

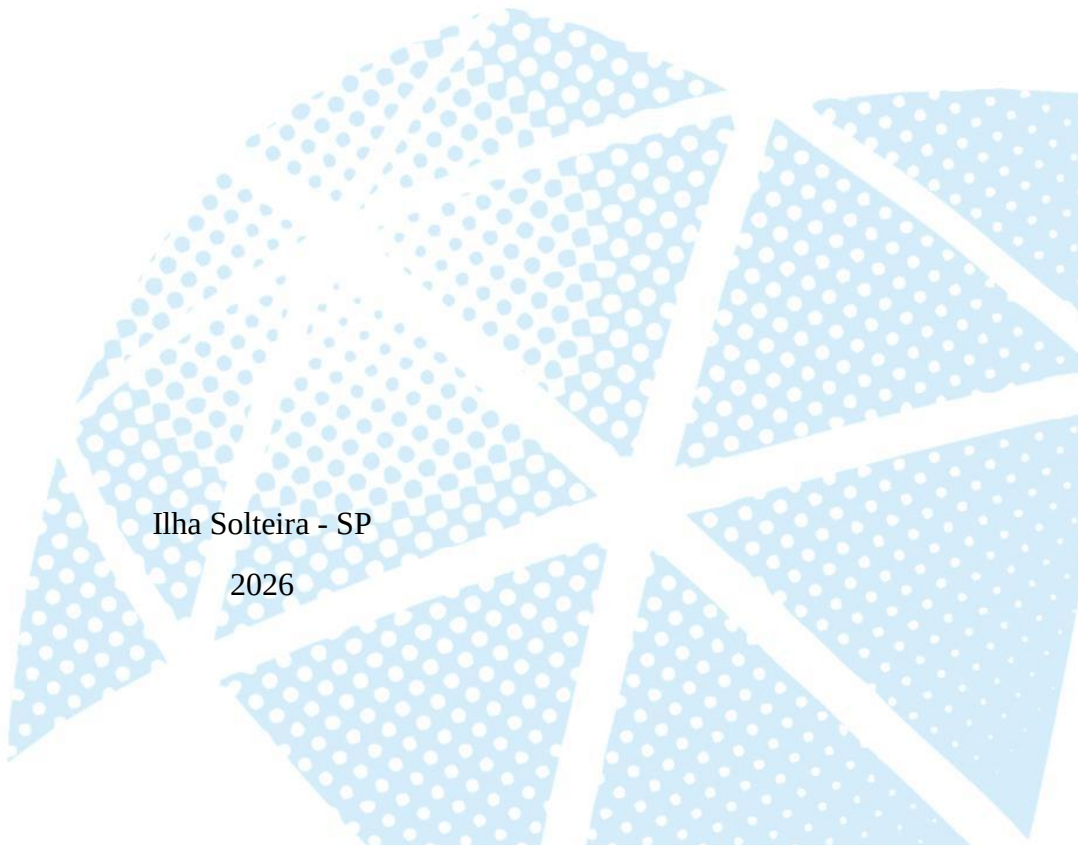
**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

AZENETH DE LOS ANGELES BORJA BROCHERO

**EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE FTALOCIANINA TETRASULFONADA DE
NÍQUEL EM FILMES AUTOMONTADOS DE BORRACHA NATURAL PARA
APLICAÇÃO COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS**

Ilha Solteira - SP

2026



PROGRAMA DE POS GRADUAÇÃO EN CIÊNCIA DOS MATERIAIS

AZENETH DE LOS ANGELES BORJA BROCHERO

**EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE FTALOCIANINA TETRASULFONADA DE
NÍQUEL EM FILMES AUTOMONTADOS DE BORRACHA NATURAL PARA
APLICAÇÃO COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Química dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Cibely da Silva Martin Sonvesso

Ilha Solteira - SP

2026

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

- B864e Brochero, Azeneth de los Angeles Borja.
Efeitos da incorporação da ftalocianina tetrasulfonada de níquel em filmes automontados de borracha natural para aplicação como sensores eletroquímicos / Azeneth de los Angeles Borja Brochero. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2026
95 f. : il.
- Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2026
- Orientadora: Cibely da Silva Martin Sonvesso
- Inclui bibliografia
1. Filmes finos. 2. Borracha natural. 3. Plataforma sensorial. 4. NiTsPc.

IMPACTO SOCIO-CIENTÍFICO DO TRABALHO

Este trabalho apresenta impacto relevante ao contribuir para o desenvolvimento de materiais funcionais sustentáveis baseados em látex de borracha natural da *Hevea brasiliensis*, um recurso renovável e amplamente disponível no Brasil. Nesse contexto, o estudo teve como objetivo ampliar o conhecimento sobre as interações entre partículas coloidais de látex e mediadores eletrônicos, fornecendo informações fundamentais sobre estabilidade coloidal, crescimento de filmes nanoestruturados, transferência eletrônica e organização molecular. Além disso, contribui para o avanço da ciência dos materiais ao explorar uma combinação ainda pouco investigada entre borracha natural e ftalocianinas metálicas, abrindo novas perspectivas para o desenvolvimento de dispositivos eletroanalíticos com potencial aplicação no monitoramento ambiental, no controle da qualidade da água e na segurança alimentar. Dessa forma, favorece o desenvolvimento de estratégias mais eficientes voltadas à proteção ambiental e à saúde pública.

A valorização do látex de borracha natural agrega valor a uma matéria-prima de origem renovável, fortalecendo cadeias produtivas associadas à seringueira e incentivando o desenvolvimento de tecnologias alinhadas aos princípios da economia circular e da química sustentável. Adicionalmente, o trabalho contribui para a consolidação da pesquisa científica e da inovação tecnológica no país. Dessa forma, o estudo integra sustentabilidade, inovação e monitoramento ambiental, alinhando-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas, especialmente aqueles relacionados à saúde e bem-estar (ODS 3), água potável e saneamento (ODS 6), indústria, inovação e infraestrutura (ODS 9) e consumo e produção responsáveis (ODS 12).

SOCIO-SCIENTIFIC IMPACT OF THE WORK

This work has a significant impact by contributing to the development of sustainable functional materials based on natural rubber latex from *Hevea brasiliensis*, a renewable resource that is widely available in Brazil. In this context, the study aimed to expand the understanding of the interactions between colloidal latex particles and electronic mediators, providing fundamental insights into colloidal stability, nanostructured film growth, electron transfer, and molecular organization. Furthermore, it contributes to the advancement of Materials Science by exploring a still underinvestigated combination of natural rubber and metallic phthalocyanines, opening new perspectives for the development of electroanalytical devices with potential applications in environmental monitoring, water quality control, and food safety. In this way, the study supports the development of more efficient strategies aimed at environmental protection and public health.

The valorization of natural rubber latex adds value to a renewable raw material, strengthening production chains associated with rubber tree cultivation and encouraging the development of technologies aligned with the principles of the circular economy and sustainable chemistry. Additionally, this work contributes to the consolidation of scientific research and technological innovation in the country. Overall, the study integrates sustainability, innovation, and environmental monitoring, aligning with the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs), particularly those related to Good Health and Well-being (SDG 3), Clean Water and Sanitation (SDG 6), Industry, Innovation and Infrastructure (SDG 9), and Responsible Consumption and Production (SDG 12).



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: **Efeitos da incorporação de ftalocianina tetrasulfonada de níquel em filmes automontados de borracha natural para aplicação como sensores eletroquímicos**

AUTORA: AZENETH DE LOS ANGELES BORJA BROCHERO

ORIENTADORA: CIBELY DA SILVA MARTIN SONVESSO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Ciência dos Materiais, área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 CIBELY DA SILVA MARTIN SONVESSO
Data: 30/07/2026 21:53:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. CIBELY DA SILVA MARTIN SONVESSO (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / UNESP / Câmpus de Ilha Solteira - FEIS

Documento assinado digitalmente
 PRISCILA ALESSIO CONSTANTINO
Data: 31/07/2026 08:35:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. PRISCILA ALESSIO CONSTANTINO (Participação Virtual)
Departamento de Física / UNESP / Câmpus de Presidente Prudente - FCT

Documento assinado digitalmente
 MARYSTELA FERREIRA
Data: 31/07/2026 08:11:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA (Participação Virtual)
Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Ilha Solteira, 30 de julho de 2026.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me permitir chegar até aqui. À minha família, por sempre acreditar em mim, e ao meu pai, pelo apoio em todas as minhas jornadas. Ao meu noivo, por me acompanhar e apoiar. *Gracias infinitas a todos.*

Muito especialmente, à minha orientadora, Profa. **Dra. Cibely da Silva Martin**, por todo o aprendizado, acompanhamento e acolhimento desde o início desta jornada. Por sempre me oferecer seu apoio incondicional e acreditar em mim. Espero que possamos continuar trabalhando juntas para concretizar todas as ideias e projetos que surgem em nossas discussões.

Aos professores **Dr. José Antonio Malmonge** e **Dr. Alex Otávio Sanches**, pela colaboração e pelas valiosas contribuições para minha formação acadêmica e científica.

Ao nosso grupo de trabalho (CSM) e ao grupo de polímeros (Gpol) (ICs, graduandos, mestrandos e doutorandos) pelas contribuições, apoio e companheirismo, bem como pelos momentos de confraternização compartilhados ao longo desta jornada.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) e à Seção Técnica de Pós-Graduação pela colaboração, dedicação e suporte oferecidos durante todo o curso.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código 001, pelo apoio para a realização do presente trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES-PROEX), pelo financiamento de bolsa de estudos para a realização do presente trabalho.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processos nº 2023/14967-2 e nº 2023/17369-9, pelo apoio para a realização do presente trabalho.

RESUMO

O desenvolvimento de plataformas sensoriais baseadas em filmes nanoestruturados tem despertado grande interesse devido ao seu potencial em aplicações ambientais, analíticas e no monitoramento de poluentes emergentes. Neste trabalho foram investigados os efeitos da incorporação da ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc) como mediador eletrônico em filmes automontados de borracha natural (BN) obtidos pela técnica *Layer-by-Layer* (LbL), visando ao desenvolvimento de plataformas eletroquímicas para a detecção de paraquate (PQ). Inicialmente, as dispersões de látex de borracha natural (LBN) da *Hevea brasiliensis*, na ausência e presença de NiTsPc, foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis, dispersão dinâmica de luz (DLS), potencial zeta e análise por rastreamento de nanopartículas (NTA), apresentando diâmetros médios na faixa de 150 a 250 nm, potencial zeta negativo (≈ -30 mV) e estabilidade coloidal preservada após a incorporação do mediador. Os filmes foram preparados pela deposição alternada de polietilenimina (PEI) e dispersões de LBN+NiTsPc sobre substratos de ITO. O crescimento dos filmes foi acompanhado por espectroscopia UV-Vis, evidenciando comportamento linear em função do número de bicamadas, o que confirmou a formação controlada dos filmes LbL. As análises por espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) demonstraram a preservação das características estruturais da NiTsPc e alterações na organização superficial dos filmes, com o aumento da rugosidade média e melhor distribuição do mediador eletrônico na matriz de BN. A avaliação eletroquímica por voltametria cíclica mostrou que a presença da NiTsPc favorece os processos de transferência eletrônica com aumento significativo das correntes de pico e redução da resistência de transferência de carga. A otimização dos parâmetros de preparação dos filmes evidenciou a influência do número de bicamadas, da concentração de NiTsPc e do tempo de imersão sobre a morfologia e resposta eletroquímica, sendo as condições otimizadas: 5 bicamadas, 0,500 mg/mL de NiTsPc e 10 minutos de imersão. Na detecção de PQ, os filmes PEI/BN+NiTsPc apresentaram aumento progressivo da corrente de pico com a concentração do analito, com comportamento não linear descrito adequadamente pela isoterma de Langmuir ($R^2 > 0,994$), indicando um processo de adsorção/pré-concentração em sítios finitos seguido de transferência eletrônica. Entre as técnicas avaliadas, a voltametria de pulso diferencial (DPV) apresentou melhor resposta analítica, com um limite de detecção de 0,192 $\mu\text{mol/L}$ e melhor relação sinal/ruído. De modo geral, os resultados demonstraram que a incorporação da NiTsPc em filmes automontados de BN permite obter uma plataforma funcional, estável e eletroquimicamente ativa, com potencial aplicação como sensor eletroquímico para a determinação de paraquate em água.

ABSTRACT

The development of sensing platforms based on nanostructured films has attracted considerable interest due to their potential in environmental and analytical applications, as well as in the monitoring of emerging pollutants. In this work, the effects of incorporating nickel tetrasulfonated phthalocyanine (NiTsPc) as an electronic mediator into self-assembled natural rubber (NR) films obtained by the Layer-by-Layer (LbL) technique were investigated, aiming at the development of electrochemical platforms for paraquat (PQ) detection. Initially, natural rubber latex (NRL) dispersions from *Hevea brasiliensis*, in the absence and presence of NiTsPc, were characterized by UV-Vis spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), zeta potential measurements, and nanoparticle tracking analysis (NTA), presenting average diameters in the range of 150–250 nm, negative zeta potential values (≈ -30 mV), and preserved colloidal stability after mediator incorporation. The films were prepared by the alternating deposition of poly(ethyleneimine) (PEI) and NRL+NiTsPc dispersions onto ITO substrates. Film growth was monitored by UV-Vis spectroscopy, showing a linear behavior as a function of the number of bilayers, which confirmed the controlled formation of the LbL films. Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and atomic force microscopy (AFM) analyses demonstrated the preservation of the structural characteristics of NiTsPc and changes in the surface organization of the films, with an increase in average roughness and improved distribution of the electronic mediator within the NR matrix. Electrochemical evaluation by cyclic voltammetry showed that the presence of NiTsPc favors electron transfer processes, with a significant increase in peak currents and a decrease in charge transfer resistance. The optimization of film preparation parameters evidenced the influence of the number of bilayers, NiTsPc concentration, and immersion time on the morphology and electrochemical response, with the optimized conditions being: 5 bilayers, 0.500 mg/mL NiTsPc, and 10 min of immersion. For PQ detection, the PEI/NR+NiTsPc films showed a progressive increase in peak current with increasing analyte concentration, with a nonlinear behavior adequately described by the Langmuir isotherm ($R^2 > 0.994$), indicating an adsorption/preconcentration process at finite sites followed by electron transfer. Among the evaluated techniques, differential pulse voltammetry (DPV) provided the best analytical response, with a limit of detection of 0,192 $\mu\text{mol/L}$ and a better signal-to-noise ratio compared with cyclic voltammetry. Overall, the results demonstrated that the incorporation of NiTsPc into self-assembled NR films enables the development of a functional, stable, and electrochemically active platform with potential application as an electrochemical sensor for paraquat determination.

