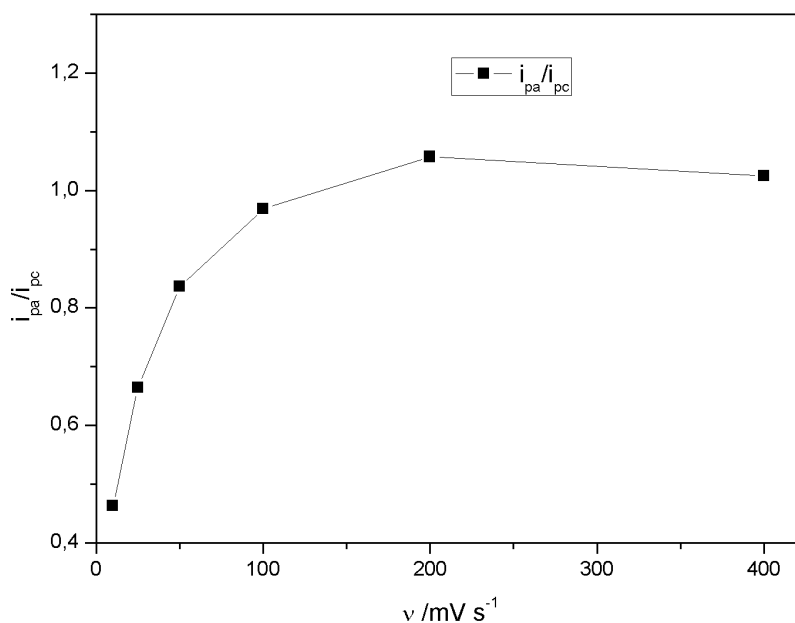
Na figura 28 é representada a relação entre das correntes de pico anódicas (i_{pa}) e correntes de pico catódica (i_{pc}) do filme $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$ com a raiz quadrada da velocidade de varredura. É possível observar um comportamento linear da corrente i_p com $v^{1/2}$. Esse comportamento segundo os critérios de reversibilidade é próprio de um sistema reversível. Além disso, a proporcionalidade entre i_p e $v^{1/2}$, nos sugere que o transporte de massa desde o seio do analito até a superfície do eletrodo é por difusão. No entanto, a avaliação de um critério não é suficiente para determinar se o sistema é reversível.

Figura 28: Dependência linear das correntes de pico anódicas (i_{pa}) e correntes de pico catódica (i_{pc}) dos voltamogramas do filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$ em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).



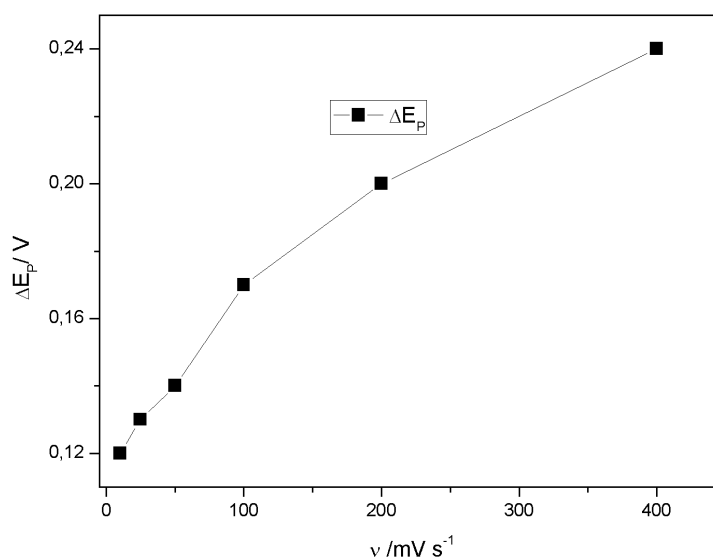
Assim, para a avaliação do segundo critério de reversibilidade onde $i_{pa}/i_{pc} = 1$, na figura 29 é apresentada a relação entre i_{pa}/i_{pc} com a velocidade de varredura. É possível observar que a razão i_{pa}/i_{pc} aumenta na medida que a velocidade de varredura aumenta. Portanto, podemos concluir que o sistema não cumpre com esse critério.

Figura 29: Curva da razão i_{pa}/i_{pc} em função da velocidade de varredura (v) para os picos anódicos e catódicos do filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$.



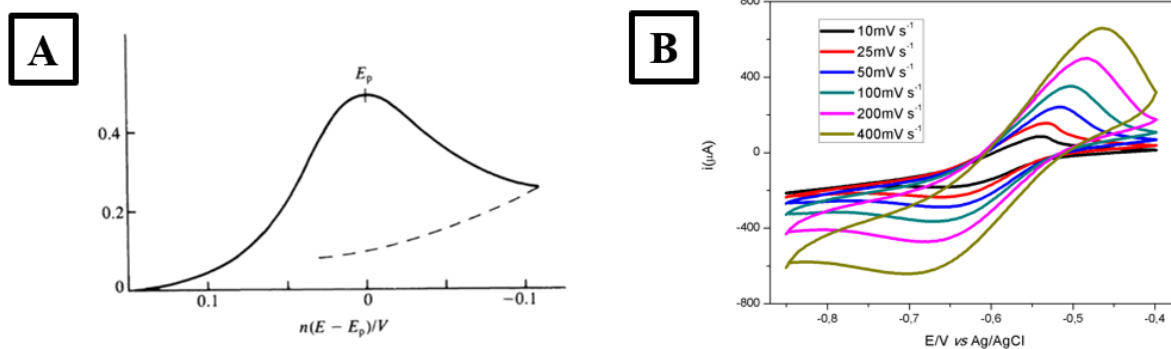
Por outro lado, na figura 30 é observado o comportamento da diferença entre os potenciais catódico e anódico (ΔE_p) com a taxa de varredura de potencial v . De acordo com o critério de reversibilidade, ΔE_p deve ter um comportamento constante com a velocidade de varredura, o sistema tampouco cumpre com esse critério. A análise das figuras 28 a 30, permite concluir que o mecanismo redox do eletrodo com a solução de Paraquat não é reversível. Por tanto, devemos comprovar se o sistema é irreversível.

Figura 30: Curva ΔE_p em função de v para o par de picos redox do filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$ em uma solução de Paraquat 5 mmol L^{-1} .



Para avaliar se o sistema é irreversível, podemos fazer uma comparação entre os voltamogramas cíclicos do filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$ apresentados na figura 27 com o voltamograma cíclico reportado na literatura para um processo irreversível (figura 13B. Item 3.5.3), estes são comparados na figura 31. O voltamograma reportado na literatura (figura 31A) é caracterizado por apresentar um pico de oxidação só, ao comparar este com o voltamograma obtido (figura 32B) podemos concluir que o mecanismo redox do filme com a solução de Paraquat não é irreversível.

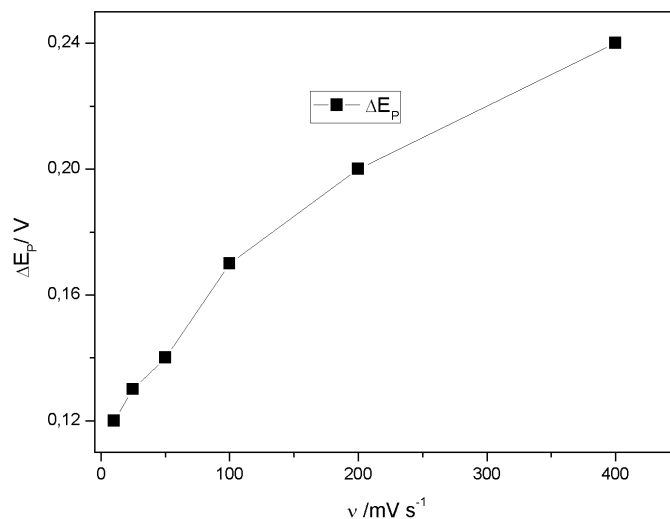
Figura 31: A) Voltamograma cíclico de um processo irreversível (BRETT, 1999). B) voltamograma cíclico do filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$ mudando a velocidade de varredura na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ Paraquat com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl.



Fonte: Adaptado de (BRETT, 1999)

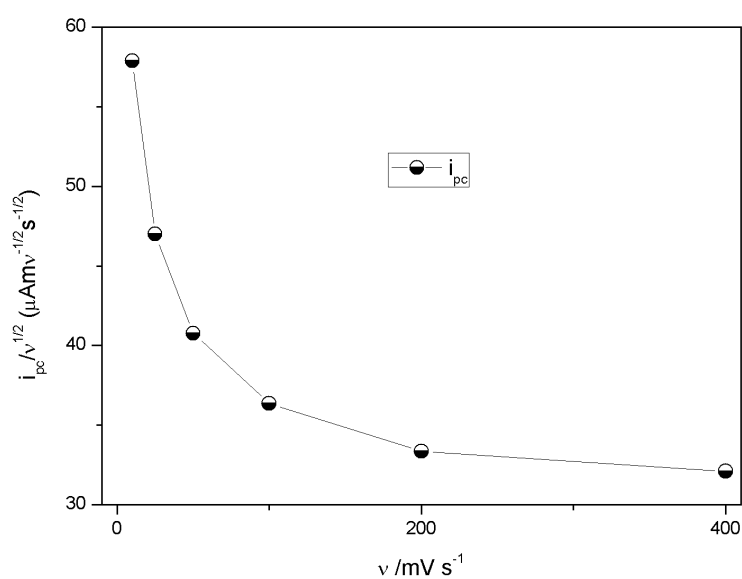
Com a finalidade de examinar se o sistema cumpre com os critérios para um sistema quase-reversível, analisaremos a diferença entre os potenciais catódico e anódico (ΔE_p) com o aumento da velocidade de varredura e a razão corrente de pico/raiz quadrada da velocidade de varredura ($i_{pc}/v^{1/2}$) em função da velocidade de varredura (v). Na figura 32, representa-se ΔE_p a diferença entre os potenciais catódico e anódico em função da velocidade de varredura (v). É possível observar um aumento de ΔE_p . Esse comportamento é típico de um processo quase-reversível o qual concorda com o a análises qualitativo feito anteriormente na figura 27.