LISTA DE ACRÔNIMOS E SIGLAS

AFM - microscopia de força atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy*)

Ag/AgCl -eletrodo de referência “prata/cloreto de prata”

AuNP - nanopartículas de ouro

BN - borracha natural

CND - do inglês *carbon nitride dots*

CoPc - ftalocianina de cobalto

CuPc - ftalocianina de cobre

DLS - dispersão dinâmica de luz

DODAB - brometo de dioctadecildimetilamônio

DPV - voltametria de pulso diferencial (do inglês *Differential Pulse Voltammetry*)

DRC - teor de borracha seca (do inglês *Dry Rubber Content*)

EIS - espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

FePc - ftalocianina de ferro

g-PBAT - poli(butileno adipato-co-tereftalato) com grafite

ITO - eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio

LbL - camada por camada (do inglês *Layer-by-Layer*)

LBN - látex de borracha natural

MEV - microscopia eletrônica de varredura

MPs - ftalocianinas metálicas

MTsPc - ftalocianinas metálicas tetrasulfonadas

Na⁺MNT - argila montmorilonita sódica

NiPc - ftalocianina de níquel

NiTsPc - ftalocianina tetrasulfonada de níquel

NTA - análise por rastreamento de nanopartículas (do inglês *Nanoparticle Tracking Analysis*)

PAH - cloridrato de poli(alilamina)

PANI - polianilina

PBAT - poli(adipato-co-tereftalato de butileno)

PEI - polietilenimina

PQ - paraquate ou (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridílio dicloreto)

RMS - rugosidade quadrática média (do inglês *Root Mean Square Roughness*)

SERS - espectroscopia por espalhamento Raman intensificado por superfície

SPCE - eletrodos impressos de carbono (do inglês *Screen-Printed Carbon Electrodes*)

SWV - voltametria de onda quadrada (do inglês *Square Wave Voltammetry*)

VC - voltametria cíclica

ZnPc - ftalocianina de zinco

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação do processo de extração do látex de borracha natural da seringueira e composição do látex de borracha natural. <i>Imagem elaborada pelo autor utilizando recursos gráficos obtidos com auxílio de inteligência artificial (ChatGPT/DALL·E, OpenAI, 2026).</i>	4
Figura 2. Representação da estrutura química da ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc).	6
Figura 3. Deposição de camadas por interações eletrostáticas (<i>dip coating</i>) para a preparação de filmes LbL. <i>Imagem elaborada pelo autor utilizando recursos gráficos obtidos com auxílio de inteligência artificial (ChatGPT/DALL·E, OpenAI, 2026).</i>	8
Figura 4. Representação ilustrativa do sistema de detecção eletroquímica baseado em filme LbL utilizado como plataforma sensorial. <i>Imagem elaborada pelo autor utilizando recursos gráficos obtidos com auxílio de inteligência artificial (ChatGPT/DALL·E, OpenAI, 2026).</i>	11
Figura 5. Representação da estrutura química do paraquate (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridílio dicloreto).	13
Figura 6. Representação ilustrativa da preparação das soluções aniônicas (i) LBN centrifugado diluído e (ii) dispersões de LBN+NiTsPc.	17
Figura 7. Representação ilustrativa do processo de deposição dos filmes LbL.....	18
Figura 8. Espectros de absorção no UV-vis para as dispersões de LBN (linha pontilhada), NiTsPc (linha tracejada) e LBN+NiTsPc (linha contínua). Os espectros de absorção para LBN+NiTsPc foram obtidas para as concentrações de 0,075; 0,250 e 0,500 mg/mL do mediado eletrônico.....	24
Figura 9. Curvas de deconvolução dos espectros de absorção UV-Vis para as dispersões de NiTsPc e LBN+NiTsPc: linha preta representa o espectro original, linha vermelha os espectros ajustados (<i>Gauss fitting</i>), e linha verde os máximos obtidos usando a função gaussiana (Software OriginPro 2024b).....	25
Figura 10. Distribuições de tamanho obtidas por DLS para dispersões de LBN e LBN+NiTsPc.	28
Figura 11. (A) Distribuição de tamanho em função da concentração obtidas por NTA para dispersões de LBN e LBN+NiTsPc a diferentes concentrações do mediador eletrônico. (B) Comparação das distribuições de tamanho das dispersões LBN e LBN+NiTsPc (0,500 mg/mL).	29
Figura 12. Intensidade em função da distribuição de tamanho e imagens por NTA para (A) LBN e (B) LBN+ NiTsPc (0,500 mg/mL).	30
Figura 13. (A) Espectros de absorção UV-Vis do filme PEI/BN+NiTsPc com concentração de NiTsPc de (0,500 mg/mL) a cada duas bicamadas depositadas por LbL em substratos de ITO. (B) variação linear da absorbância máxima da banda em 615 nm em função do número de bicamadas depositadas.	31
Figura 14. Espectros Raman obtidos da superfície dos filmes de PEI/BN, PEI/BN+NiTsPc, PEI/NiTsPc. O espectro Raman da NiTsPc em pó é apresentado como referência. Linha de laser = 633 nm.....	33

- Figura 15.** (A) Imagens do mapeamento de área obtidos a partir da intensidade da banda em 1557 cm^{-1} e (B) espectros obtidos pelo mapeamento de linha da superfície dos filmes de PEI/BN+NiTsPc e PEI/NiTsPc. Linha de laser = 633 nm 35
- Figura 16.** Imagens de MEV e AFM obtidas de filmes de (A) PEI/NiTsPc, (B) PEI/BN e (C) PEI/BN+NiTsPc. Filmes contendo 10 bicamadas. Imagens de MEV com ampliações de $5000\times$ e barra de escala de $2\text{ }\mu\text{m}$ 36
- Figura 17.** Voltamogramas cíclicos em (A) KCl $0,1\text{ mol/L}$ e (B) 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ obtidos para filmes PEI/BN, PEI/NiTsPc e PEI/BN+NiTsPc. $v = 50\text{ mV/s}$ 37
- Figura 18.** Voltamogramas cíclicos obtidos em 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para os filmes (A) PEI/BN, (B) PEI/NiTsPc e (C) PEI/BN+NiTsPc. $v = 5\text{ a }300\text{ mV/s}$. (D) (E) (F) Relação dos valores de corrente de pico pela raiz quadrada da velocidade de varredura. 40
- Figura 19.** Voltamogramas cíclicos em KCl $0,1\text{ mol/L}$ antes e após caracterização na sonda redox obtidos para (A) PEI/BN, (B) PEI/NiTsPc (C) PEI/BN+NiTsPc. (D) Comparação dos voltamogramas cíclicos obtidos após caracterização na sonda redox para PEI/BN, PEI/NiTsPc e PEI/BN+NiTsPc. $v = 50\text{ mV/s}$ 41
- Figura 20.** (A) Voltamogramas cíclicos do filme PEI/BN+NiTsPc obtidos em KCl $0,1\text{ mol/L}$, $v = 50\text{ mV/s}$ e (B) Espectros de absorção UV-Vis do filme PEI/BN+NiTsPc após diferentes tempos de imersão (15, 30 e 60 minutos) em solução contendo 5 mmol/L de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 42
- Figura 21.** (A) Voltamogramas cíclicos do filme PEI/BN+NiTsPc obtidos em KCl $0,1\text{ mol/L}$, $v = 50\text{ mV/s}$ e (B) Espectros de absorção UV-Vis do filme PEI/BN+NiTsPc obtidos após sucessivos ciclos de voltametria cíclica (10, 20 e 30 ciclos) em solução contendo 5 mmol/L de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 43
- Figura 22.** Imagens de MEV dos filmes PEI/BN formados com (A) 5, (B) 10 e (C) 15 bicamadas, com tempo de imersão de 5 minutos. Amplificações de $250\times$, $5000\times$ e $10000\times$ com barras de escala de $10\text{ }\mu\text{m}$, $4\text{ }\mu\text{m}$ e $2\text{ }\mu\text{m}$, respectivamente. 44
- Figura 23.** Voltamogramas cíclicos em (A) KCl $0,1\text{ mol/L}$ e em (B) 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ obtidos para os filmes de PEI/BN depositados com diferentes números de bicamadas. $v = 50\text{ mV/s}$ 45
- Figura 24.** Voltamogramas cíclicos obtidos em 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para os filmes de PEI/BN com (A) 5, (B) 10, (C) 15 bicamadas. $v = 5\text{ a }300\text{ mV/s}$. (D) (E) (F) Relação dos valores de corrente de pico pela raiz quadrada da velocidade de varredura. 47
- Figura 25.** Imagens de MEV dos filmes PEI/BN+NiTsPc, obtidas para (A) 5 bicamadas, (B) 10 bicamadas e (C) 15 bicamadas. Amplificações de $250\times$, $5000\times$ e $10000\times$ com barras de escala de $10\text{ }\mu\text{m}$, $4\text{ }\mu\text{m}$ e $2\text{ }\mu\text{m}$, respectivamente. 49
- Figura 26.** Voltamogramas cíclicos em (A) KCl $0,1\text{ mol/L}$ e (B) 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ obtidos para o filme de PEI/BN+NiTsPc depositados com diferentes números de bicamadas. $v = 50\text{ mV/s}$ 50
- Figura 27.** Voltamogramas cíclicos obtidos em 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para os filmes de PEI/BN+NiTsPc com (A) 5, (B) 10, (C) 15 bicamadas. $v = 5\text{ a }300\text{ mV/s}$. (D) (E) (F) Relação dos valores de corrente de pico pela raiz quadrada da velocidade de varredura. 51

- Figura 28.** Imagens de MEV dos filmes PEI/BN+NiTsPc, obtidas para (A) 0,075 mg/mL, (B) 0,250 mg/mL e (C) 0,500 mg/mL. Amplificações de 250x, 5000x e 10000x com barras de escala de 10 μm , 4 μm e 2 μm , respectivamente. 52
- Figura 29.** Voltamogramas cíclicos em (A) KCl 0,1 mol/L e (B) 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ obtidos para os filmes de PEI/BN+NiTsPc formados com diferentes concentrações de NiTsPc. $v = 50 \text{ mV/s}$ 53
- Figura 30.** Voltamogramas cíclicos obtidos em 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para os filmes de PEI/BN+NiTsPc com concentração de mediador eletrônico de (A) 0,075, (B) 0,250, e (C) 0,500 mg/mL. $v = 5$ a 300 mV/s. (D) (E) (F) Relação dos valores de corrente de pico pela raiz quadrada da velocidade de varredura. 54
- Figura 31.** Imagens de MEV dos filmes PEI/BN+NiTsPc obtidas para (A) 3, (B) 5 e (C) 10 minutos. Amplificações de 250x, 5000x e 10000x com barras de escala de 10 μm , 4 μm e 2 μm , respectivamente. 55
- Figura 32.** Voltamogramas cíclicos obtidos em (A) KCl 0,1 mol/L e (B) 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para os filmes de PEI/BN+NiTsPc depositados com diferentes tempos de imersão. $v = 50 \text{ mV/s}$ 56
- Figura 33.** Voltamogramas cíclicos obtidos em 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para os filmes de PEI/BN+NiTsPc depositados com tempos de imersão de (A) 3, (B) 5, e (C) 10 min. $v = 5$ a 300 mV/s. (D) (E) (F) Relação dos valores de corrente de pico pela raiz quadrada da velocidade de varredura. 57
- Figura 34.** (A) Voltamogramas cíclicos do filme PEI/BN+NiTsPc obtidos na presença de 1×10^{-4} mol/L PQ contendo 0,1 mol/L de KCl como eletrólito suporte. (B) Comparação dos voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol/L obtidos antes (linha tracejada) e após medidas em PQ (linhas sólidas – 25 ciclos). $v = 50 \text{ mV/s}$ 58
- Figura 35.** (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme PEI/BN+NiTsPc após adições sucessivas de PQ em concentrações de $4,0 \times 10^{-8}$ a $3,85 \times 10^{-6}$ mol/L. (B) Variação do potencial de pico e da corrente de pico catódica em função da concentração de PQ; (C) Curva analítica ajustada pela isoterma de Langmuir para as correntes de pico na região catódica, e (D) Intervalo linear de corrente entre $4,0 \times 10^{-8}$ a $8,0 \times 10^{-7}$ mol/L de PQ. 61
- Figura 36.** (A) Correntes de pico anódica (-668 mV) e catódica (-676 mV) em função do potencial de pulso para diferentes velocidades de varredura. (B) Correntes de pico em função da velocidade de varredura, $E_{\text{pulso}} = 25 \text{ mV}$ 63
- Figura 37.** Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o filme PEI/BN+NiTsPc após adições sucessivas de PQ em concentrações de $4,0 \times 10^{-8}$ a $3,85 \times 10^{-6}$ mol/L (A) região catódica e (B) região anódica. Curvas analíticas ajustadas pela isoterma de Langmuir para as correntes de pico nas regiões (C) catódica e (D) anódica. Intervalos lineares da resposta em função da concentração de PQ nas regiões (E) catódica e (F) anódica. 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros pela deconvolução dos espectros UV-Vis para as dispersões de NiTsPc e LBN+NiTsPc.....	26
Tabela 2. Tamanho médio das partículas e potencial zeta obtidos por DLS para amostras de LBN e LBN+NiTsPc a diferentes concentrações.....	27
Tabela 3. Distribuição de tamanho e concentração de partículas obtidas por NTA para amostras de LBN e LBN+NiTsPc a diferentes concentrações.....	29
Tabela 4. Principais atribuições vibracionais obtidas por espectroscopia Raman dos filmes PEI/BN+NiTsPc, PEI/NiTsPc e da NiTsPc em pó.	34
Tabela 5. Valores de corrente e potenciais redox obtidos em 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4-}$ a 50 mV/s para os filmes PEI/BN, PEI/NiTsPc e PEI/BN+NiTsPc.	38
Tabela 6. Parâmetros obtidos pelo ajuste da isoterma de Langmuir para a resposta do filme PEI/BN+NiTsPc frente ao PQ por VC e DPV.	66
Tabela 7. Limites de detecção de PQ para sensores eletroquímicos reportados na literatura.	68