Figura 32: Curva ΔE_p em função de v para o par de picos redox do filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$ em uma solução de Paraquat 5 mmol L^{-1} .



Em acordo com a literatura para processos quase-reversível a relação $i_p/v^{1/2}$ é independente de v (NICHOLSON, 1964). Na figura 33, mostra uma diminuição da relação $i_{pc}/v^{1/2}$ com o aumento da velocidade de varredura, isso é uma característica de um processo quase-reversível.

Figura 33: Curvas da razão $i_{pc}/v^{1/2}$ em função da velocidade de varredura v



Assim, uma análise das figura 32 e 33, nos permite concluir que o mecanimso redox do filme com a solução de Paraquat é quase-reversível. Por outro lado, em acordo com a figura 28, o transporte de massa é por difussão. Assim, podemos concluir que o mecanimso redox do filme com a solução de Paraquat é quase-reversível e que o transporte de massa do seio da solução de Paraquat até a superfície do eletrodo ocorre por difusão.

4.1.3.3. Calculo da área eletroativa do filme {PEI/PEDOT:PSS}₂{AuNPs-PAH/CuTsPc}₅

A terceira parte do estudo do comportamento eletroquímico do filme {PEI/PEDOT:PSS}₂{AuNPs-PAH/CuTsPc}₅ utilizando a técnica voltametria cíclica, vem dada pelo cálculo da sua área eletroativa (A_e). Porém, conforme indicado ao final do item 3.5.3, na literatura consultada, há uma diferença significativa em relação ao valor do coeficiente de difusão do Paraquat (PARKASH, 1974; TSAI; LAI; HSIEN, 2004). Levando este fato em consideração, decidimos calcular o coeficiente de difusão para posteriormente calcular a área eletroativa.

Para calcular o coeficiente de difusão do Paraquat, fizemos varios voltamogramas cíclicos do eletrodo ITO sem modificação com velocidades de varredura de 10 a 400 mV s⁻¹, na solução de 5 mmol L⁻¹ de Paraquat e 0,1 mol L⁻¹ KCl (figura 34). Os valores de corrente de pico anódica (i_{pa}) e corrente catódica (i_{pc}) destes voltamogramas permitiu fazer uma grafica de corrente de pico (i_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), esta é mostrada na figura 35. Devido ao fato que existe uma dependência linear entre estas quantidades utilizamos a equação de Randless-Sevik , para calcular o coeficiente de difusão.

Assim, a equação de Randless-Sevik vem dada por

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (8)$$

Com o valor de $n=1$ (GUIMARÃES S, REIS W, 2015), $A= 0,60 \text{ cm}^2$ (área geométrica do eletrodo ITO), $C = 5 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^3$ (concentração do Paraquat). Assim, a equação da reta para a corrente de pico anódica (i_{pa}) da figura 35 é

$$i_{pa} (\mu A) = (9,09 \times 10^{-5} \pm 1,50 \times 10^{-5}) + (3,28 \times 10^{-5} \pm 0,24 \times 10^{-5}) v^{1/2} (V s^{-1})^{1/2} \quad (9)$$

Portanto, o valor do coeficiente de difusão do Paraquat é

$$D = (14,77 \times 10^{-10} \pm 1,12 \times 10^{-10}) \text{ cm s}^{-1} \quad (10)$$

Figura 34: Voltamograma Cíclico do eletrodo ITO sem modificação mudando a velocidade de varredura na presença de 5,0 mmol L⁻¹ Paraquat com 0,1 mol L⁻¹ de KCl.

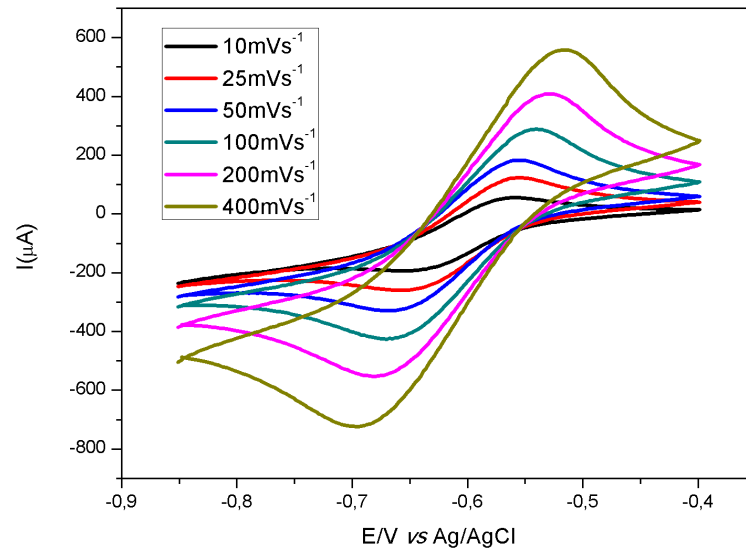
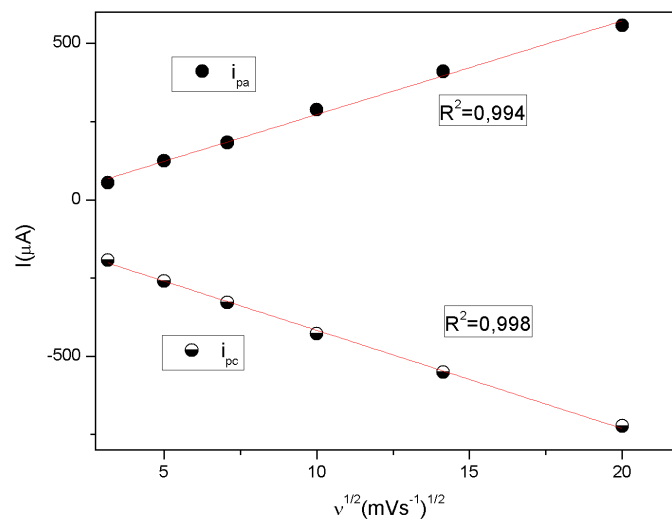
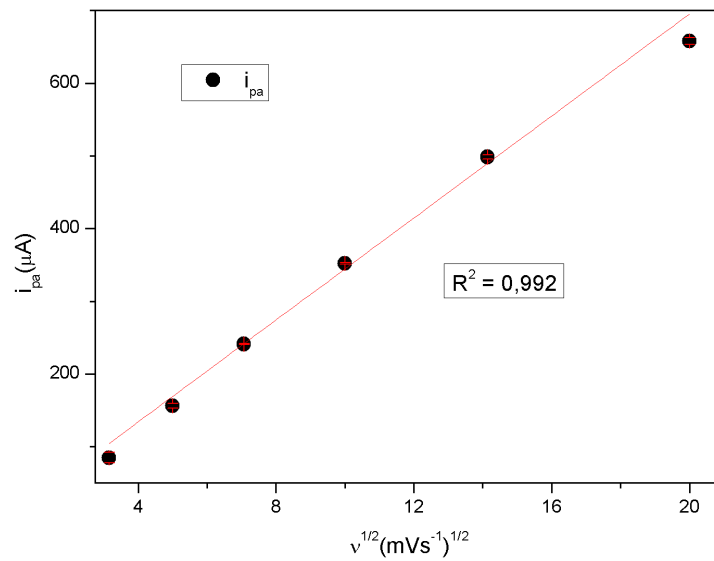


Figura 35: Dependência linear das correntes de pico anódicas (i_{pa}) e correntes de pico catódica (i_{pc}) dos voltamogramas do eletrodo ITO sem modificação em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$)



Tendo em conta este resultado, calculamos a área eletroativa do filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$. Para isso utilizamos a inclinação da reta do gráfico da figura 36, que é a relação entre a corrente de pico anódico (i_{pa}) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) do filme.

Figura 36: Dependência linear das correntes de pico anódicas (i_{pa}) dos voltamogramas do filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$ em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$)



A equação da reta para a gráfica da figura 37 é

$$i_{pa} (\mu\text{A}) = (-6,15 \times 10^{-6} \pm 2,17 \times 10^{-6}) + (3,51 \times 10^{-5} \pm 0,03 \times 10^{-5}) v^{1/2} (\text{V s}^{-1})^{1/2} \quad (11)$$

Portanto, o valor da área eletroativa (A_e) do eletrodo $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$ vem dado por

$$A_e = (0,68 \pm 0,26) \text{cm}^{-2} \quad (12)$$

A área geométrica (A_g) do filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$ é

$$A_g = (0,58 \pm 0,1) \text{cm}^{-2} \quad (13)$$

Como é possível observar a área eletroativa do filme é maior que sua área geométrica. Isso está em acordo com a teoria onde área eletroativa de um material nanoestruturado tem que ser maior que sua área geométrica.

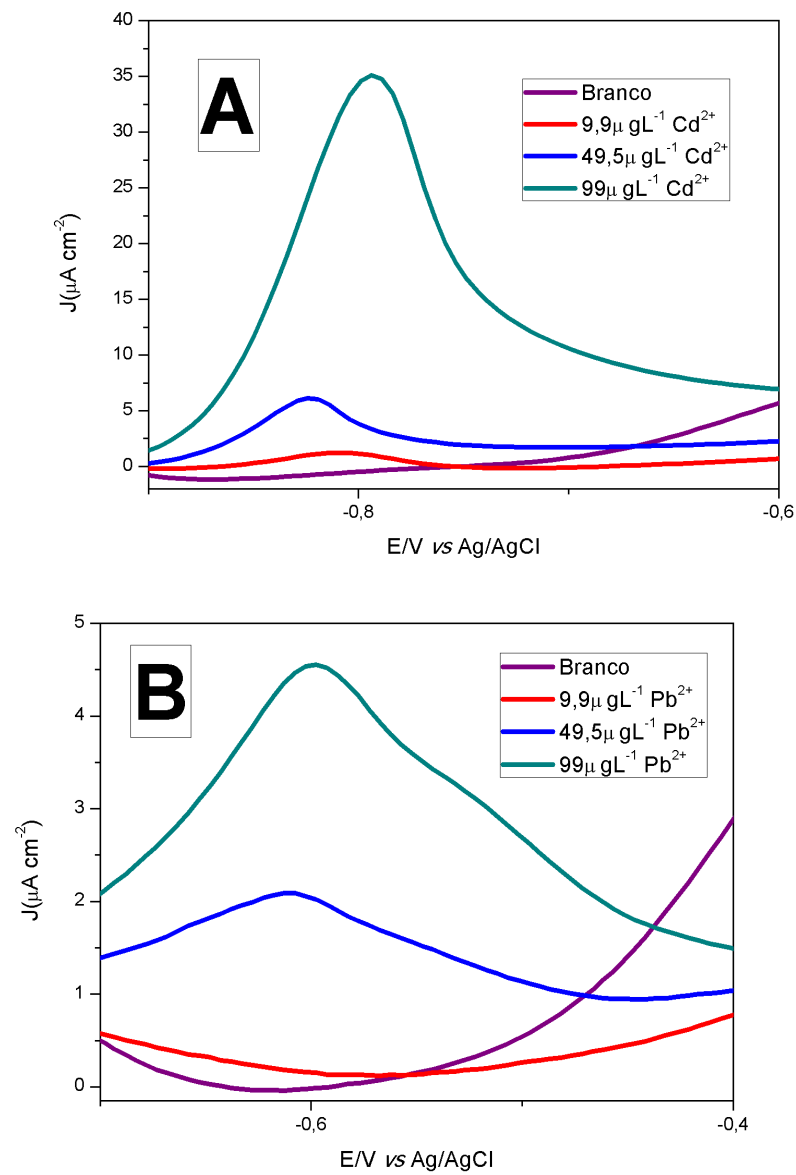
4.2. DETECÇÃO POR VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA

A técnica de voltametria de onda quadrada por redissolução anódica é usada para a detecção de metais potencialmente tóxicos devido ao processo de pré-concitração que permite atingir limites de detecção baixos. O filme {PEI/PEDOT:PSS}₂{AuNPs-PAH/CuTsPc}₅ foi avaliado na presença de cádmio (Cd²⁺) e depois na presença de chumbo (Pb²⁺) em 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄. Essas medições foram realizadas a fim de observar o potencial de redução do metal e otimizar os parâmetros de detecção como potencial de deposição e tempo de deposição, para depois fazer a detecção simultânea dos íons metálicos.

Após a medida do branco, foram realizadas 10 medidas de voltametria de onda quadrada, adicionando 10µL solução estoque de Cd²⁺ ou Pb²⁺ na faixa de concentração do analito na cela de 9,9 µg L⁻¹ até 99 µg L⁻¹. Para a detecção, o potencial de deposição foi de -1 V, amplitude de 50 mV, tempo de deposição de 250s para o Cd²⁺ e para o Pb²⁺, a frequência foi de 15Hz para Cd²⁺ e de 30 Hz para Pb²⁺. As medidas foram feitas na faixa de -1 V a -0.3 V.

Com a finalidade de comprovar que não existem interferências na faixa de potencial estudada, nas figuras 37A e figura 37B são realizadas as comparações entre a medida de branco para a detecção de Cádmio e para detecção de Chumbo com duas concentrações destes metais. É possível observar que não existe pico de interferência na faixa de potencial estudada. No entanto, o voltamograma do branco foi subtraído de cada medida.

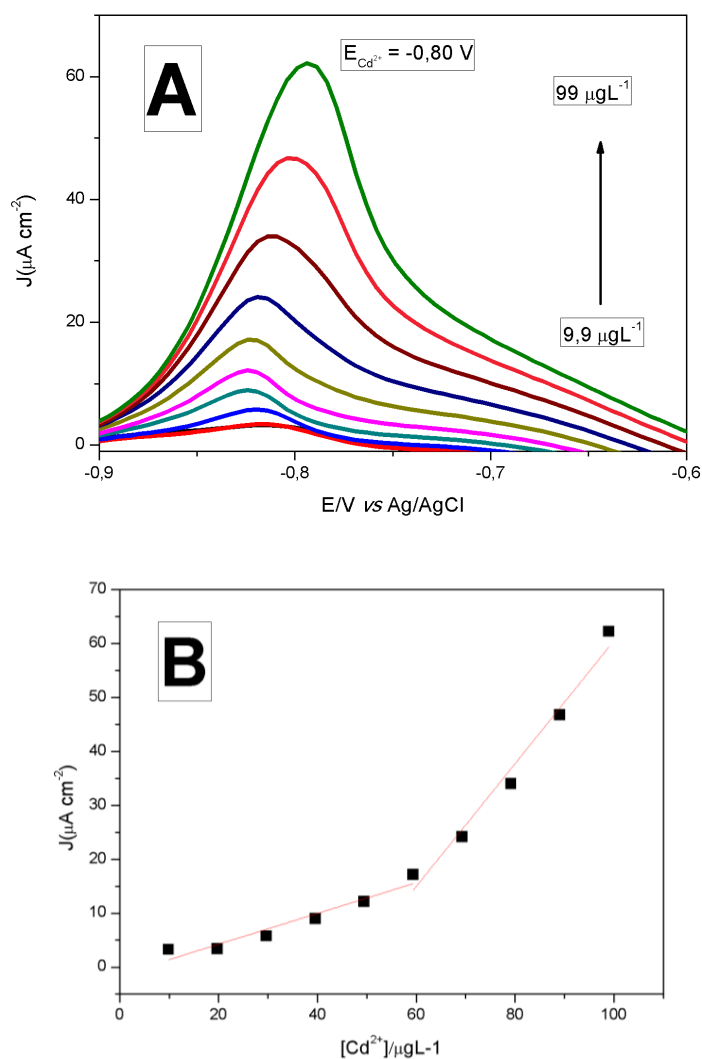
Figura 37: (A) Comparação do Branco da medida com diferentes concentrações de Cd^{2+} (B) Comparação do Branco da medida com diferentes concentrações de Pb^{2+}



4.2.1. Detecção de Cd^{2+} e Detecção de Pb^{2+}

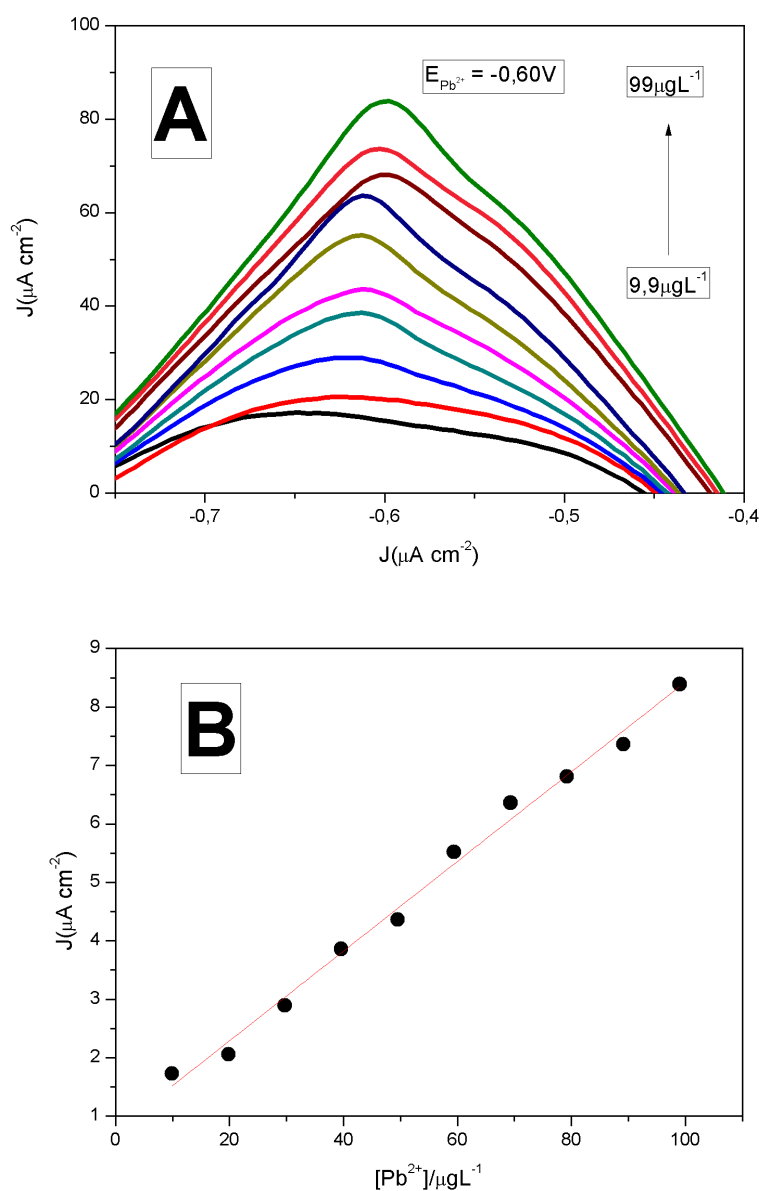
Depois de subtrair o branco das medidas para cada concentração do analito, na Figura 38A observa-se a detecção de Cd^{2+} . Um aumento da densidade de corrente com o aumento da concentração de analito indica a absorção do íon metálico na superfície do eletrodo. O pico do Cd^{2+} foi observado em $-0,80$ V aproximadamente, o qual é muito próximo aos reportados na literatura (ZHU et al., 2014) (FOMO; NWAJI; NYOKONG, 2018). No entanto, o aumento da densidade de corrente não é linear (figura 38B) e apresenta duas etapas de crescimento linear. A primeira com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,920 e o segundo com um coeficiente de correlação de 0,971.