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Contextualização geral	1
1.2 Filmes de Borracha Natural	3
1.3 Ftalocianinas como Mediadores Eletrônicos	5
1.4 Filmes automontados.....	7
1.5 Plataformas Sensoriais Eletroquímicas.....	10
1.6 Poluentes Emergentes e Paraquate.....	12
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	16
3.1 Coleta, Tratamento e Armazenamento do Látex.....	16
3.2 Preparação das Soluções e Obtenção dos Filmes Automontados LbL	16
3.3 Caracterização da Dispersão.....	18
3.4 Caracterização Estrutural e Morfológica dos Filmes Automontados	19
3.5 Otimização por Voltametria Cíclica (VC).....	21
3.6 Avaliação dos Filmes Automontados na Detecção de Paraquate.....	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4.1 Caracterização da Dispersão do Látex com e sem a Adição de NiTsPc.....	23
4.2. Crescimento do Filme LbL.....	31
4.3 Avaliação do Efeito do Mediador Eletrônico	32
4.3.1. Caracterização estrutural e morfológica.....	32
4.3.2. Caracterização eletroquímica.....	37
4.4 Avaliação do Efeito do Número de Bicamadas dos Filmes PEI/BN	44
4.5 Otimização dos Filmes de PEI/BN+NiTsPc	48
4.5.1. Avaliação do efeito do número de bicamadas.....	48
4.5.2. Avaliação do efeito da concentração do mediador eletrônico.....	52
4.5.3. Avaliação do efeito do tempo de imersão	55
4.6 Avaliação Sensorial dos Filmes para Determinação de Paraquate.....	58
4.6.1 Comportamento voltamétrico em concentração fixa de PQ.....	58
4.6.2 Estudo de repetibilidade e reprodutibilidade.....	59

4.6.3. Comportamento voltamétrico em função da concentração de Paraquate (PQ) - Voltametria cíclica	60
4.6.4. Comportamento voltamétrico em função da concentração de Paraquate (PQ) - Voltametria de Pulso Diferencial	63
5. CONCLUSÕES	69
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	71
7. REFERÊNCIAS.....	72

1. INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização geral

A importância do desenvolvimento e da implementação de materiais nanoestruturados tem ganhado destaque em diversas áreas científicas e tecnológicas, incluindo ciência dos materiais, bioeletrônica e tecnologia ambiental [1,2]. Entre esses materiais, os filmes finos nanoestruturados têm sido amplamente explorados, pois podem apresentar propriedades aprimoradas, como condutividade elétrica, características ópticas e reatividade superficial, em comparação com seus equivalentes em volume (*bulk*)[3,4]. Essas propriedades singulares dos materiais nanoestruturados decorrem principalmente da elevada razão área superficial/volume, bem como da possibilidade de ajustar suas características físicas e químicas. Assim, o crescente interesse nesse campo está associado à sua ampla aplicabilidade em áreas como energias renováveis, sensores, catálise e dispositivos biomédicos [3,5].

Uma das abordagens mais utilizadas para a elaboração de materiais nanoestruturados envolve a técnica de automontagem camada por camada (*Layer-by-Layer*, LbL). Esse método permite a montagem controlada de materiais em escala nanométrica por meio da deposição alternada de camadas com cargas opostas, formando filmes finos organizados [5,6]. A técnica LbL é particularmente atrativa devido à sua simplicidade, versatilidade e capacidade de controlar a composição, a espessura e as propriedades dos filmes resultantes. Essas características tornam os filmes obtidos por LbL ideais para diversas aplicações, incluindo revestimentos ópticos, sistemas de liberação de fármacos e plataformas sensoriais [7-9].

Dentre os diferentes polímeros existentes, os polímeros naturais têm se destacado por serem ecologicamente viáveis e por reduzirem o impacto ambiental. Nesse contexto, destaca-se o látex de borracha natural (LBN), um biopolímero derivado da *Hevea brasiliensis*, cujas propriedades intrínsecas como flexibilidade, impermeabilidade e elasticidade o tornam um candidato promissor para a fabricação de uma ampla gama de compósitos, nanocompósitos e filmes com diferentes aplicações [10,11]. O LBN é um sistema coloidal composto por partículas de poli(*cis*-1,4-isopreno) dispersas em meio aquoso [11]. Essas partículas são estabilizadas por uma camada de proteínas e fosfolipídios que conferem carga superficial negativa, sendo essa natureza coloidal responsável pela capacidade do LBN de formar filmes estruturados quando submetidos a condições específicas, como automontagem por LbL [12,13].

Filmes à base de borracha natural têm sido empregados na fabricação de dispositivos eletrônicos flexíveis e extensíveis, explorando suas propriedades mecânicas e a facilidade de processamento. Além disso, esses filmes demonstraram potencial em aplicações ambientais, como purificação de água e detecção de poluentes, devido à sua capacidade de incorporar nanomateriais funcionais [3,4]. Cena e colaboradores [16] demonstram a formação de filmes automontados de polianilina (PANI) alternada com LBN, os quais apresentaram respostas eficazes a diferentes analitos em concentrações extremamente baixas em medidas de capacitância.

A incorporação de mediadores eletrônicos pode melhorar significativamente as propriedades funcionais dos filmes de borracha natural (BN), uma vez que esses mediadores facilitam a transferência de elétrons dentro da matriz polimérica, aumentando a condutividade elétrica do material sem comprometer suas propriedades mecânicas [15,16]. Os mediadores eletrônicos podem ser derivados de compostos orgânicos, inorgânicos ou enzimáticos. Entre essas espécies que atuam como mediadores eletrônicos, a ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc) destaca-se devido a sua atividade redox, elevada estabilidade térmica e química, bem como às suas propriedades ópticas, semicondutoras e eletrocatalíticas[17,18]. Esses compostos apresentam absorção na região do espectro visível entre 500 nm até 750 nm, e excelente capacidade de transferência eletrônica, os tornando adequados para aplicações em sensores espectroeletroquímicos, células fotovoltaicas e catálise [19,20]. Filmes automontados de BN contendo NiTsPc representam uma combinação ainda pouco explorada, porém representam uma abordagem promissora para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos mais sustentáveis. A integração da NiTsPc em matrizes de borracha via LBN possibilita a obtenção de materiais híbridos com propriedades ópticas, elétricas e eletroquímicas aprimoradas[11,12]. Além disso, os efeitos sinérgicos presentes nesses filmes podem conferir vantagens, como elevada flexibilidade mecânica, portabilidade, baixo custo de produção, possibilidade de descarte, biocompatibilidade, multifuncionalidade e processamento escalável, além de operação em baixas temperaturas[7,21].

A automontagem LbL desses filmes depende de fatores como carga superficial, o tamanho das partículas do LBN, estado de agregação da NiTsPc e o número de bicamadas depositadas, cuja otimização é essencial para garantir crescimento uniforme, bem como propriedades elétricas e mecânicas adequadas. Esses filmes apresentam grande potencial como plataformas sensoriais, especialmente para a detecção de poluentes e biomoléculas, combinando a biocompatibilidade do LBN com as propriedades redox da NiTsPc. Nesse contexto, este trabalho investiga a

caracterização e otimização de filmes automontados de BN com a incorporação de NiTsPc, visando o desenvolvimento de filmes nanoestruturados para aplicação como sensores eletroquímicos.

1.2 Filmes de Borracha Natural

A BN é um polímero constituído predominantemente por poli(*cis*-1,4-isopreno), caracterizado por propriedades únicas resultantes de sua estrutura intrínseca, elevada massa molar e presença de componentes minoritários. A BN é obtida a partir da coagulação do látex extraído da *Hevea brasiliensis*, popularmente conhecida como seringueira (Figura 1) [22,23]. O LBN consiste em uma dispersão coloidal de partículas de borracha dispersas em uma fase aquosa denominada soro, apresentando coloração esbranquiçada, ocasionalmente amarelada. As partículas presentes nesse sistema incluem partículas de borracha, partículas não borrachas, tais como proteínas, carboidratos e lipídios. As partículas de borracha representam aproximadamente 30 - 45% em massa do sistema e são formadas por um núcleo hidrofóbico de poli(*cis*-1,4-isopreno), revestido por uma monocamada lipídica associada a proteínas. Entre os componentes não borracha destacam-se os lutóides, representando cerca de 10 - 20% da composição do látex. Os lutóides são organelas ácidas, envoltas por uma bicamada lipídica que circunda um núcleo hidrofílico denominado soro B, rico em enzimas e proteínas envolvidas em processos biológicos [26]. O soro citoplasmático (soro C) constitui a fase aquosa metabolicamente ativa do látex; esta fração contém proteínas essenciais para a estabilidade coloidal do sistema [26], [27]. Além disso, o látex apresenta complexos de Frey-Wyssling, partículas envoltas por uma bicamada lipídica, com coloração amarelo-laranjada, ricas em carotenoides, enzimas oxidativas e outras proteínas associadas [26,27].

As partículas de borracha apresentam tamanhos entre 5 nm e 6000 nm e são envolvidas por uma camada proteico-fosfolipídica que proporciona uma carga superficial negativa, contribuindo significativamente para a estabilidade coloidal. O látex pode ser concentrado por diferentes métodos, como evaporação, *creaming*, eletrodecantação e centrifugação, sendo este último o mais amplamente empregado, por permitir elevar o teor de borracha para cerca de 60% em massa, além de ser um processo contínuo e economicamente viável. Durante a centrifugação, em função das diferenças de tamanho e densidade, ocorre a separação em duas frações, a fração superior rica em partículas de borracha menos densas e a fração inferior, composta majoritariamente por constituintes não-borracha [30].

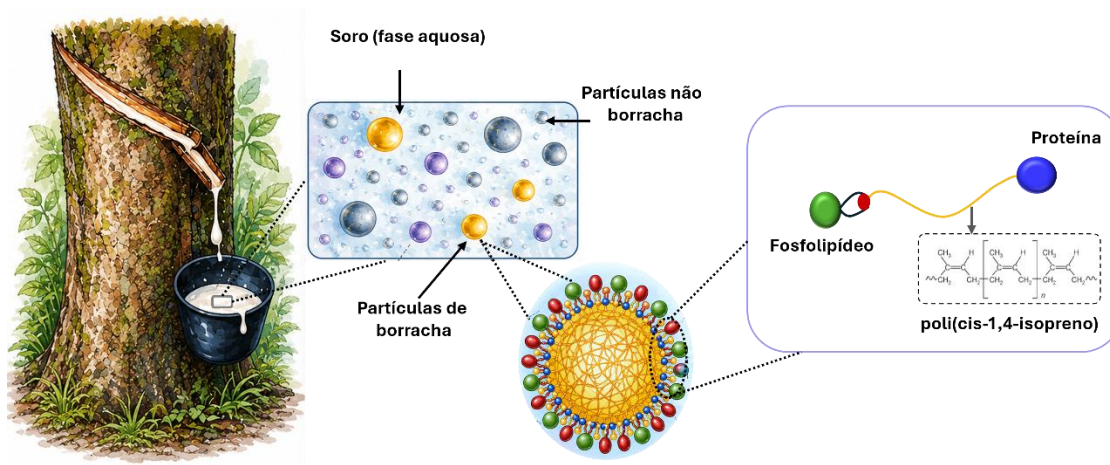


Figura 1. Representação do processo de extração do látex de borracha natural da seringueira e composição do látex de borracha natural. *Imagem elaborada pelo autor utilizando recursos gráficos obtidos com auxílio de inteligência artificial (ChatGPT/DALL·E, OpenAI, 2026).*

Nos últimos anos, as propriedades eletromecânicas dos polímeros têm despertado grande interesse devido a vantagens como baixa densidade, menor custo, flexibilidade e facilidade de processamento [31]. Esses materiais vêm sendo amplamente investigados em aplicações como geração e coleta de energia, sensores e transdutores [30,31]. Em particular, a BN tem demonstrado elevado potencial na fabricação de sensores de deformação e pressão altamente responsivos. Embora a piezoresistividade não seja uma característica intrínseca dos polímeros, essa propriedade pode ser induzida por meio da incorporação de partículas condutoras, resultando em melhorias significativas nas propriedades elétricas do material [15,16]. Como exemplo, nanocompósitos de BN e óxido de grafeno reduzido apresentaram condutividade elétrica e eficiência na detecção de solventes orgânicos [34]. De forma semelhante, Aguilar-Bolados e colaboradores [35] demonstraram o potencial de nanocompósitos híbridos BN/nanotubos de carbono/óxido de grafeno termicamente reduzido como sensores piezoresistivos, evidenciando que a composição relativa dos mediadores pode ser ajustada para controlar a resposta eletromecânica dos materiais elastoméricos.

A BN também se destaca na construção de filmes multicamadas, especialmente por meio da técnica de automontagem LbL, que possibilita a obtenção de estruturas altamente organizadas e com propriedades ajustáveis através de camadas de BN alternadas com camadas de polycations como polietilenimina (PEI) e cloridrato de poli(alilamina) (PAH). Esses sistemas demonstraram características físico-químicas semelhantes, além de boa mobilidade e crescimento uniforme,

evidenciando a viabilidade da adsorção de filmes LbL de látex de BN sobre diferentes policações [14].

No desenvolvimento de filmes nanocompósitos, diversos materiais podem ser incorporados à matriz polimérica, incluindo nanofios, nanopartículas, nanotubos de carbono, *carbon dots*, nanoargilas, polímeros condutores e ftalocianinas [22,34-36]. Em particular, a incorporação de mediadores eletrônicos à BN tem se mostrado uma estratégia eficiente para aprimorar suas propriedades mecânicas, elétricas, de permeabilidade e de estabilidade térmica [24].

1.3 Ftalocianinas como Mediadores Eletrônicos

As ftalocianinas, de modo geral, são compostos químicos que apresentam coloração azul ou verde e baixa solubilidade em água, a menos que sejam quimicamente modificadas. Essas moléculas possuem uma estrutura planar formada por anéis heterocíclicos aromáticos, constituída por quatro unidades de isoindol conectadas por átomos de nitrogênio. No centro da estrutura, encontram-se dois átomos de hidrogênio que podem ser substituídos por metais de transição, originando as ftalocianinas metálicas (MPc) [35,36]. As MPc têm sido amplamente estudadas devido às suas propriedades eletroquímicas, as quais podem ser moduladas pelo número e natureza dos substituintes no anel, pelo estado de oxidação do metal central e pelas propriedades eletrônicas desses substituintes [41]. Essas características tornam as MPc eletrocatalisadores eficientes em uma ampla gama de reações de oxidação-redução.

Os processos de oxidação, que ocorrem tanto no macrociclo das MPc quanto em seu centro metálico, estão diretamente relacionados aos níveis de energia dos orbitais de fronteira, envolvendo ambos os orbitais do anel e do metal de transição (HOMO e LUMO). Dessa forma, podem ser observados dois processos redox associados ao anel da ftalocianina, a remoção de elétrons do orbital HOMO e a adição de elétrons ao orbital LUMO [19]. Diversos estudos eletroquímicos têm sido realizados utilizando as MPc, destacando-se as ftalocianinas de ferro (FePc), níquel (NiPc), cobre (CuPc), zinco (ZnPc) e cobalto (CoPc) [38,39].

Dentre as ftalocianinas quimicamente modificadas, as ftalocianinas tetrasulfonadas (MTsPc) apresentam maior facilidade de oxidação do centro metálico quando comparadas à MPc, devido à presença de grupos substituintes ligados covalentemente aos anéis da ftalocianina, que atuam como retiradores de elétrons [44]. Além disso, essas moléculas apresentam solubilidade em

água ou álcool em função da presença de quatro grupos sulfônicos ligados ao anel MPc. Assim, o interesse na utilização das MTsPc e MPcs está associado a características como forte absorção na região do visível, elevada estabilidade química e térmica, bem como propriedades de semicondutividade, fotocondutividade, atividade fotoquímica, eletrocromismo, luminescência, óptica não linear e armazenamento óptico [41,42]. Neste trabalho, optou-se pela utilização da ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc – Figura 2), pois, além de apresentar as propriedades típicas das ftalocianinas, exibe elevada atividade redox associada ao par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ do centro metálico, ocorrendo em baixos valores de potencial.

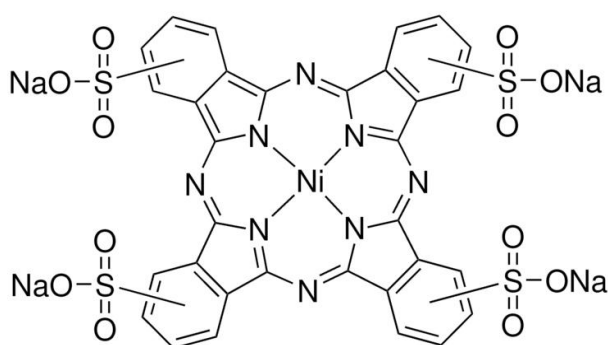


Figura 2. Representação da estrutura química da ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc).

Nesse sentido, a organização de filmes nanoestruturados pode intensificar as interações entre os componentes e maximizar a difusão molecular no interior do filme, ampliando a sua aplicação em diversos dispositivos de detecção [47]. Além disso, devido ao pequeno gasto de energia necessário para que as ftalocianinas sofram processos redox rápidos e reversíveis, esses complexos atuam como eficientes mediadores de elétrons, facilitando a transferência eletrônica entre o eletrodo e as espécies eletroativas, o que os torna excelentes eletrocatalisadores para diversas reações eletroquímicas [48]. Como por exemplo, filmes de PANI/MPc (Fe, Ni e Cu) preparados por automontagem LbL foram utilizados para a detecção de dopamina por voltametria cíclica, sendo capazes de distinguir a dopamina do ácido ascórbico, embora diferenças nas respostas eletroquímicas tenham sido observadas em função do metal central das MTsPc, como descrito por Zuculotto e colaboradores [49]. Além disso, eletrodos de carbono modificados com filmes híbridos de poli(o-aminofenol) e NiTsPc têm sido empregados em sensores eletroquímicos para a detecção de óxido nítrico, como descrito por Miras [50]. Esses trabalhos demonstram que,

de modo geral, as ftalocianinas constituem materiais promissoras como mediadores eletrônicos para sensores químicos, devido à sua estabilidade, presença de centros reativos, facilidade de incorporação e manuseio.

Ressaltamos que a combinação de LBN com NiTsPc ainda é pouco explorada, representando uma abordagem promissora para o desenvolvimento de materiais híbridos com novas funcionalidades, especialmente para aplicações em dispositivos sensoriais e eletrônicos.

1.4 Filmes automontados

A técnica de automontagem camada por camada, LbL, constitui uma das abordagens *bottom-up* mais versáteis e amplamente utilizadas para a construção de filmes finos nanoestruturados, destacando-se por sua simplicidade experimental, baixo custo e possibilidade de controle estrutural. Os primeiros indícios do fundamento da técnica remontam ao trabalho de Iler em 1966, que demonstrou a deposição sequencial de partículas de carga oposta, explorando o fenômeno de reversão de carga superficial após as etapas de adsorção [51]. Posteriormente, na década de 1980 se propuseram métodos de automontagem baseados na adsorção química de monocamadas. Maoz e colaboradores [52] trabalharam em sistemas multicamadas sustentadas por interações químicas, como ligações covalentes, consolidando o conceito *self-assembly*. No entanto, foi na década de 1990 que a técnica LbL atingiu ampla difusão a partir dos trabalhos de Decher e colaboradores, que demonstraram a deposição alternada e controlada de polieletrólitos aniônicos e catiônicos por interações eletrostáticas sobre diferentes substratos, tornando definitivamente o termo “*Layer-by-Layer*” [49,50].

O princípio fundamental da técnica LbL baseia-se na adsorção alternada de espécies com cargas opostas sobre um substrato. A adsorção ocorre por atração eletrostática até a supercompensação das cargas superficiais, promovendo a inversão da carga do substrato [13,51]. O procedimento de automontagem por imersão (*dip coating*) inicia com a exposição do substrato a uma solução contendo uma espécie de carga oposta à sua superfície, promovendo a adsorção por interações eletrostáticas (Figura 3). Após o tempo de imersão controlado, o excesso de material é removido por lavagem, seguido pela exposição do substrato a uma solução de carga oposta à camada previamente adsorvida. Cada ciclo completo resulta na formação de uma bicamada, e a repetição desse processo permite o crescimento controlado do filme [52,53].

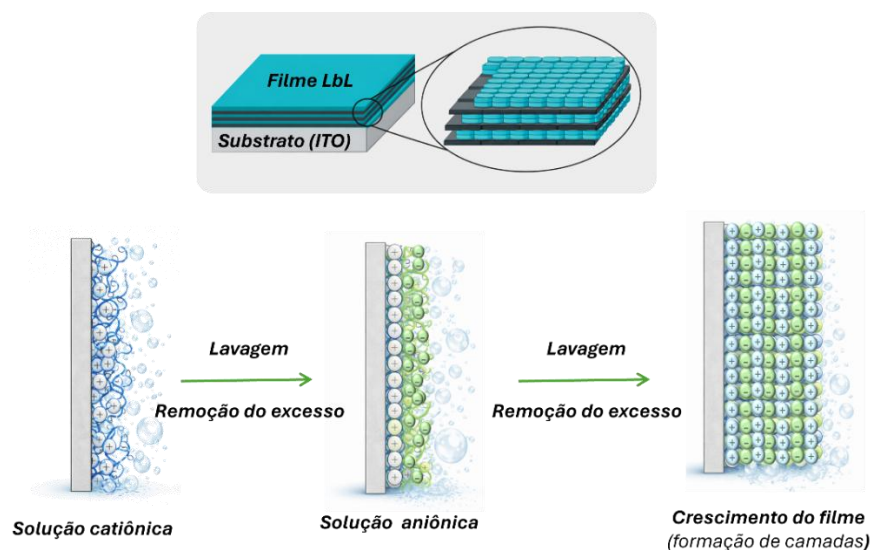


Figura 3. Deposição de camadas por interações eletrostáticas (*dip coating*) para a preparação de filmes LbL. Imagem elaborada pelo autor utilizando recursos gráficos obtidos com auxílio de inteligência artificial (ChatGPT/DALL·E, OpenAI, 2026).

Embora as interações eletrostáticas sejam o principal mecanismo responsável pela automontagem LbL, a técnica permite a incorporação de outros tipos de interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, interações hidrofóbicas e até ligações covalentes, ampliando significativamente a diversidade de materiais e arquiteturas possíveis [57]. Essa flexibilidade possibilita a utilização de uma ampla variedade de materiais incluindo polímeros, ftalocianinas, lipídios, enzimas, nanopartículas, complexos organometálicos e biomateriais [7].

Uma das principais vantagens da técnica LbL reside no controle da composição e da espessura, rugosidade e arquitetura dos filmes, parâmetros que podem ser ajustados por meio da concentração das soluções, do pH, do tempo de imersão e do número de bicamadas depositadas [9,54]. Outro ponto de destaque é a possibilidade de monitorar o crescimento dos filmes facilmente por técnicas espectroscópicas, como espectroscopia de absorção no UV-Vis e no infravermelho, sendo comum a observação de uma relação linear entre a absorbância em um comprimento de onda característico e o número de bicamadas depositadas [59].

Do ponto de vista prático, a técnica LbL destaca-se pela simplicidade operacional e baixo custo, sem exigir equipamentos sofisticados. Sua aplicabilidade a praticamente qualquer substrato confere flexibilidade superior em relação a métodos convencionais de deposição física ou química

[51,55]. A técnica pode ser realizada por diversos métodos, tais como imersão (*dip coating*), aspersão (*spray coating*), rotação (*spin coating*) e eletroforese, sendo o método por imersão o mais utilizado devido à sua simplicidade e reprodutibilidade [56].

Ao longo das últimas décadas, a técnica LbL consolidou-se como uma plataforma estratégica para o desenvolvimento de dispositivos funcionais avançados. Em particular, a incorporação de moléculas ativas e nanopartículas tem permitido a obtenção de filmes com propriedades elétricas, ópticas, químicas e biológicas ajustáveis [60]. Nesse sentido, filmes nanoestruturados de brometo de dioctadecildimetilamônio (DODAB) e NiTsPc foram preparados pela técnica LbL, explorando interações eletrostáticas para a obtenção de diferentes nanoestruturas controladas pela concentração de NiTsPc [61]. Furini e colaboradores [61] obtiveram filmes LbL cuja espessura, morfologia e estado estrutural do DODAB nos filmes são modulados pela concentração de NiTsPc e influenciando diretamente suas propriedades elétricas. Esses filmes foram aplicados como sensores na detecção de dopamina usando espectroscopia de impedância, possibilitando a construção de curvas de calibração e a detecção de dopamina em concentrações abaixo de 10^{-6} mol/L [61].

Por outro lado, filmes nanoestruturados obtidos por LbL compostos de argila montmorilonita sódica (Na^+MNT) e NiTsPc foram desenvolvidos como sensores eletroquímicos para dopamina. Os resultados evidenciaram que a combinação sinérgica entre Na^+MNT e NiTsPc promove uma melhor separação dos picos de oxidação da dopamina e uma redução do limite de detecção, mesmo na presença de interferentes comuns, como ácido ascórbico e ácido úrico [44].

No contexto de sensores eletroquímicos, a técnica LbL tem se mostrado especialmente atrativa, pois possibilita a incorporação controlada de mediadores eletrônicos, enzimas e nanomateriais, favorecendo a transferência de carga e amplificação de sinais analíticos [7,8]. Um exemplo é o filme desenvolvido por Maciel e colaboradores [62], no qual consiste em um sensor eletroquímico baseado no polímero poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) misturado com grafite, cuja superfície foi modificada com nanopartículas de ouro e ftalocianina de cobre (CuPc) por meio da técnica LbL. O filme desenvolvido permitiu a determinação simultânea de catecol e paraquate em amostras de água da torneira com boa sensibilidade e baixos limites de detecção [62]. Além disso, outros trabalhos têm demonstrado a aplicação de filmes LbL como sensores eletroquímicos para a detecção de poluentes emergentes [63], metais tóxicos [6], entre outros

poluentes em água e amostras ambientais [60,61]. Isso reforça a aplicabilidade e versatilidade da técnica LbL.

1.5 Plataformas Sensoriais Eletroquímicas.

As plataformas sensoriais têm desempenhado um papel central no avanço das técnicas analíticas modernas aplicadas ao monitoramento ambiental, ao diagnóstico médico, ao controle de qualidade alimentar e às ciências forenses, permitindo a detecção seletiva e sensível de diferentes matrizes [62,63]. Uma plataforma sensorial pode ser definida como um sistema integrado de componentes projetado para detectar, reconhecer e quantificar sinais físicos, químicos ou biológicos, convertendo-os em uma resposta mensurável, geralmente de natureza elétrica, óptica ou digital [68]. O desempenho de uma plataforma sensorial está diretamente relacionado à sensibilidade, seletividade, estabilidade, tempo de resposta e potencial de miniaturização [67]. De forma simplificada, a plataforma sensorial constitui a base sobre a qual se constrói um sensor, integrando o material ativo, o mecanismo de detecção e o sistema de leitura (Figura 4). Dentre os diferentes sensores existentes, os sensores eletroquímicos e espectroeletroquímicos destacam-se por combinarem sensibilidade, baixo custo, rapidez de resposta e potencial de miniaturização, sendo particularmente atrativos para aplicações portáteis e *in situ* [62,65].

As plataformas sensoriais eletroquímicas baseiam-se na medição de sinais elétricos, como corrente, potencial ou impedância, associados a reações redox (transferência de carga) que ocorrem na interface eletrodo/solução. Em sua configuração mais comum, uma célula eletroquímica é composta por três eletrodos: trabalho, referência e auxiliar, sendo o eletrodo de trabalho responsável pela resposta analítica [70]. Em geral, as técnicas como voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (DPV), voltametria de onda quadrada (SWV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) são empregadas na caracterização de sistemas eletroativos e no estudo de processos interfaciais em aplicações analíticas [70].