Figura 38: (A) Voltamogramas de onda quadrada do filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$ em concentrações de $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ até $99 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} em solução eletrolítica de Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} . (B) curva analítica da detecção.



A detecção de Pb^{2+} é mostrada na figura 39A. O pico de redução é observado em $-0,60\text{V}$, próximo ao reportado na literatura (ZHU et al., 2014) (FOMO; NWAJI; NYOKONG, 2018). Existe um aumento da densidade de corrente em função da concentração de analito o qual indica uma resposta ótima do sensor para a detecção de chumbo nesta faixa de concentração. Por outro lado, na figura 39B, é observada curva analítica para esta detecção, onde se mostra uma linearidade em toda a faixa de concentração estudada.

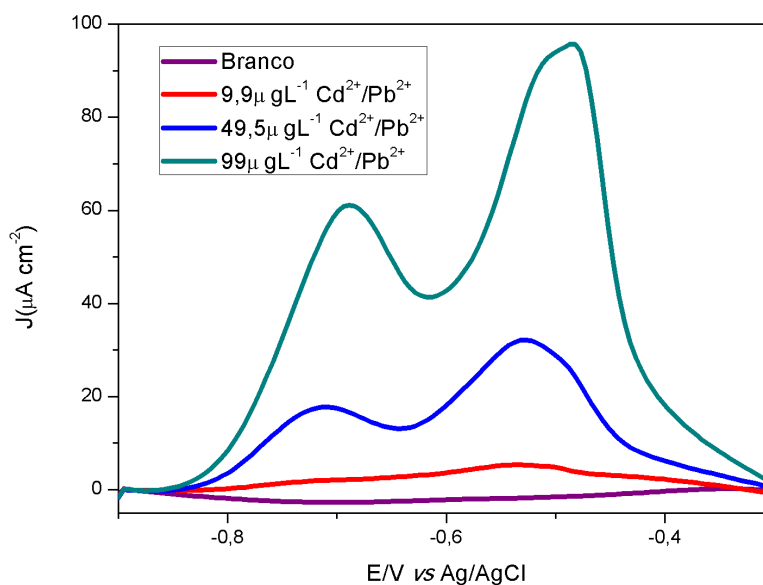
Figura 39: (A) Voltamogramas de onda quadrada do filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2\{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$ em concentrações de $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ até $99 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} em solução eletrolítica de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (B) curva analítica da detecção



4.2.2. Detecção Simultânea de Cd^{2+} e Pb^{2+}

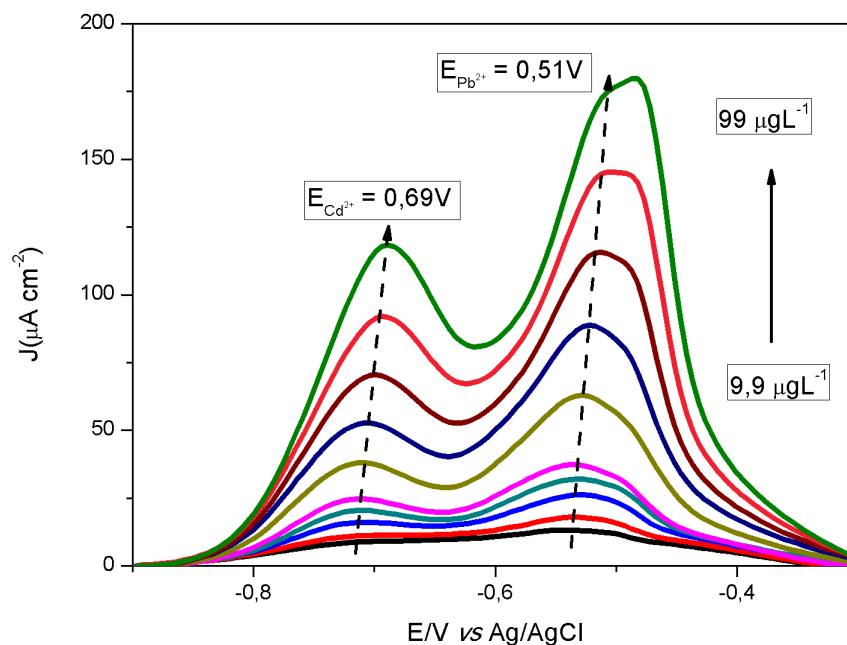
As medidas individuais do Cádmiio e do Chumbo permitiram ajustar as condições experimentais para fazer a detecção simultânea em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Para esta detecção, foi realizada a medida do branco. Após desta medida, foram realizadas 10 medidas de voltametria de onda quadrada, adicionando $10 \mu\text{L}$ solução estoque de Cd^{2+} e Pb^{2+} (10 mgL^{-1}). O potencial de deposição de -1 V , tempo de deposição de 300s , a frequência e amplitude foi de 30 Hz e 50 mV , respectivamente. Na faixa de $-0,9 \text{ V}$ a $-0,3\text{V}$. Como no caso, das medidas de detecção individuais, na figura 40 é possível observar a relação entre o branco das medidas e a medida realizada quando a concentração na célula eletrolítica dos íons metálicos é de $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$, $49,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $99 \mu\text{g L}^{-1}$. Não existe uma interferência na faixa de potencial estudada, no entanto, o branco foi subtraído de cada medida.

Figura 40: Comparação do Branco da medida com diferentes concentrações dos íons metálicos para a detecção simultânea.



Na figura 41 é mostrado o voltamograma para a detecção simultânea dos íons metálicos. É possível observar dois picos anódicos em $-0,69\text{V}$ aproximadamente associado com Cd^{2+} e outro pico anódico em $-0,51 \text{ V}$ associado com Pb^{2+} . Por outro lado, existe um aumento densidade de corrente com o aumento da concentração dos íons, isso pode ser interpretado como uma boa absorção destes na superfície do eletrodo.

Figura 41: Voltamograma de onda quadrada do filme $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$ para a detecção simultânea de Cd^{2+} e Pb^{2+} na faixa de concentração dos íons metálicos de $9,9 \mu g L^{-1}$ até $99 \mu g L^{-1}$



No entanto na figura 42, se mostra a curva analítica para esta detecção. Na figura 42A para o Cd^{2+} , existe duas etapas de crescimento linear. O primeiro na faixa de concentração de $9,9 \mu g L^{-1}$ até $49,5 \mu g L^{-1}$, o que representa uma limite de detecção (LD) de $7,1 \mu g L^{-1}$ e um limite de quantificação (LQ) de $23,6 \mu g L^{-1}$. A segunda parte do crescimento linear representada na figura 42A para o Cd^{2+} , ocorre na faixa de concentração de $49,5 \mu g L^{-1}$ até $99 \mu g L^{-1}$, o limite de detecção é de $57,4 \mu g L^{-1}$ e um limite de quantificação de $191,3 \mu g L^{-1}$. Em quanto ao chumbo, na figura 42B é possível observar que o crescimento da densidade de corrente com a concentração de analito não é linear em toda a faixa de concentração estudada e apresenta dois regimes de crescimento linear. Na primeira parte linear estudada foi na concentração de $9,9 \mu g L^{-1}$ até $49,5 \mu g L^{-1}$, obtendo-se um limite de detecção $11,2 \mu g L^{-1}$ e um limite de quantificação $37,3 \mu g L^{-1}$. Para a segunda parte linear na faixa de concentração de $49,5 \mu g L^{-1}$ até $99 \mu g L^{-1}$ o limite de detecção foi de $95,3 \mu g L^{-1}$ e o limite de quantificação foi de $317,5 \mu g L^{-1}$. Estes resultados são apresentados na tabela 3.

Figura 42: (A) Curva analítica da detecção para Cd^{2+} na faixa de concentração de $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ até $99 \mu\text{g L}^{-1}$ (B) curva analítica da detecção para Pb^{2+} na faixa de concentração de $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ até $99 \mu\text{g L}^{-1}$.