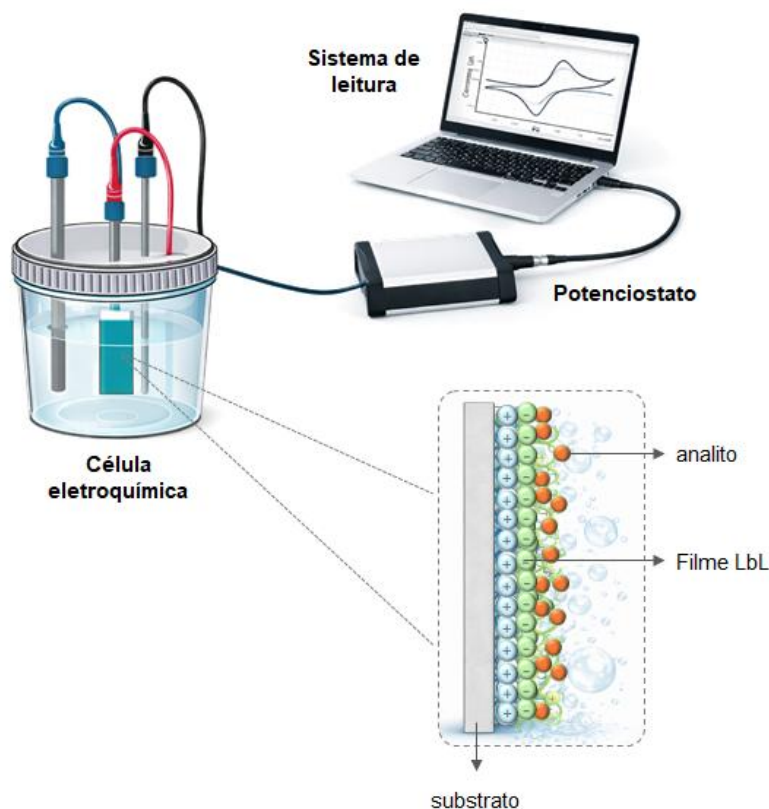


Figura 4. Representação ilustrativa do sistema de detecção eletroquímica baseado em filme LbL utilizado como plataforma sensorial. *Imagem elaborada pelo autor utilizando recursos gráficos obtidos com auxílio de inteligência artificial (ChatGPT/DALL·E, OpenAI, 2026).*

O desempenho, como sensibilidade e seletividade dessas plataformas, depende da natureza da superfície do eletrodo. Assim, a modificação com materiais funcionais tem sido explorada para aumentar a área eletroativa, melhorar a seletividade e amplificar o sinal analítico. Entretanto, o uso direto de nanomateriais pode apresentar desafios como agregação, dissolução e limitações no transporte de massa, que podem comprometer a resposta analítica [67]. Nesse sentido, a utilização de filmes funcionais e nanoestruturados surge como uma estratégia promissora, permitindo maior controle da composição, estabilidade e reprodutibilidade do sensor por meio da incorporação de mediadores eletrônicos, nanomateriais, materiais carbonáceos, polímeros condutores ou espécies ativas [62,63].

Os sensores eletroquímicos se destacam pela simplicidade, rapidez e eficiência na detecção de espécies eletroquimicamente ativas. Apesar dos avanços, desafios relacionados à estabilidade, reprodutibilidade e interferências em matrizes reais ainda persistem. As perspectivas futuras apontam para o desenvolvimento de sensores flexíveis, descartáveis e portáteis, bem como para a

integração de múltiplas técnicas analíticas em uma única plataforma. Nesse cenário, as plataformas sensoriais eletroquímicas baseadas em filmes finos nanoestruturados representam uma abordagem robusta e promissora para esse avanço. Dentro do contexto desse trabalho, estudos envolvendo o uso da BN em plataformas eletroquímicas ainda são limitados. Contudo, devido às suas propriedades elásticas, biocompatíveis e biodegradáveis, a BN apresenta elevado potencial para aplicações em materiais funcionais. A incorporação de ftalocianinas, que possuem propriedades eletro-ópticas relevantes, pode enriquecer a matriz da BN, conferindo características adequadas ao desenvolvimento de plataformas eletroquímicas.

1.6 Poluentes Emergentes e Paraquate

Os poluentes emergentes constituem uma classe diversa de contaminantes que têm sido detectados com frequência em diferentes matrizes ambientais, e que ainda não são regulamentados ou monitorados de forma sistemática [71,72]. Esses compostos abrangem substâncias de variadas naturezas químicas, como produtos farmacêuticos, hormônios, pesticidas, surfactantes, microplásticos e aditivos industriais, cuja ocorrência está associada a atividades antropogênicas, incluindo agricultura intensiva, processos industriais e descarte inadequado de resíduos e efluente [73-75]. Em ambientes aquáticos, esses contaminantes têm origem principalmente no escoamento agrícola, em efluentes industriais e domésticos e na limitada eficiência dos sistemas convencionais de tratamento de água e esgoto, resultando na detecção de resíduos de pesticidas e outros agroquímicos em águas superficiais, subterrâneas e, em alguns casos, em água destinada ao consumo humano [72].

A principal preocupação associada aos poluentes emergentes reside na combinação entre sua persistência ambiental, potencial de bioacumulação e efeitos tóxicos, muitas vezes ainda pouco compreendidos [73]. A escassez de dados toxicológicos, aliada à ausência ou limitação de valores máximos permitidos na legislação ambiental, dificulta a avaliação precisa de riscos à saúde humana e aos ecossistemas. Nesse contexto, diversos estudos têm apontado a necessidade urgente de aprimorar estratégias de monitoramento, bem como de desenvolver métodos analíticos sensíveis, seletivos e capazes de operar *in situ* para a detecção desses contaminantes em níveis traço [58,74].

Nesse cenário, o paraquate (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridílio dicloreto, PQ – Figura 5) enquadra-se como um poluente emergente de relevância ambiental. Trata-se de um herbicida de contato não

seletivo, amplamente empregado na agricultura em razão de sua alta eficiência, baixo custo e facilidade de aplicação. Apesar de sua eficácia agrônômica, o PQ é reconhecido por sua elevada toxicidade e alta solubilidade em água, associadas à geração de espécies reativas de oxigênio por meio de ciclos redox, o que pode resultar em danos celulares severos em organismos vivos [76,77]. Do ponto de vista ambiental, o PQ apresenta alta afinidade por partículas do solo e matéria orgânica, contribuindo para sua persistência em ambientes terrestres e aquáticos. Embora apresente baixa mobilidade em solos, sua presença em águas superficiais pode ocorrer por processos de lixiviação, escoamento superficial e transporte de partículas contaminadas. Além disso, sua elevada estabilidade química dificulta a degradação natural, prolongando seu tempo de permanência no ambiente [78].

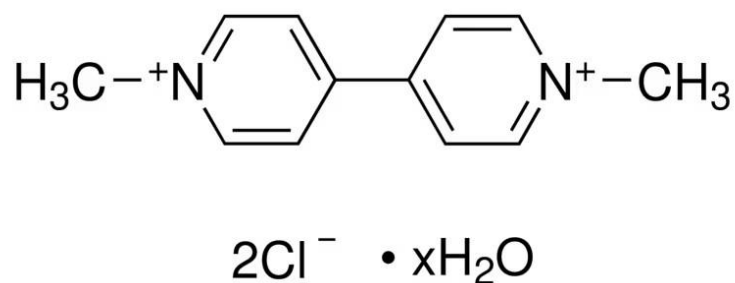


Figura 5. Representação da estrutura química do paraquate (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridílio dicloreto).

Em função dos riscos associados à exposição humana e ambiental, o PQ é classificado como um contaminante prioritário. Embora tenha sido proibido em regiões como a União Europeia, vários países da América Latina e mais recentemente no Brasil pela ANVISA (2020-2021), devido à sua toxicidade aguda, seu uso não autorizado persiste em diversas regiões, somado a uma notável persistência ambiental, especialmente em matrizes aquáticas [77-79]. O monitoramento do PQ representa um desafio analítico, não apenas pela presença de interferentes eletroativos em amostras reais, mas também pela ampla variação nos limites de tolerância globais [80]. Em água potável, os valores máximos permitidos variam drasticamente desde 0,1 µg/L (União Europeia), passando por 3 µg/L como referências de risco nos Estados Unidos, até valores na faixa de 10 a 20 µg/L (Canadá e Austrália) similares ao padrão histórico brasileiro de 13 µg/L [80,81]. Essa variabilidade e contínua presença do PQ reforçam a necessidade de desenvolver métodos de detecção portáteis e eficazes.

Nesse sentido, foi desenvolvido por Freitas e colaboradores [82], um sensor flexível para a detecção simultânea de paraquate e carbofurano, baseado no poli(butileno adipato-co-tereftalato) com grafite (g-PBAT), funcionalizado com filmes nanoestruturados de PAH e *carbon nitride dots* (CND/PAH) pela técnica LbL. As caracterizações do filme confirmaram o aumento da hidrofobicidade e da área eletroativa do eletrodo, além de boa reprodutibilidade, repetibilidade, estabilidade e sensibilidade. Ensaios em amostras reais evidenciaram boa precisão e recuperações entre 89 e 105 %, além de elevada seletividade frente a espécies interferentes e potencial de reprocessamento, demonstrando seu potencial aplicabilidade no monitoramento ambiental de contaminantes em água [82].

Por outro lado, eletrodos de carbono impressos foram modificados com ftalocianinas metálicas tetrasulfonadas (MTsPc) pelo método *drop-cast*, para a detecção do PQ por voltametria cíclica. Os resultados demonstraram que o centro metálico exerce influência nos processos de agregação das MTsPc e, consequentemente, na adsorção do PQ na superfície do eletrodo, bem como na resposta eletroquímica do sensor. Observou-se melhor desempenho voltamétrico na detecção de PQ em amostras de água de rio, com recuperações de 103,3 %, demonstrando que essa modificação constitui uma estratégia promissora para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos voltados à detecção de múltiplos pesticidas [83].

Nesse contexto, as plataformas sensoriais eletroquímicas têm emergido como ferramentas promissoras para a detecção de paraquate. O caráter eletroativo da molécula, associado a processos redox bem definidos, favorece sua determinação por técnicas eletroquímicas [63]. A modificação da superfície de eletrodos com mediadores eletrônicos tem se mostrado uma estratégia eficaz para aumentar a sensibilidade analítica, reduzir interferências e melhorar a seletividade dos sensores [76,83,84].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar os efeitos da incorporação da ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc) como mediador eletrônico em filmes automontados de borracha natural (BN) preparados pela técnica Layer-by-Layer (LbL), avaliando as suas propriedades coloidais, morfologia, ópticas, elétricas e eletroquímicas, a fim de desenvolver plataformas sensoriais eletroanalíticas.

2.2 Objetivos Específicos

(a) Caracterizar as propriedades coloidais do látex de borracha natural antes e após a incorporação da NiTsPc, avaliando a distribuição de tamanho de partículas, o potencial zeta e a concentração de partículas, com o objetivo de compreender os efeitos da NiTsPc na estabilidade coloidal do sistema.

(b) Avaliar o crescimento e comportamento óptico, bem como a preservação das propriedades eletrônicas ao longo das deposições por espectroscopia de absorção no UV-vis do filme LbL de BN com NiTsPc. Caracterização por espectroscopia de espalhamento Raman de filmes de BN com e sem NiTsPc.

(c) Preparar filmes automontados de borracha natural com e sem NiTsPc por meio da técnica LbL, variando o número de bicamadas (5, 10 e 15), a concentração do mediador eletrônico (0,075; 0,250 e 0,500 mg/mL) e o tempo de imersão (3, 5 e 10 minutos), com o objetivo de otimizar o processo de deposição.

(d) Avaliação morfológica dos filmes LbL por meio de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), correlacionando a presença da NiTsPc com a estrutura superficial e a rugosidade dos filmes.

(e) Avaliação das propriedades eletroquímicas dos filmes LbL por voltametria cíclica, determinando as áreas eletroativas dos sistemas e os processos de transferência de carga, respectivamente.

(f) Avaliar o desempenho sensorial qualitativo e quantitativo dos filmes utilizando técnicas eletroanalíticas na detecção de espécies eletroativas de interesse ambiental. Analisar parâmetros como sensibilidade, reversibilidade, estabilidade, limites de detecção e interferentes.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Coleta, Tratamento e Armazenamento do Látex

O látex foi coletado de árvores de Seringueira (*Hévea brasiliensis*), clone RRIM-600, localizadas na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS/UNESP). A coleta foi realizada por meio do processo de sangria, e o material foi estabilizado com hidróxido de amônia a (1 mol/L). Em seguida, o látex foi submetido à centrifugação a 9600 RPM (força centrífuga relativa de 14.425 g) por 20 minutos a 4 °C, permitindo a separação das diferentes frações.

O creme de BN obtido foi redisperso em água deionizada, na concentração de 1 g/L, e armazenado a 5 °C, mantendo-se o pH entre 10 e 11. Adicionalmente, para a determinação do teor de borracha seca (*dry rubber content*, DRC), uma alíquota do látex foi aquecida a 50°C por 15 horas, até a completa evaporação da água [85]. Assim, o DRC foi determinado em relação entre a porcentagem de massa de borracha seca e a massa inicial do látex, seguindo a relação:

$$DRC (\%) = \frac{\text{massa seca (g)}}{\text{massa inicial (g)}} = \frac{1,9579 \text{ g}}{2,3607 \text{ g}} \times 100 = 82,94 \%$$

3.2 Preparação das Soluções e Obtenção dos Filmes Automontados LbL

A formação da estrutura automontada LbL depende da alternância entre soluções catiônicas e aniônicas. Assim, neste trabalho, a solução catiônica foi composta por polietilenimina (PEI, Sigma-Aldrich) na concentração de 0,5 mg/mL, amplamente utilizada na formação de filmes por LbL [14]. Como solução aniônica, utilizou-se o látex como matriz principal, uma vez que suas partículas apresentam carga superficial negativa, favorecendo a formação da camada aniônica nos filmes [16]. Dessa forma, os filmes LbL foram preparados utilizando como solução aniônica o látex

sem e com a incorporação NiTsPc como mediador eletrônico (Figura 6), como também apenas contendo NiTsPc (utilizado como referência). Assim, as soluções aniônicas utilizadas foram:

Soluções aniônicas:

- (i) Látex de BN centrifugado diluído a 1 g/L em água deionizada; **LBN**
- (ii) Solubilização da massa de NiTsPc na suspensão de látex formando dispersões contendo 0,075; 0,250 e 0,5 mg/mL, em relação à massa de ftalocianina; **LBN+NiTsPc**
- (iii) Solução de NiTsPc em água deionizada formando soluções contendo 0,5 mg/mL; **NiTsPc**

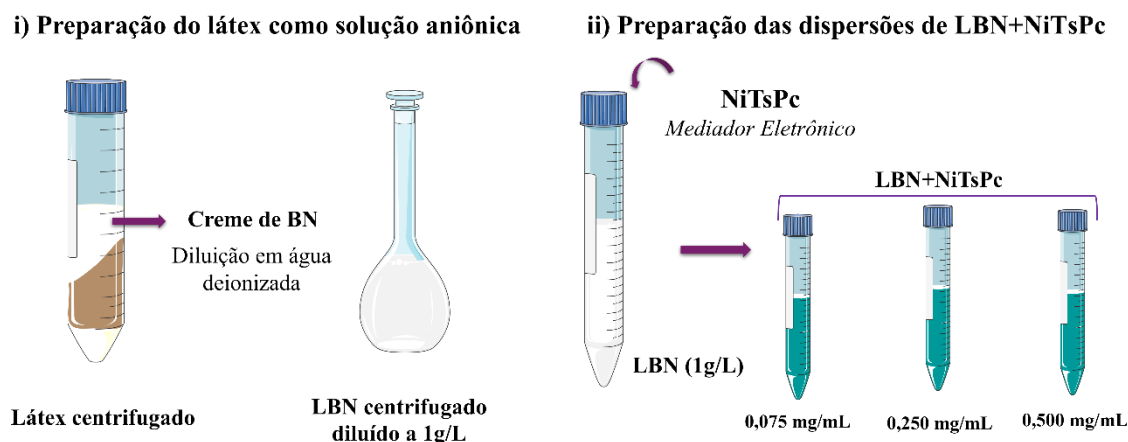


Figura 6. Representação ilustrativa da preparação das soluções aniônicas (i) LBN centrifugado diluído e (ii) dispersões de LBN+NiTsPc.

A deposição dos filmes foi realizada sobre eletrodo de vidro condutor (substratos de vidro recobertos com óxido de estanho dopado com índio - ITO, Sigma-Aldrich), com resistividade superficial de 70 – 100 Ω/sq . Os filmes foram crescidos manualmente pela técnica LbL, por meio da imersão alternada do substrato nas soluções catiônicas e aniônicas.

Inicialmente, o substrato foi imerso na solução catiônica de PEI por 5 minutos, promovendo a adsorção das moléculas, seguido de enxágue em água deionizada para a remoção do excesso de material, formando-se a primeira camada. Em seguida, o substrato foi imerso na solução aniônica de látex por 5 min, também seguido de lavagem, resultando na formação da primeira bicamada do filme PEI/BN (Figura 7). Esse procedimento foi repetido de forma sequencial até a obtenção do

número desejado de bicamadas. A mesma sequência de deposição foi aplicada utilizando-se a dispersão do látex com a incorporação de NiTsPc para a formação dos filmes PEI/BN+NiTsPc. Adicionalmente, empregou-se a dispersão contendo apenas NiTsPc para a obtenção dos filmes PEI/NiTsPc, com o objetivo de avaliar separadamente os efeitos da matriz polimérica e do mediador eletrônico na organização das camadas.

Nesse trabalho foi avaliado o efeito do número de camadas (5, 10, 15), a concentração do mediador eletrônico (0,075, 0,250 e 0,500 mg/mL), como também o tempo de imersão do substrato (3, 5 e 10 min) em ambas soluções, catiônicas e aniônicas.

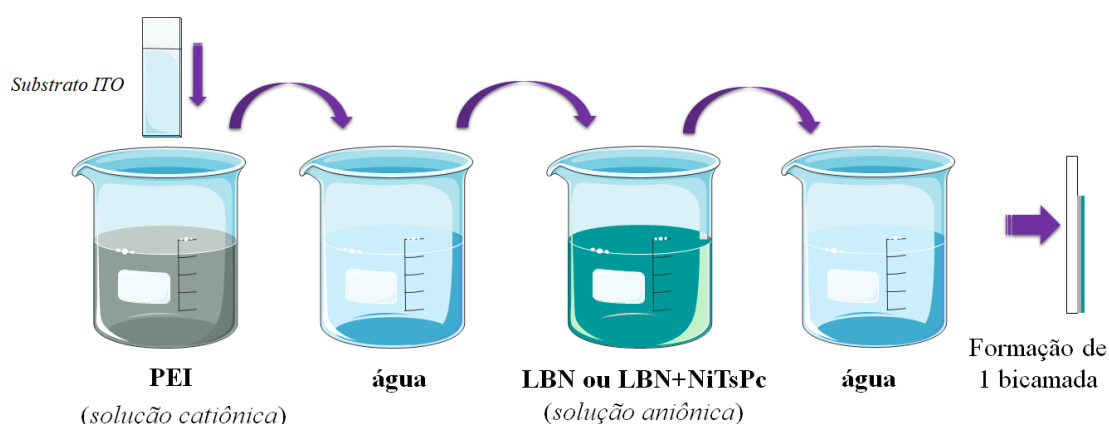


Figura 7. Representação ilustrativa do processo de deposição dos filmes LbL.

3.3 Caracterização da Dispersão

A molécula de NiTsPc apresenta absorção na região do visível, a qual depende fortemente do estado de agregação e da organização molecular. Com o objetivo de avaliar a organização das moléculas de NiTsPc em solução e a interação com a matriz de látex, foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção no UV-vis, espalhamento dinâmico de luz (DLS), potencial zeta e rastreamento de partículas (NTA). Todas as análises realizadas para a caracterização da dispersão foram conduzidas utilizando os equipamentos disponíveis no Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia da UNESP, Campus de Ilha Solteira.

Espectroscopia de Absorção no UV-Vis: O perfil de agregação das NiTsPc e os efeitos ópticos na matriz de látex foi avaliado utilizando o espectrofotômetro Cary 60 (Agilent Instruments)

empregando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Para as análises foram realizadas uma diluição de 35 vezes a partir da dispersão de 0,5 mg/L de BN+NiTsPc. A mesma diluição também foi realizada para a obtenção dos espectros da dispersão de BN e da solução de NiTsPc puros. Os espectros foram obtidos no intervalo de 200 a 800 nm.

Dispersão Dinâmica de Luz (DLS) e Potencial Zeta: as medidas de DLS e potencial zeta foram realizadas para estudar a influência do mediador eletrônico na distribuição do tamanho das partículas e na carga superficial (potencial zeta), respectivamente. As medições foram realizadas em um instrumento ZSU3100-Zetasizer Advance Lab (Malvern Panalytical Ltd) , utilizando dispersões de LBN (1 g/L) e LBN+NiTsPc contendo 0,500 mg/mL de NiTsPc, ambas diluídas 1500 vezes. Os valores médios de distribuição de tamanho foram obtidos por meio do software Zetasizer, correspondendo às médias aritméticas de três varreduras calculadas a partir dos perfis de correlograma.

Análise de Rastreamento de Nanopartículas (NTA): A análise de rastreamento de nanopartículas (NTA) foi utilizada para determinar a distribuição de tamanho e a concentração das partículas de látex, antes e após a incorporação do mediador eletrônico. As análises foram realizadas no equipamento NanoSight Pro HB5000 (Malvern Panalytical Ltd), equipado com um laser de 405 nm, conduzidas à temperatura ambiente, utilizando uma velocidade de fluxo de 0,4 mL/s. Foram empregadas dispersões de NRL (1 g/L) e de NRL+NiTsPc contendo diferentes concentrações de NiTsPc (0,075; 0,250 e 0,500 mg/mL), diluídas 300 vezes. Para cada amostra, foram realizadas cinco varreduras, com tempo de captura de vídeo de 11,5 s por aquisição. Os valores médios de distribuição de tamanho e concentração foram obtidos por meio do software NTA, correspondendo às médias aritméticas calculadas a partir do conjunto total de partículas analisadas.

3.4 Caracterização Estrutural e Morfológica dos Filmes Automontados

Crescimento dos filmes: O crescimento dos filmes foi acompanhado através da obtenção de espectros de absorção no UV-vis a cada duas bicamadas depositadas em substratos de ITO. Devido à absorção do substrato na região do ultravioleta ($\lambda < 350$ nm), o acompanhamento foi realizado na faixa de 500 a 800 nm. Nessa etapa de estudo, foi utilizada a concentração de 0,500 mg/mL do

mediador eletrônico com tempo de imersão de 5 minutos, sendo acompanhado o crescimento até a formação de 20 bicamadas.

Caracterização química e estrutural: A caracterização química e estrutural dos filmes foi realizada por espectroscopia de espalhamento Raman com o objetivo de avaliar a homogeneidade superficial e a integridade química das amostras. Foram analisados os filmes PEI/BN, PEI/NiTsPc e PEI/BN+NiTsPc formados sobre substratos de ITO. Os espectros Raman foram adquiridos em um espectrofotômetro micro-Raman Renishaw in-via, acoplado a um microscópio Leica, utilizando uma lente objetiva de abertura óptica de 50x e linha laser a 633 nm. Além das análises pontuais, foram realizados mapeamentos Raman em linha e em área, fixando a banda em 1557 cm^{-1} , a fim de avaliar a distribuição espacial dos componentes químicos e a uniformidade da deposição sobre a superfície dos filmes. Nessa etapa de estudo, foi utilizada a concentração de 0,500 mg/mL do mediador eletrônico com tempo de imersão de 5 minutos e crescimento de 10 bicamadas. As análises foram realizadas no Laboratório de Nanomateriais Nanoestruturados para Análises Ambientais e Biológicas (NanoAmbio) do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNESP, Campus de Presidente Prudente.

Morfologia: As análises morfológicas de superfície dos filmes PEI/BN, PEI/NiTsPc e PEI/BN+NiTsPc foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM), com o objetivo de avaliar a topografia, a homogeneidade e a rugosidade superficial das amostras. As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo EVO LS15, a uma tensão de 15,0 kV com metalização da superfície. As análises de AFM foram realizadas em um microscópio de força atômica, modelo Agilent 5500, pelo método de contato. Nessa etapa de estudo, para as medidas por AFM foi utilizada a concentração de 0,500 mg/mL do mediador eletrônico com tempo de imersão de 5 minutos e crescimento de 10 bicamadas.

Com o intuito de avaliar o efeito da morfologia superficial dos filmes na ausência do mediador eletrônico, foram realizadas análises de MEV em filmes PEI/BN com diferentes números de bicamadas (5, 10 e 15), mantendo-se constante o tempo de imersão de 5 minutos. Adicionalmente, foram realizadas análises de MEV em filmes contendo o mediador eletrônico (PEI/BN+NiTsPc), visando avaliar o efeito da concentração do mediador (0,075; 0,250 e 0,500

mg/mL), do número de bicamadas (5, 10 e 15) e do tempo de imersão do substrato (3, 5 e 10 minutos) sobre a morfologia superficial dos filmes. As análises morfológicas foram realizadas no Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia da UNESP, Campus de Ilha Solteira.

3.5 Otimização por Voltametria Cíclica (VC).

As medidas eletroquímicas empregadas para a otimização do número de bicamadas, da concentração e do tempo de imersão dos filmes foram realizadas por voltametria cíclica em eletrólito inerte e na presença de espécies eletroativas de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. O intuito das medidas foi analisar os efeitos das diferentes estruturas no processo de cinética de transferência de carga, como também determinar a área eletroativa dos filmes formados. As análises em eletrólito inerte foram conduzidas em cloreto de potássio (KCl) 0,1 mol/L, utilizando velocidade de varredura de 50 mV/s. Para os processos de transferência de carga e para o cálculo da área eletroativa dos filmes LbL, as medidas de voltametria cíclica foram realizadas em solução eletrolítica contendo 5 mmol/L de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ na presença de 0,1 mol/L de KCl como eletrólito, empregando velocidades de varredura de 5 a 300 mV/s.

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato portátil DropSens, modelo STAT400s, acoplado a uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, equipada com: eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl (3 mol/L), um fio de platina como eletrodo auxiliar e eletrodo de ITO modificado como eletrodo de trabalho.

Os filmes com melhor atividade de transferência de carga foram selecionados para a avaliação como plataforma sensorial.

3.6 Avaliação dos Filmes Automontados na Detecção de Paraquate

Inicialmente, a atividade eletroquímica dos filmes na presença de paraquate (PQ) foram realizadas utilizando filmes de PEI/BN+NiTsPc contendo 10 bicamadas. As medidas de voltametria cíclica foram obtidas na presença de PQ em concentração fixa de 1×10^{-4} mol/L, utilizando 0,1 mol/L de KCl como eletrólito de suporte. As medidas foram realizadas no intervalo de potencial de -1,0 a +1,0 V, com velocidade de varredura de 50 mV/s.

Para os filmes otimizados, foram obtidas curvas analíticas pelo método de adição múltipla de padrão, na faixa de concentração de $4,0 \times 10^{-8}$ a $3,85 \times 10^{-6}$ mol/L. Volumes sucessivos de uma solução aquosa estoque de PQ ($1,0 \times 10^{-4}$ mol/L) foram adicionados à célula eletroquímica contendo o eletrólito de suporte (KCl, 0,1 mol/L). As curvas analíticas foram obtidas utilizando as técnicas de voltametria cíclica (VC) e voltametria de pulso diferencial (DPV) em um intervalo de potencial de -1,0 a +1,0 V. Para as medidas de DPV, foram previamente conduzidas medidas de otimização dos parâmetros experimentais de amplitude de pulso e velocidade de varredura, obtendo as melhores condições analíticas com amplitude de pulso de 25 mV e velocidade de varredura de 25 mV/s. Em todas as técnicas eletroanalíticas empregadas foram realizadas medidas na ausência de PQ, as quais foram utilizadas para obtenção do sinal/ruído de fundo e empregados como desvios do branco nos cálculos de limite de detecção e quantificação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da Dispersão do Látex com e sem a Adição de NiTsPc

Em virtude de suas propriedades químicas, ópticas e eletroquímicas, a NiTsPc destaca-se como um mediador eletrônico promissor para a funcionalização de filmes automontados à base de LBN. Com o objetivo de avaliar a incorporação efetiva da NiTsPc na matriz coloidal do látex, foram preparadas dispersões de LBN, de NiTsPc em solução aquosa e de LBN contendo diferentes concentrações do mediador eletrônico (0,075; 0,250 e 0,500 mg/mL), as quais foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no UV-vis, espalhamento dinâmico de luz (DLS), potencial zeta e análise de rastreamento de nanopartículas (NTA).

O espectro de absorção do LBN exibe uma absorção contínua e decrescente ao longo da região UV-vis, característica de dispersões coloidais poliméricas, sem bandas eletrônicas bem definidas, em concordância com o caráter isolante da BN [86] (Figura 8 – linha pontilhada). Em contraste, a NiTsPc em solução aquosa apresenta bandas bem definidas associadas às transições eletrônicas do sistema aromático conjugado. Na região entre 250 e 350 nm, podem ser observadas as bandas de *Soret* (ou banda B), atribuídas às transições eletrônicas de maior energia [87]. Entre 550 e 700 nm, destaca-se a banda Q, atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos elétrons dos anéis benzênicos do macrociclo de ftalocianina [87,88].