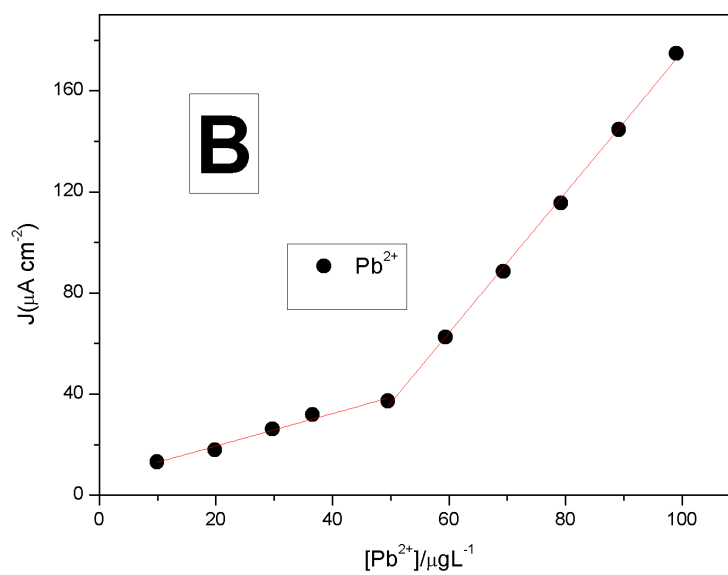
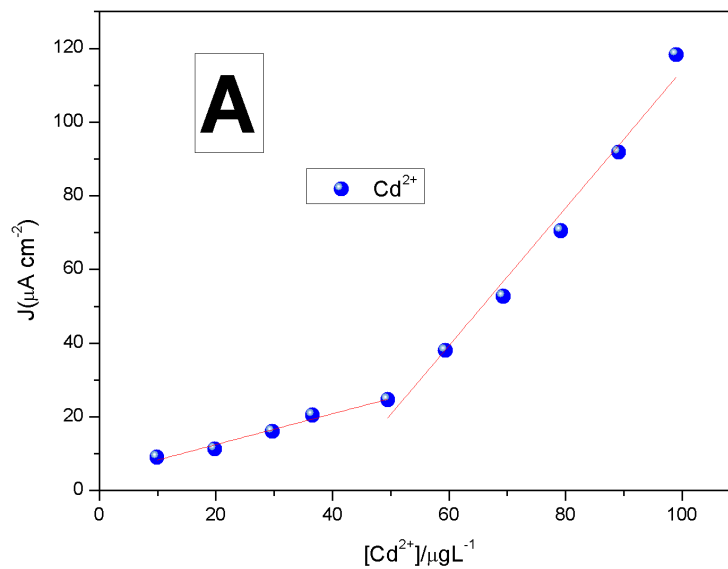
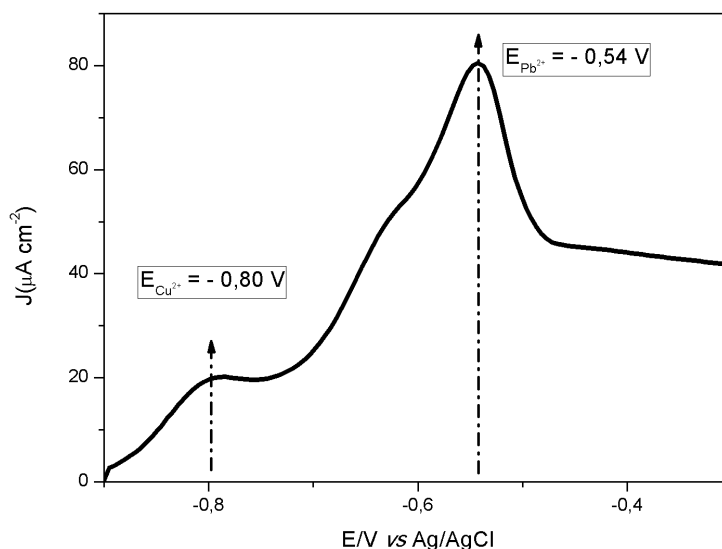


Tabela 3: Resultados dos parâmetros experimentais obtidos em voltametria de onda quadrada para o filme {PEI/PEDOT:PSS}₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc}₅ testado na faixa de concentração de 9,9 µg L⁻¹ a 99 µg L⁻¹.

Metal	Faixa Linear de trabalho (µg L ⁻¹)	Equação da reta (µg L ⁻¹)	Coefficiente de Correlação (R ²)	Sensibilidade (µA cm ⁻² µmol L ⁻¹)	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)
Cd ²⁺	9,9 – 49,5	$y = 0,42x + 4,11 \times 10^{-6}$	0,975	0,42	7,1	23,6
	49,5 – 99	$y = 1,87x - 72,7 \times 10^{-6}$	0,979	1,87	57,4	191,3
Pb ²⁺	9,9 – 49,5	$y = 0,64x + 6,61 \times 10^{-6}$	0,977	0,64	11,2	37,3
	49,5 – 99	$y = 2,77x - 102,4 \times 10^{-6}$	0,975	2,77	95,3	317,5

Analisando o voltamograma da figura 41 e as curvas analíticas da figura 42 temos que o filme apresenta dois comportamentos em função da concentração dos metais. Para as concentrações de 9,9 µg L⁻¹ até 49,5 µg L⁻¹, tem densidades de corrente baixas. No entanto para concentrações maiores (49,5 µg L⁻¹ até 99 µg L⁻¹), as densidades de correntes aumentam significativamente, resultando em uma perda de linearidade na curva analítica. Uma explicação é a forte interação entre o sensor e o analito, que resulta em um acúmulo do analito na superfície do sensor após cada etapa de redissolução anódica. Assim, quando a concentração do analito na célula aumenta, mais material se acumula na superfície, aumentando significativamente a densidade de corrente. Para verificar esse acúmulo de material após a etapa de redissolução, foi realizado um experimento em SWV do filme {PEI/PEDOT:PSS}₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc}₅ usado em 0,1 M Na₂SO₄ sem a presença do analito, especificamente dois dias após seu uso. É possível observar na figura 43 que existem dois picos redox associados ao cádmio e ao chumbo, verificando assim o acúmulo de material na superfície do eletrodo.

Figura 43: Voltamograma de onda quadrada do filme $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$ usado, em 0,1 M Na_2SO_4 . Potencial de deposição foi de -1 V, amplitude de 50 mV, tempo de deposição de 300s, a frequência foi de 30 Hz. Faixa de potencial de -1 V a -0.3 V.

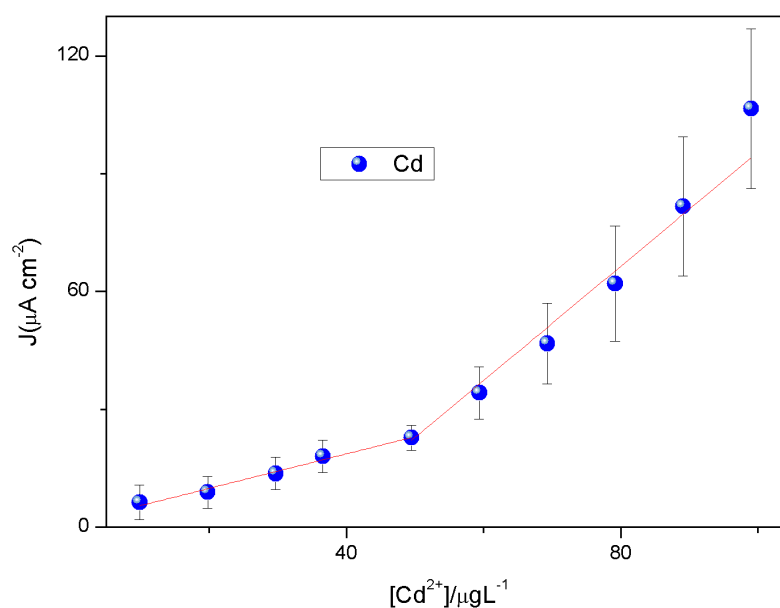


Por outro lado, os limites de detecção na primeira faixa linear de trabalho (baixas concentrações) apresentados na tabela 3 para o cádmio e para o chumbo, são menores em comparação com o limite de detecção para concentrações altas dos íons metálicos. Demonstrando que os filmes possuem uma boa sensibilidade nessa faixa de concentração. Por outro lado esses valores nas para concentrações baixas de Cd^{2+} e Pb^{2+} , são próximos aos valores permitidos pela Ficha de Informação Toxicológica (FIT) da CETESB ($5 \mu g L^{-1}$ para o Cd^{2+} e $10 \mu g L^{-1}$ para o Pb^{2+}).

4.2.3. Detecção simultânea de Cd^{2+} e Pb^{2+} em Triplicata.

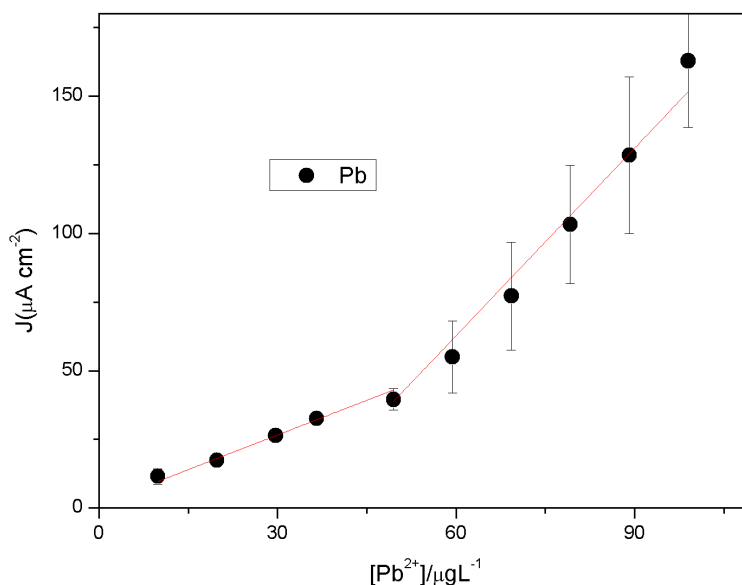
A detecção dos analitos também foi feita em triplicata. As curvas analíticas mostradas nas figuras 44 e figura 45 são devidas à média das densidade de corrente devida aos picos redox de Cd^{2+} e Pb^{2+} . Assim, na figura 44 (curva analítica para a detecção de Cd^{2+}) é possível observar duas etapas de crescimento linear da densidade de corrente em função da concentração de cádmio. Na primeira, na faixa de concentração de $9,9 \mu g L^{-1}$ até $49,5 \mu g L^{-1}$, o limite de detecção foi de $3,98 \mu g L^{-1}$ e o limite de quantificação foi de $13,2 \mu g L^{-1}$. Para a faixa de concentração de $49,5 \mu g L^{-1}$ até $99 \mu g L^{-1}$, o limite de detecção é de $48,3 \mu g L^{-1}$ e o limite de quantificação foi de $160,6 \mu g L^{-1}$.