A banda Q apresenta um desdobramento característico, com a presença de um ombro entre 650 nm e 670 nm, associado à coexistência de espécies monoméricas e agregadas na dispersão. Esse comportamento é típico das ftalocianinas que apresentam forte tendência à autoagregação em solução por meio de interações π - π entre os macrociclos aromáticos. De modo geral, a banda Q em menores comprimentos de onda está relacionada às espécies agregadas, enquanto as em maiores comprimentos de onda é atribuída às espécies monoméricas [89,90]. Assim, a maior intensidade de absorção em 619 nm observada (Figura 8) sugere uma predominância de espécies agregadas em relação à forma monomérica.

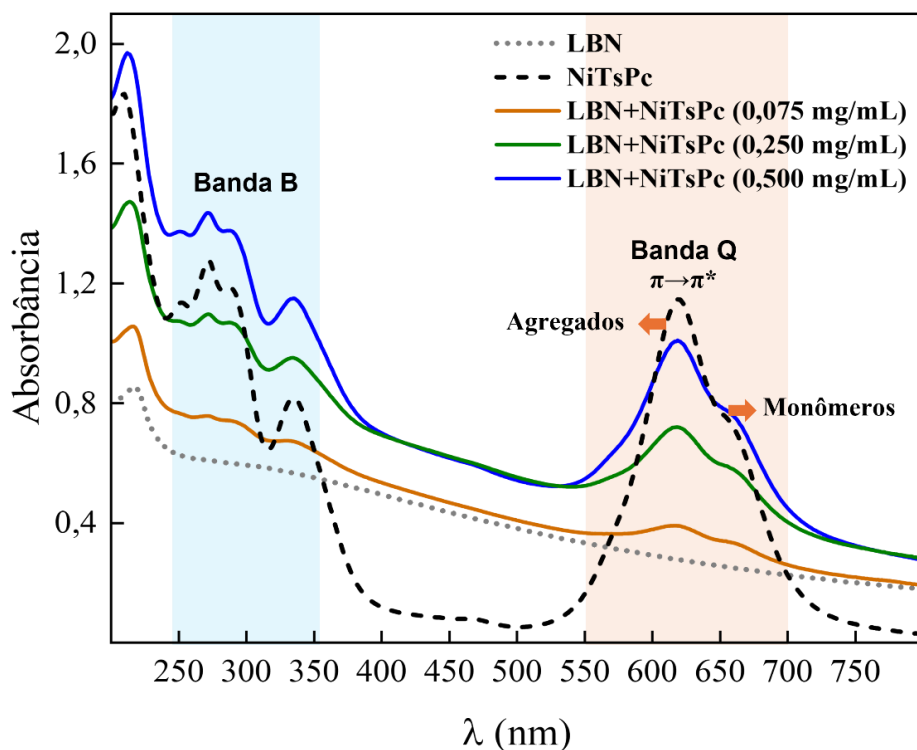


Figura 8. Espectros de absorção no UV-vis para as dispersões de LBN (linha pontilhada), NiTsPc (linha tracejada) e LBN+NiTsPc (linha contínua). Os espectros de absorção para LBN+NiTsPc foram obtidas para as concentrações de 0,075; 0,250 e 0,500 mg/mL do mediado eletrônico.

A fim de avaliar quantitativamente a distribuição das espécies agregadas e monoméricas associadas à banda Q), os espectros UV-Vis foram submetidos à análise por deconvolução utilizando funções gaussianas (Figura 9). Os ajustes confirmaram a presença de duas componentes espectrais centradas em aproximadamente 620 nm e entre 668 e 676 nm para todas as dispersões analisadas, como apresentado em todos os ajustes da Figura 9. A dispersão de NiTsPc pura apresentou uma banda localizada em 620 nm com contribuição relativa de 84,2% da área total do espectro, em concordância com os elevados valores de altura máxima de absorção e largura à meia altura (FWHM) apresentados na Tabela 1, corroborando a predominância de espécies agregadas na solução.

Após a incorporação da NiTsPc ao LBN foi observada a manutenção das bandas principais (Figura 8), indicando que a interação com a matriz de látex não altera significativamente as transições eletrônicas predominantes da ftalocianina. No entanto, foram observadas alterações na posição e na contribuição relativa da banda atribuída às espécies monoméricas. Para as dispersões

de LBN contendo menores concentrações de NiTsPc (0,075 e 0,250 mg/mL), a banda associada aos monômeros deslocou-se para menores comprimentos de onda (668 – 670 nm), acompanhada por um aumento de sua contribuição relativa para aproximadamente 20% (Figura 9). Adicionalmente, foi observada uma redução dos valores de FWHM da banda associada aos agregados (Tabela 1), indicando uma distribuição mais homogênea dos estados eletrônicos da NiTsPc em decorrência da interação com a matriz coloidal do látex. Esses resultados sugerem que a presença do LBN favorece uma redistribuição parcial entre as espécies agregadas e monoméricas, promovendo maior dispersão das moléculas de NiTsPc.

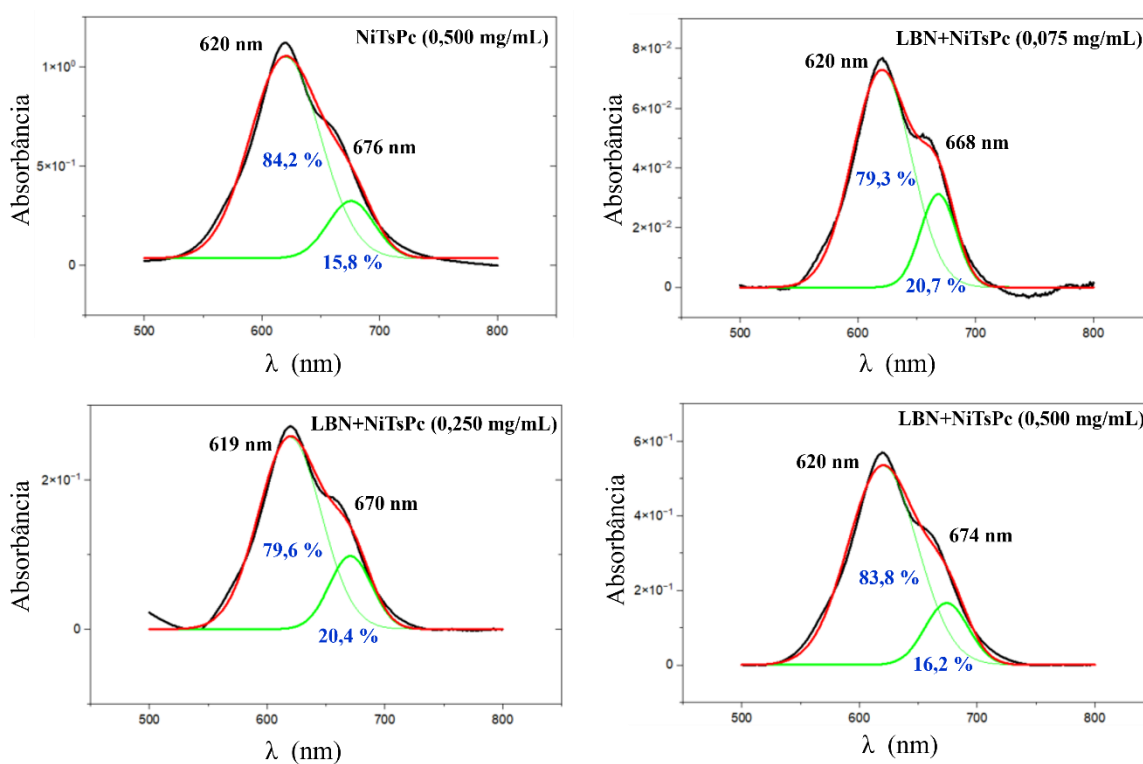


Figura 9. Curvas de deconvolução dos espectros de absorção UV-Vis para as dispersões de NiTsPc e LBN+NiTsPc: linha preta representa o espectro original, linha vermelha os espectros ajustados (*Gauss fitting*), e linha verde os máximos obtidos usando a função gaussiana (Software OriginPro 2024b).

Para a maior concentração de NiTsPc (0,500 mg/mL), foi observado um aumento da largura da banda dos agregados (FWHM = 69,4 nm), acompanhado por um incremento de sua contribuição relativa para 83,8 %, enquanto a contribuição da componente monomérica diminuiu para 16,2 %. Esses valores são próximos aos observados para a NiTsPc na ausência de LBN, sugerindo que, em

concentrações mais elevadas, as interações intermoleculares entre moléculas de NiTsPc tornam-se predominantes em relação às interações NiTsPc-LBN. Consequentemente, há uma maior tendência à formação de espécies agregadas, resultando em um comportamento semelhante ao da dispersão de NiTsPc pura.

Tabela 1. Parâmetros pela deconvolução dos espectros UV-Vis para as dispersões de NiTsPc e LBN+NiTsPc.

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	FWHM (nm)	Altura máxima	Área integrada	Contribuição relativa (%)
NiTsPc	620	70,6	1,012	76,0	84,2
	676	46,4	0,288	14,2	15,8
LBN + NiTsPc (0,075 mg/mL)	620	58,9	0,073	4,6	79,3
	668	35,8	0,031	1,20	20,7
LBN + NiTsPc (0,250 mg/mL)	619	62,6	0,257	17,1	79,6
	670	42,2	0,098	4,40	20,4
LBN + NiTsPc (0,500 mg/mL)	620	69,4	0,533	39,4	83,8
	674	20,4	0,166	7,60	16,2

Após a incorporação da NiTsPc ao LBN, os espectros das dispersões LBN+NiTsPc preservam claramente as bandas características da NiTsPc, tanto na região da banda B quanto na banda Q, confirmando a dispersão das moléculas de NiTsPc na matriz do látex, mantendo a presença de espécies agregadas e monoméricas (Figura 8 – linhas contínuas) mostrando que a estrutura da molécula foi preservada. O aumento progressivo da intensidade das bandas da NiTsPc em função do aumento de sua concentração indica que a incorporação do mediador eletrônico ocorreu de maneira proporcional à quantidade de mediador adicionada. A ausência de deslocamentos significativos nas posições das bandas Q, sugere que as propriedades eletrônicas fundamentais da NiTsPc são preservadas após a interação com as partículas de látex. Esse

comportamento indica uma interação estável, mantendo o perfil de agregação das NiTsPc, possivelmente mediada por interações eletrostáticas entre os grupos sulfônicos da NiTsPc e as proteínas/fosfolipídios do látex, além de interações hidrofóbicas [91]. Essa estabilidade permite a retenção das espécies eletroativas sem comprometer suas propriedades ópticas, aspecto essencial para aplicações em filmes e para o desempenho espectroeletroquímico desses materiais.

A influência da dispersão das moléculas de NiTsPc na estabilidade e na distribuição de tamanho das partículas de látex foi avaliada por DLS, potencial zeta e NTA. O LBN é um sistema coloidal complexo, composto por partículas de borracha envoltas por uma monocamada lipídica associada a proteínas e fosfolipídios, além de outras frações não borrachas. Tipicamente, esse sistema apresenta uma distribuição bimodal de tamanhos, com partículas pequenas ($\phi < 250$ nm) e partículas grandes de borracha ($\phi > 250$ nm), sendo os componentes não borracha fundamentais para a estabilidade coloidal por meio de interações eletrostáticas [92].

As medições de DLS para o LBN centrifugado indicaram um tamanho médio de partículas de aproximadamente 220 nm, com um índice de polidispersidade (PDI) elevado (Tabela 2), confirmando polidispersidade do sistema. O valor negativo do potencial zeta (-32,4 mV) confirma a boa estabilidade coloidal do látex, sugerindo a presença de proteínas e fosfolipídios negativos na superfície das partículas de borracha, mesmo após o processo de centrifugação. Após a adição de NiTsPc, observou-se um deslocamento da distribuição de tamanho para valores ligeiramente maiores, com tamanhos médios entre 230 e 259 nm, dependendo da concentração do mediador eletrônico, como mostrado na Figura 10. Esse aumento aparente do diâmetro hidrodinâmico pode ser atribuído à adsorção da NiTsPc na superfície das partículas de borracha e à formação de estruturas supramoleculares envolvendo o mediador eletrônico e os componentes não borracha que estabilizam as partículas de borracha no látex.

Tabela 2. Tamanho médio das partículas e potencial zeta obtidos por DLS para amostras de LBN e LBN+NiTsPc a diferentes concentrações.

Concentração de NiTsPc	LBN	LBN+NiTsPc		
	-	0,075 (mg/mL)	0,250 (mg/mL)	0,500 (mg/mL)
Tamanho médio (nm)	220,1±19,8	249,1±14,5	230,0±14,9	259,3±8,2
PDI	0,698	0,670	0,740	0,590
Potencial Zeta (mV)	-32,4±2,5	-36,0±1,0	-35,6±1,6	-33,7±2,1

Apesar do aumento do tamanho médio, os valores de potencial zeta permaneceram negativos (Tabela 2), indicando que a estabilidade coloidal do sistema foi preservada. Os valores de PDI das dispersões LBN+NiTsPc revelam que, embora o sistema permaneça polidisperso, não ocorre desestabilização do coloide. Isso sugere que a presença dos grupos sulfonados da NiTsPc reforça a carga superficial negativa, intensificando a repulsão eletrostática e minimizando processos de agregação das partículas de borracha presentes no látex, o que pode ser favorável para a deposição controlada de filmes LbL.

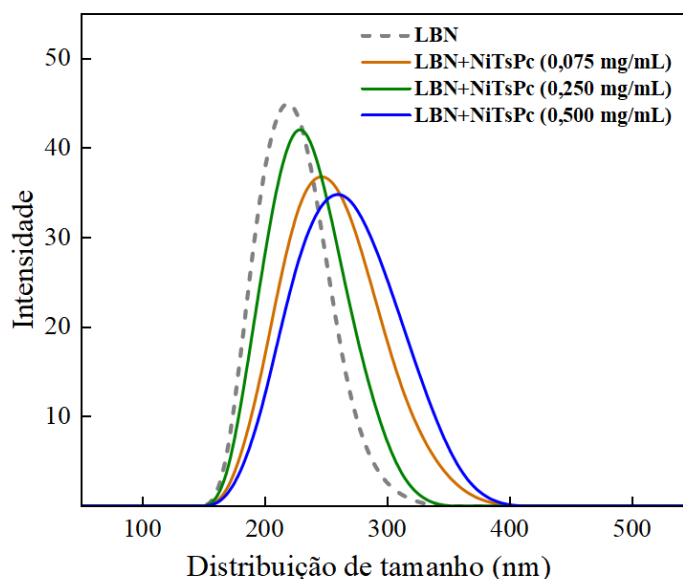


Figura 10. Distribuições de tamanho obtidas por DLS para dispersões de LBN e LBN+NiTsPc.