Figura 44: Curva analítica da detecção de Cd^{2+} na faixa de concentração de $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ até $99 \mu\text{g L}^{-1}$.



No caso da triplicata para a detecção de chumbo, a curva de calibração é mostrada na figura 40. Como no caso anterior, as correntes desta curva são as médias das densidades de corrente para la triplicata e o erro é o desvio padrão. Também apresenta duas regiões de crescimento linear. Na primeira, a faixa de concentração de $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ até $49,5 \mu\text{g L}^{-1}$, atingindo um limite de detecção de $9,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e um limite de quantificação de $30,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Para a segunda, a faixa de concentração foi de $49,5 \mu\text{g L}^{-1}$ até $99 \mu\text{g L}^{-1}$, com limite de detecção de $50,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e um limite de quantificação de $166,7 \mu\text{g L}^{-1}$.

Figura 45: Curva analítica da detecção de Pb^{2+} na faixa de concentração de $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ até $99 \mu\text{g L}^{-1}$.



Nas curvas analíticas das figuras 44 e 45, para baixas concentrações, as barras de erro são pequenas em comparação com as barras de erro para altas concentrações. Isso mostra que a reprodutibilidade dos resultados é afetada para altas concentrações de analito. No entanto, é importante notar que o comportamento dos filmes usados no triplicata têm o mesmo comportamento, ou seja; há um aumento na densidade de corrente para baixas concentrações, mas para altas concentrações a densidade de corrente aumenta consideravelmente.

Tabela 4: Resultados dos parâmetros obtidos em voltametria de onda quadrada para o filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2 \{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$ testado na faixa de concentração de $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$ a $99 \mu\text{g L}^{-1}$ para a triplicata

Metal	Faixa Linear de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação da reta ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Coefficiente de Correlação (R^2)	Sensibilidade ($\mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cd^{2+}	9,9 – 49,5	$y = 0,44x + 1,13 \times 10^{-6}$	0,985	0,44	3,7	12,3
	49,5 – 99	$y = 1,66x - 64,5 \times 10^{-6}$	0,973	1,66	48,3	160,6
Pb^{2+}	9,9 – 49,5	$y = 0,84x + 6,61 \times 10^{-6}$	0,986	0,84	9,1	30,1
	49,5 – 99	$y = 2,27x - 73,9 \times 10^{-6}$	0,983	2,27	50,1	166,7

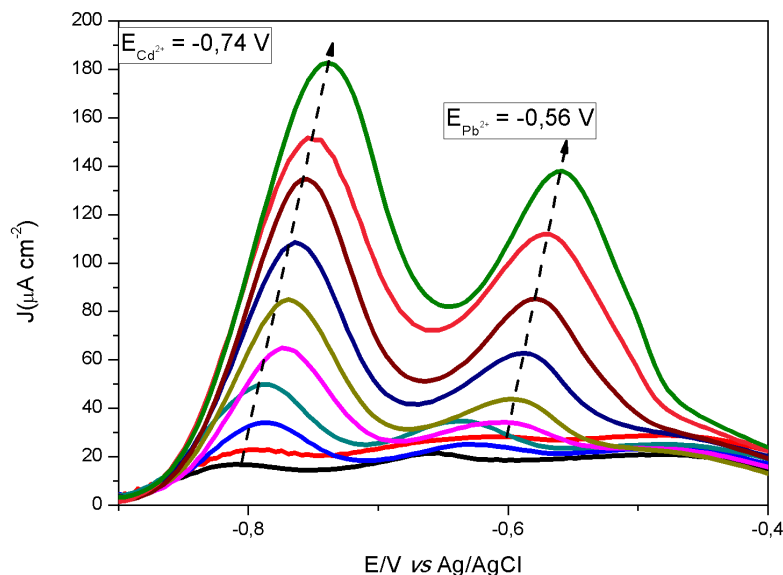
Em acordo com os dados apresentados na tabela 4, os limites de detecção para baixas concentrações são menores em comparação para concentrações altas dos íons metálicos. Demonstrando que os filmes possuem uma boa sensibilidade nessa faixa de concentração. Esses resultados estão na faixa mínima de concentrações permitida pela Ficha de Informação Toxicológica (FIT) da CETESB ($5 \mu\text{gL}^{-1}$ para o Cd^{2+} e $10 \mu\text{gL}^{-1}$ para o Pb^{2+}).

4.2.4. Detecção simultânea de Cd^{2+} e Pb^{2+} . Amostra Real.

O filme também foi testado para a detecção simultânea em uma amostra real. Para isso, foi preparada uma solução com uma concentração de 10mgL^{-1} de CdCl_2 e uma concentração de 30 mg de PbCl_2 . Nesta parte, uma mudança na concentração de chumbo foi necessária devido ao fato de que não foi possível detectar este metal com a concentração previamente estudada. Foram pesadas as quantidades necessárias do analito para 25mL de solução o qual foi completado com água potável da torneira. As condições de detecção foram; o potencial de deposição de -1 V, tempo de deposição de 300s, a frequência e amplitude foi de 30 Hz e 50 mV, respectivamente. As medidas foram feitas na faixa de -0,9 V a -0.3V.

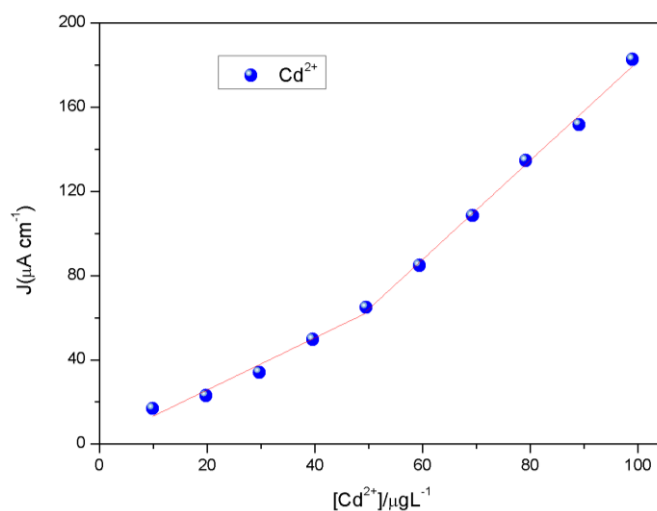
Na figura 46 é mostrado o voltamograma de onda quadrada correspondente à detecção simultânea dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} . É possível observar um pico em -0,74 V associado a redução de Cd^{2+} e um pico em -0,56 V associado ao Pb^{2+} . Existe um aumento na densidade de corrente em função da concentração de analito, isso permite concluir que o filme tem uma boa absorção deste tipo de amostra nas concentrações estudadas.

Figura 46: Voltamograma de onda quadrada do filme $\{PEI/PEDOT:PSS\}_2\{AuNPs-PAH/CuTsPc\}_5$ para a detecção simultânea de Cd^{2+} e Pb^{2+} em uma Amostra Real, na faixa de concentração de Cd^{2+} $9,9 \mu g L^{-1}$ até $99 \mu g L^{-1}$ e $30 \mu g L^{-1}$ até $300 \mu g L^{-1}$ para Pb^{2+} .



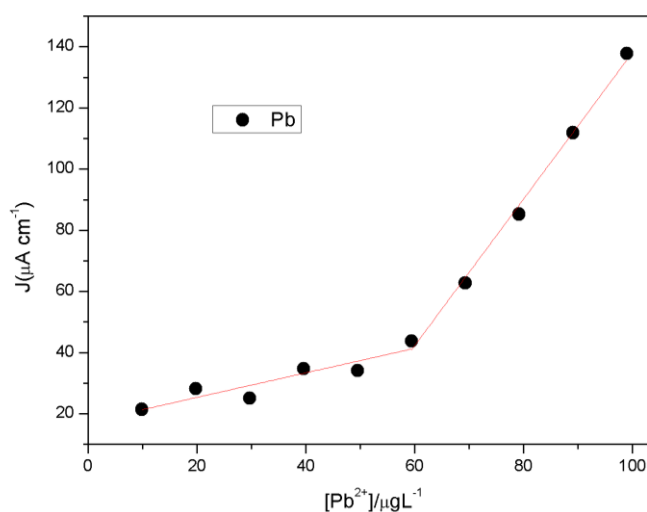
Na figura 47 são mostradas a curva analítica para o cádmio. Existem duas etapas de crescimento linear. Na primeira na faixa de concentração de $9,9 \mu g L^{-1}$ até $49,5 \mu g L^{-1}$, com um limite de detecção de $11,8 \mu g L^{-1}$ e limite de quantificação de $39,4 \mu g L^{-1}$. A segunda região de crescimento da densidade de corrente foi observada na faixa de $49,5 \mu g L^{-1}$ até $99 \mu g L^{-1}$, com limite de detecção de $44,5 \mu g L^{-1}$ e limite de quantificação de $148,3 \mu g L^{-1}$.

Figura 47: Curva analítica da detecção de Cd^{2+} (Amostra Real) na faixa de concentração de $9,9 \mu g L^{-1}$ até $99 \mu g L^{-1}$ para a amostra real



Para o Pb^{2+} , a curva analítica também apresenta duas regiões de crescimento linear (figura 48). A primeira na faixa de concentração de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ até $180 \mu\text{g L}^{-1}$, com limite de detecção de $27,3 \mu\text{g L}^{-1}$ e limite de quantificação de $98,6 \mu\text{g L}^{-1}$. A segunda faixa de concentração foi de $180 \mu\text{g L}^{-1}$ até $300 \mu\text{g L}^{-1}$ com um limite de detecção de $92,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e limite de quantificação de $308,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Figura 48: Curva analítica da detecção de Pb^{2+} (Amostra Real) na faixa de concentração de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ até $300 \mu\text{g L}^{-1}$



Os altos limites de detecção calculados para as diferentes faixas de concentração é uma prova das dificuldades que tivemos para a detecção dos íons metálicos na amostra real. Uma possível solução é fazer uma otimização dos parâmetros de detecção para que assim quando o sensor este em contato com a amostra real tenha um desempenho melhor.

Com a finalidade de avaliar a exatidão do método para a detecção de amostra real, foi calculada a recuperação utilizando a equação 6 do item 3.6. Para isso foram utilizadas três concentrações diferentes da curva analítica. Na tabela 5 são apresentados os resultados. Para interpretar os valores desta tabela temos que ter em conta valores próximos de 100%, é mais exato o método, no entanto valores entre 80% e 120% são considerados adequados para os métodos analíticos. Assim, observando os valores para Cd^{2+} e Pb^{2+} , os valores estão próximos de 100% representando uma boa exatidão e o que significa que o dispositivo desenvolvido tem capacidade de detecção de cádmio e de chumbo.

Tabela 5: Valores calculados de Recuperação para três concentrações diferentes das curvas analíticas para o Cd^{2+} e para Pb^{2+}

Analito	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Cd^{2+}	9,9	130
	29,7	90,1
	49,5	104
Cd^{2+}	49,5	101
	69,3	99
	99	101
Pb^{2+}	30	108
	90	66
	120	86
Pb^{2+}	120	115
	210	99
	300	101

Por outro lado, os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com valores reportados na literatura. Na tabela 6 é possível fazer a comparação entre as arquitecturas dos filmes, técnica eletroquímica utilizada, faixa linear e limite de detecção (LD). O critério utilizado para a selecção destes trabalhos foi o uso das nanopartículas de ouro para a formação do sensor.

Tabela 6: Comparação entre os o limite de detecção (LD) obtido neste trabalho com resultados de limite de detecção reportados na literatura.

Arquitetura do Sensor	Técnica	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Fonte
			Cd ²⁺	Pb ²⁺	
Pani-ES/AuNPs/Na ⁺ -MMT/ITO	SWV	0,05 - 0,6	0,01	0,009	Barros et. al
AuNPs-CD-GS/GCE	DPV	40-1200	24,8	10,6	QIN, X. et al.
Bi/Au-GN-Cys/GCE	SWV	0,50-40	0,10	0,05	Zhu L., et. al.
AuNPs-PAH/CuTsPc/ITO	SWV	9,9 - 49,5 (Cd ²⁺) 30 – 180 (Pb ²⁺)	11,8	29,6	Este Trabalho

Nos dados apresentados na tabela 6, é possível verificar que existem limites de detecção bastante baixos em comparação com nosso estudo. Isso se deve principalmente às propriedades electroquímicas dos materiais usados. Assim, podemos destacar o trabalho de Barros et. al. cujo sensor consistiu de um filme LbL com nanopartículas de ouro, sal esmeralda polianilina (PAni-ES) e argila mineral montmorilonita de sódio (Na + -MMT) suportadas sobre um eletrodo ITO. Este tipo de arquitetura, além de ter uma boa estabilidade, possui uma alta sensibilidade para a detecção de metais potencialmente tóxicos. No caso dos trabalhos de Zhu et. al. e do Qin et. al. são destacados pelo uso do grafeno o qual oferece uma alta área superficial e boa condutividade elétrica, característica muito desejadas em electroquímica. No entanto, nosso sensor proposto destaca-se pela detecção de cádmio e chumbo em amostras reais atingindo baixos limites de detecção, com recuperações aceitáveis.

4.2.5. Comparação entre o limite de detecção calculado com a área geométrica e o limite de detecção calculado com a área eletroativa do filme {PEI/PEDOT:PSS}₂{AuNPs-PAH/CuTsPc}₅.

A área eletroativa calculada no item 4.1.3.3 permitiu calcular o limite de detecção o qual foi comparado com o limite de detecção para a triplicata e para a amostra real. É possível perceber na tabela 7 que há uma diminuição nos limites de detecção para o cádmio e o chumbo quando é utilizada a área eletroativa. Podemos explicar isso, levando em consideração o desvio padrão ($S_{y/x}$) utilizado para calcular o limite de detecção (equação 5 do item 3.5.3) isso é

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y})^2}{n - 2}}$$

com y_i a densidade de corrente medida experimentalmente, \hat{y} a densidade de corrente calculada utilizando a equação de linearidade entre a densidade de corrente e a concentração do analito y n o número de concentrações utilizadas para construção da curva analítica. Assim, tendo em conta que a área eletroativa é maior que a área geométrica, resulta em uma diminuição da densidade de corrente. Isso traz como consequência que a dispersão entre os valores de y_i e \hat{y} seja menor. Resultando em um desvio padrão menor e por ende uma diminuição do limite de detecção.

Tabela 7: Resultados dos parâmetros experimentais obtidos em voltametria de onda quadrada para o filme {PEI/PEDOT:PSS}₂ {AuNPs-PAH/CuTsPc}₅ testado na faixa de concentração de 9,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 99 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a triplicata

Metal	Faixa Linear de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Triplicata		Amostra Real	
		LD ($\mu\text{g L}^{-1}$) Área Geométrica (Ag)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$) Área Electroativa (Ae)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$) Área Geométrica (Ag)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$) Área Electroativa (Ae)
Cd	9,9 – 49,5	3,7	3,1	11,8	4,8
Pb	9,9 – 49,5	9,1	7,2	27,3	26,9

CONCLUSÕES

Usando a técnica de automontagem LbL foi possível desenvolver um sensor com duas bicamadas dos polieletrólitos PEI e PEDOT:PSS, e com cinco bicamadas de nanopartículas de ouro, estabilizadas com PAH, e a ftalocianina de cobre, assim a arquitetura do filme foi $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2 \{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$. O crescimento do filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2 \{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$ foi monitorado com a técnica de caracterização UV-vis.

Foi realizada uma caracterização pela técnica de FTIR. A análise dos espectros dos filmes *cast* dos materiais utilizados para a formação do filme, permitiu identificar as principais bandas de absorção de cada um deles. Estas bandas sirveram para identificar, no espectro de absorção do filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2 \{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$, as bandas de absorção do NH^{3+} do PAH e a banda de absorção do SO^{3-} da ftalocianina de cobre, responsáveis pela formação do filme LbL.

Uma caracterização dos filmes PEI/PEDOT:PSS, PAH/CuTsPc, AuNPs-PAH/CuTsPc e do eletrodo ITO sem modificação foi realizada com voltametria cíclica na presença de 5 mmol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl. Uma interação entre o PAH e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ desabilita a ação das nanopartículas de ouro, fazendo com que o voltamograma cíclico do filme com nanopartículas de ouro seja inferior ao voltamograma cíclico do eletrodo ITO sem modificação. Tendo em conta esse resultado fizemos a caracterização eletroquímica do sensor utilizando uma solução do 5 m mol L^{-1} de Paraquat e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. A partir desta caracterização foi possível destacar um melhor comportamento eletroquímico do filme com nanopartículas devido ao fato de apresentar uma densidade de corrente superior à dos demais filmes.

Por outro lado, fazendo uma análise dos critérios de reversibilidade para o filme $\{\text{PEI/PEDOT:PSS}\}_2 \{\text{AuNPs-PAH/CuTsPc}\}_5$ usando a técnica voltametria cíclica, foi possível deduzir que mecanismo redox do filme com a solução de Paraquat é quase reversível e que o transporte de massa desde o seio da solução até a superfície do sensor é por difusão. Com esta técnica de análise foi possível calcular a área eletroativa do filme e compará-la com sua área geométrica, constatando que a área eletroativa é maior, característica dos filmes nanoestruturados.

A atividade sensorial do filme AuNPs-PAH/CuTsPc foi monitorada com voltametria de onda quadrada na presença de Cd^{2+} e de Pb^{2+} em Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} , na faixa de concentrações de $9,9 - 99 \mu\text{g L}^{-1}$. Foi possível atingir limites de detecção próximos dos valores mais baixos aceitos para a detecção de Cádmiio e de Chumbo. Em geral os filmes responderam a quantidades de analito que eram superiores à concentração de suporte eletrolítico, no entanto este fato traz como consequência uma saturação dos filmes na detecção.

PERPECTIVAS FUTURAS

É importante ressaltar que para uma melhor caracterização dos filmes, outros tipos de medidas ainda precisam ser realizadas, como as medidas de AFM e TEM também são importantes para observar a morfologia dos filmes.

Com a finalidade de melhorar o limite de detecção é importante fazer uma otimização das condições de detecção. Por exemplo, testar o comportamento do filme em outra solução eletrolítica, fazer mudanças no tempo de deposição e observar seu melhor comportamento.

REFERÊNCIAS

ALENCAR, W. S. et al. Synergistic interaction between gold nanoparticles and nickel phthalocyanine in layer-by-layer (LbL) films: Evidence of constitutional dynamic chemistry (CDC). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 25, p. 5086–5091, 2009.

ALESSIO, P. et al. Iron phthalocyanine in non-aqueous medium forming layer-by-layer films: Growth mechanism, molecular architecture and applications. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 16, p. 3972–3983, 2010.

ALI, H.; KHAN, E. What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’—proposal of a comprehensive definition. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 100, n. 1, p. 6–19, 2018.

BANSOD, B. K. et al. A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 94, n. March, p. 443–455, 2017.

BARROS, A. DE et al. High performance of electrochemical sensors based on LbL films of gold nanoparticles, polyaniline and sodium montmorillonite clay. **Electrochimica Acta**, 2017.

BOBACKA, J.; IVASKA, A.; LEWENSTAM, A. Potentiometric ion sensors based on conducting polymers. **Electroanalysis**, v. 15, n. 5–6, p. 366–374, 2003.

BRETT, C. M. A. MEG: Principles, methods, and applications. **Biomedizinische Technik**, v. 44, n. s2, p. 11–23, 1999.

DE LIMA, L. F. et al. Nickel (II) phthalocyanine-tetrasulfonic-Au nanoparticles nanocomposite film for tartrazine electrochemical sensing. **Materials Letters**, v. 262, p. 127186, 2020.

DE LUCENA, N. C. et al. Layer-by-layer composite film of nickel phthalocyanine and montmorillonite clay for synergistic effect on electrochemical detection of dopamine. **Applied Surface Science**, v. 436, p. 957–966, 2018.

DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. **Science**, v. 277, n. 5330, p. 1232–1237, 1997.

EGGINS, B. **Chemical Sensors and Biosensors**. [s.l: s.n.].

ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.

FERREIRA, J. et al. Revisão. **Quim. Nova, Vol. 39, No. 9, 1098-1111, 2016**, v. 39, n. 9, p. 1098–1111, 2016.

FOMO, G.; NWAJI, N.; NYOKONG, T. Low symmetric metallophthalocyanine modified electrode via click chemistry for simultaneous detection of heavy metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 813, n. February, p. 58–66, 2018.

GARCÍA-MIRANDA FERRARI, A. et al. Recent advances in portable heavy metal electrochemical sensing platforms. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 6, n. 10, p. 2676–2690, 2020.

GOMES, A. D. S. **NEW POLYMERS FOR** Edited by Ailton De Souza Gomes. [s.l: s.n.].

GUIMARÃES S, REIS W, R. T. Non-Invasive Salivary Electrochemical Quantification of Paraquat Poisoning Using Boron Doped Diamond Electrode. **Electroanalysis**, v. 27, n. 7, p. 1642–1648, 2015.

HUANG, Y. et al. Selective removal of mercury ions using thymine-grafted electrospun polymer nanofibers. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 4, p. 1533–1539, 2014.

INZELT, G.; NEMES, Á.; SAJTI, Á. Study of the surface mass changes during the redox transformations of copper(II) phthalocyanine-tetrasulfonic acid on gold in acidic media. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 21, n. 6, p. 1725–1732, 2017.

IOST, R. M.; CRESPILO, F. N. Layer-by-layer self-assembly and electrochemistry: Applications in biosensing and bioelectronics. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 31, n. 1, p. 1–10, 2012.

KHASIM, S. et al. High performance flexible supercapacitors based on secondary doped PEDOT-PSS-graphene nanocomposite films for large area solid state devices. **RSC Advances**, v. 10, n. 18, p. 10526–10539, 2020.

MARCH, G.; NGUYEN, T. D.; PIRO, B. Modified electrodes used for electrochemical detection of metal ions in environmental analysis. **Biosensors**, v. 5, n. 2, p. 241–275, 2015.

MAXIMINO, M. D. et al. Metallic phthalocyanines: Impact of the film deposition method on its supramolecular arrangement and sensor performance. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 91, n. 4, p. 1–14, 2019.

MEI, J. et al. A sensitive and selective electrochemical sensor for the simultaneous determination of trace Cd²⁺ and Pb²⁺. **Chemical Papers**, v. 74, n. 3, p. 1027–1037, 2020.

MERCANTE, L. A. et al. Electronic tongue based on nanostructured hybrid films of gold nanoparticles and phthalocyanines for milk analysis. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

MONTEIRO, S. P. et al. Full Paper Determinação de Chumbo em Águas de Abastecimento Utilizando Filmes de Bismuto Crescidos in situ Sobre Eletrodos de Pasta de Carbono. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 1, 2014.

NICHOLSON, R. S. . S. I. Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. v. 36, n. 4, p. 706–723, 1964.

OKUTAN, M.; DELIGÖZ, H. Effect of external salt addition on the structural, morphological and electrochemical properties of flexible PEDOT:PSS based LbL multilayered films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 580, n. May, p. 123695, 2019.

PACHECO, W. F. et al. Voltammetry: A brief review about concepts. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PALISOC, S.; LEONCINI, J.; NATIVIDAD, M. Trace level determination of cadmium and lead in coffee (*Coffea*) using gold nanoparticles modified graphene paste electrode. **Agronomy Research**, v. 17, n. 5, p. 2029–2039, 2019.

PARKASH, S. (Received 20 February. **Carbon**, v. 12, n. 5, p. 483–491, 1974.

PATERNI, L. G.; DEMA-UFSCAR, D. D. E. D. M.; SP, S. C. 228 Paterno et al. Quim. Nova. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 228–235, 2001.

PROMPHET, N. et al. An electrochemical sensor based on graphene/polyaniline/polystyrene nanoporous fibers modified electrode for simultaneous determination of lead and cadmium. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 207, n. PartA, p. 526–534, 2015.

QIN, X. et al. An electrochemical sensor for simultaneous stripping determination of Cd(II) and Pb(II) based on gold nanoparticles functionalized β -cyclodextrin-graphene hybrids. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 15, n. 2, p. 1517–1528, 2020.

ROCHA, A. F. DA. Cádmio, chumbo, mercúrio: a problemática destes metais pesados na Saúde Pública: monografia. p. 63, 2009.

SAKA, E. T. et al. Electrochemical and spectroelectrochemical properties of new metal free, nickel(II), lead(II) and zinc(II) phthalocyanines. **Synthetic Metals**, v. 217, p. 295–303, 2016. SELVAGANESH, S. V. et al. Chemical synthesis of PEDOT-Au nanocomposite. **Nanoscale Research Letters**, v. 2, n. 11, p. 546–549, 2007.

SILVA, C. P.; CARAPUÇA, H. M. Glassy carbon electrodes coated with poly(allylamine hydrochloride), PAH: Characterization studies and application to ion-exchange voltammetry of trace lead(II) at combined PAH/mercury film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 3, p. 1182–1190, 2006.

SILVA, D. P. B. et al. Layer-by-Layer Films of Gold Nanoparticles and Carbon Nanotubes for Improved Amperometric Detection of Cholesterol. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 19, n. 9, p. 5483–5488, 2019.

SRIVASTAVA, S.; KOTOV, N. A. Composite Layer-by-Layer (LBL) assembly with inorganic nanoparticles and nanowires. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 12, p. 1831–1841, 2008.

STETTER, J. R.; PENROSE, W. R.; YAO, S. Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 2, p. S11, 2003.

TAYEB, I. A.; ABDUL RAZAK, K. Development of Gold Nanoparticles Modified Electrodes for the Detection of Heavy Metal Ions. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1083, n. 1, p. 0–6, 2018.

TSAI, W. T.; LAI, C. W.; HSIEN, K. J. Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth. **Chemosphere**, v. 55, n. 6, p. 829–837, 2004.

WAHEED, A.; MANSHA, M.; ULLAH, N. Nanomaterials-based electrochemical detection of heavy metals in water: Current status, challenges and future direction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 105, p. 37–51, 2018.

WANG J. **Analytical electrochemistry**. [s.l: s.n.]. v. 38

WANG, P. et al. Application of Au based nanomaterials in analytical science. **Nano Today**, v. 12, p. 64–97, 2017.

XIONG, S.; ZHANG, L.; LU, X. Conductivities enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) transparent electrodes with diol additives. **Polymer Bulletin**, v. 70, n. 1, p. 237–247, 2013.

YUE, L. et al. Nano-silicon composites using poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) as elastic polymer matrix and carbon source for lithium-ion battery anode. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 1094–1099, 2012.

ZHENG, H. et al. Simultaneous determination of lead and cadmium at a glassy carbon electrode modified with Langmuir-Blodgett film of p-tert-butylthiacalix[4]arene. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 120, n. 2, p. 603–609, 2007.

ZHU, L. et al. Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) using square wave anodic stripping voltammetry at a gold nanoparticle-graphene-cysteine composite modified bismuth film electrode. **Electrochimica Acta**, v. 115, p. 471–477, 2014.

ZUCOLOTTO, V. et al. Unusual interactions binding iron tetrasulfonated phthalocyanine and poly(allylamine hydrochloride) in layer-by-layer films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 16, p. 3733–3737, 2003.