A técnica NTA foi utilizada de forma complementar aos resultados de DLS, permitindo a determinação do tamanho e da concentração das partículas de LBN e a influência da incorporação de NiTsPc. Para o LBN, observou-se um tamanho médio de 167 nm e uma moda em aproximadamente 109,5 nm, indicando predominância de partículas pequenas de borracha, esperado para o látex centrifugado. No entanto, o valor D90 (245 nm) evidencia a presença de partículas maiores, como mostrado na Tabela 3, reforçando a característica polidispersa observada nas medidas de DLS.

Após a incorporação da NiTsPc, as distribuições de tamanho apresentaram dependência da concentração de NiTsPc adicionado ao LBN. Para as dispersões com 0,075 e 0,250 mg/mL, os tamanhos médios permaneceram próximos aos do LBN puro (Figura 11A). No entanto, na maior

concentração de NiTsPc (0,500 mg/mL) observou-se uma redução no tamanho médio de 167 nm para 148 nm e diminuição do D90 de 245 para 210 nm. Isso indica uma distribuição mais estreita e menor contribuição de partículas maiores (Figura 11B), validando a hipótese de que a presença de NiTsPc influencia diretamente o reordenamento conformacional da estrutura das partículas de borracha em dispersão. Esse processo pode ser atribuído à interações que promovem a ancoragem superficial da NiTsPc, contribuindo para a repulsão eletrostática melhorando a estabilização do sistema.

Tabela 3. Distribuição de tamanho e concentração de partículas obtidas por NTA para amostras de LBN e LBN+NiTsPc a diferentes concentrações. Medidas realizadas com laser 405 nm.

Concentração de NiTsPc	LBN	LBN+NiTsPc		
	-	0,075 (mg/mL)	0,250 (mg/mL)	0,500 (mg/mL)
Moda (nm)	109,5	100,5	118,5	102,5
Tamanho Médio (nm)	167 ± 10	160 ± 6	169 ± 14	148 ± 6
Concentração (partículas/mL)	4,96E+10 ± 7,23E+09	5,07E+10 ± 3,91E+09	5,27E+10 ± 4,14E+09	4,56E+10 ± 4,37E+09
D10 (nm)	101	93	100	89
D50 (nm)	136	144	144	130
D90 (nm)	245	229	240	210
Span	1,06	0,95	0,98	0,93

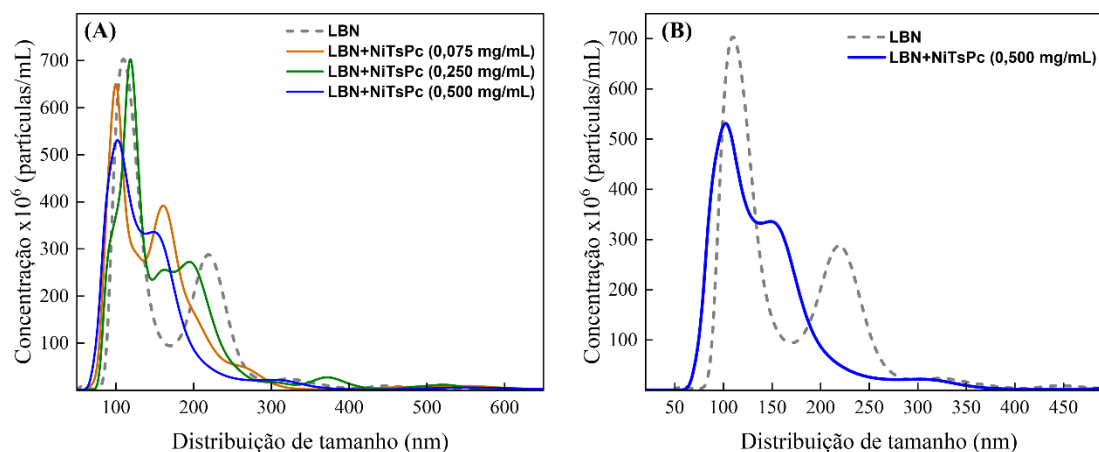


Figura 11. (A) Distribuição de tamanho em função da concentração obtidas por NTA para dispersões de LBN e LBN+NiTsPc a diferentes concentrações do mediador eletrônico. (B) Comparação das distribuições de tamanho das dispersões LBN e LBN+NiTsPc (0,500 mg/mL).

Nas medidas de NTA, outro parâmetro relevante é o *span*, que quantifica a largura da distribuição de tamanho, fornecendo maior compreensão da amplitude e variabilidade das amostras. Como listado na Tabela 3, ambas medidas obtidas, para as dispersões LBN e LBN+NiTsPc, apresentam valores de *span* consistentes com amostras polidispersas, confirmando a variabilidade inerente ao sistema coloidal, também observada por DLS.

Os resultados de NTA também revelaram um leve aumento na concentração de partículas para as dispersões com 0,075 e 0,250 mg/mL de NiTsPc, apresentando valores de $5,07 \times 10^{10}$ e $5,27 \times 10^{10}$ partículas/mL, respectivamente, em comparação ao LBN puro ($4,96 \times 10^{10}$ partículas/mL). Por outro lado, na maior concentração de NiTsPc adicionada, a concentração de partículas foi ligeiramente inferior à do LBN puro, atribuível ao aumento da fração de partículas menores, cujo movimento browniano mais intenso pode reduzir a eficiência de detecção individual pelo NTA, uma vez que os parâmetros de detecção foram padronizados para todas as amostras analisadas. Essa tendência não indica perda de estabilidade coloidal e é confirmada pelas distribuições de tamanho, enquanto o LBN puro (Figura 12A) apresenta uma faixa de tamanhos mais ampla, a dispersão contendo 0,500 mg/mL de NiTsPc (Figura 12B) exibe uma distribuição concentrada em tamanhos menores.

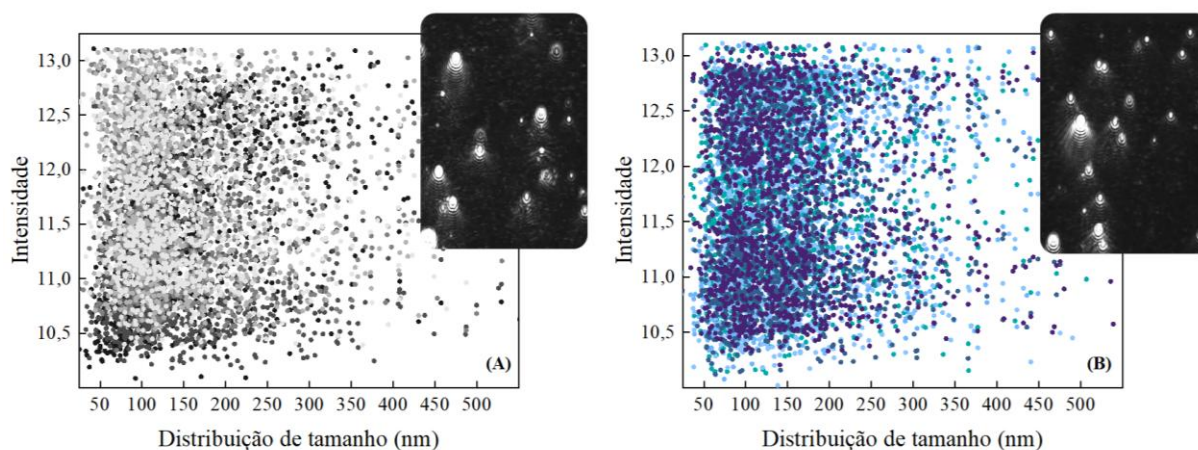


Figura 12. Intensidade em função da distribuição de tamanho e imagens por NTA para (A) LBN e (B) LBN+ NiTsPc (0,500 mg/mL).

Os resultados da caracterização da dispersão do látex indicam que a NiTsPc é dispersa de maneira efetiva e estável à matriz do LBN, mantendo a integridade das partículas de borracha, a retenção do mediador eletrônico e a preservação das propriedades ópticas da NiTsPc.

4.2. Crescimento do Filme LbL.

Com o intuito de avaliar a deposição e o crescimento dos filmes LbL sobre o substrato, o processo de formação foi monitorado por espectroscopia de absorção no UV-vis ao longo das etapas de automontagem. Os espectros foram registrados a cada duas bicamadas depositadas, variando de 2 a 20 bicamadas, conforme apresentado na Figura 13.

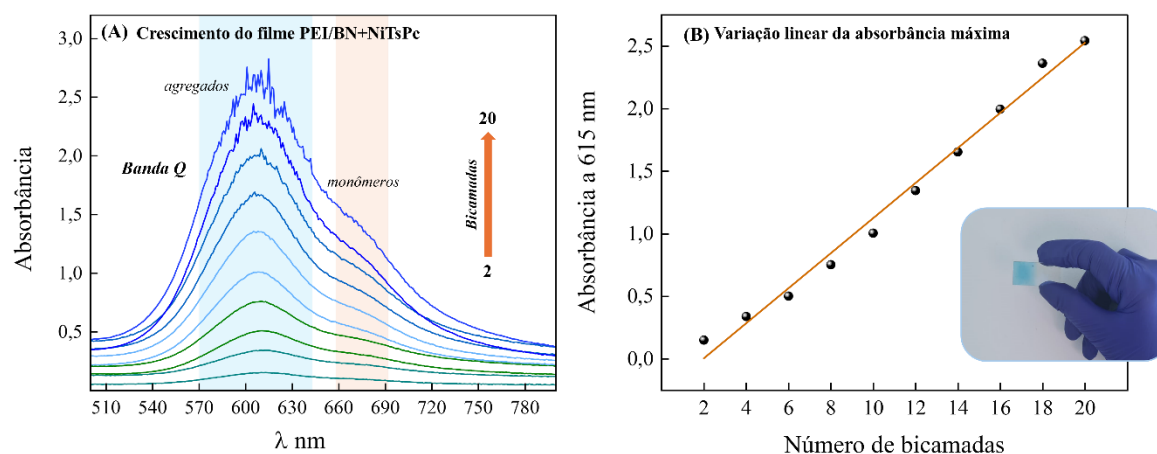


Figura 13. (A) Espectros de absorção UV-Vis do filme PEI/BN+NiTsPc com concentração de NiTsPc de (0,500 mg/mL) a cada duas bicamadas depositadas por LbL em substratos de ITO. (B) variação linear da absorbância máxima da banda em 615 nm em função do número de bicamadas depositadas.

Durante o crescimento do filme PEI/LBN+NiTsPc, observou-se o aumento linear da banda Q, com máximo de absorção em aproximadamente 615 nm e um ombro em torno de 680 nm, conforme o acréscimo do número de bicamadas depositadas (Figura 13A). Este comportamento está associado ao perfil óptico do material na região do visível, relacionado às transições eletrônicas do macrociclo da ftalocianina [93]. Assim, a variação linear da absorbância em função do número de bicamadas (Figura 13B) confirma que o crescimento do filme ocorre de forma controlada, com incremento constante da quantidade de LBN+NiTsPc a cada ciclo de automontagem. Nesse sentido, os incrementos de absorbância podem ser atribuídos exclusivamente às moléculas de NiTsPc, em razão da ausência de absorção significativa do LBN nessa região espectral, conforme discutido anteriormente (Figura 8).

Diferentemente de filmes obtidos por outras técnicas de deposição, nos quais o aumento da espessura pode induzir deslocamentos batocrômicos (para menores energias) devido à

sobreposição de orbitais do metal central nas ftalocianinas [93], o método LbL preservou a posição das bandas de absorção. Esse resultado está em consonância com estudos envolvendo filmes NiTsPc/PAH preparados por LbL, nos quais foi observado o crescimento linear da absorbância em função do número de bicamadas. Nesse sistema, o crescimento é governado por interações eletrostáticas entre os grupos sulfonato da NiTsPc e os grupos amônio do PAH, favorecendo a deposição homogênea e a ausência de reorganizações eletrônicas significativas [90]. De modo semelhante, filmes NiTsPc/DODAB também foram preparados pela técnica LbL e caracterizados por espectroscopia FTIR e UV-Vis, evidenciando um processo de deposição homogêneo e controlado. Nesse sistema foi avaliado o efeito da concentração da NiTsPc, evidenciando a influência da concentração no estado conformacional do DODAB, com a imobilização na forma de vesículas em menores concentrações, enquanto em concentrações mais elevadas predominam estruturas não vesiculares [61].

Portanto, a preservação das posições espectrais observadas neste trabalho reforça que a utilização do LBN, como solução aniônica não compromete o crescimento do filme. Além disso, indica que a interação entre a NiTsPc e a matriz de BN mantém a integridade das transições eletrônicas do mediador eletrônico, confirmando a eficiência da técnica LbL na construção controlada de filmes nanoestruturados e garantindo a uniformidade da deposição ao longo do processo de crescimento.

4.3 Avaliação do Efeito do Mediador Eletrônico

4.3.1. Caracterização estrutural e morfológica

A preservação da estrutura química e a organização em nível molecular da NiTsPc nos filmes LbL foram avaliadas por espectroscopia de espalhamento Raman. O espectro Raman do filme LbL de PEI/BN apresentou bandas características da BN (Figura 14), com banda de maior intensidade em aproximadamente 1665 cm^{-1} , atribuído ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ da cadeia de isopreno. Os sinais em 1451 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} são associados ao estiramento simétrico e à deformação de grupos metila (CH_3 -), respectivamente. Já as bandas em 1311 cm^{-1} e 1131 cm^{-1} correspondem aos modos vibração de deformação assimétrica e simétrica fora do plano, torção e oscilação do grupo metileno, e o sinal a 1207 cm^{-1} atribuído à deformação $=\text{C}-\text{H}$ no plano. As bandas em 1038 cm^{-1} e 996 cm^{-1} estão associadas às deformações fora do plano do grupo metileno e ao estiramento

carbono-metileno (C-CH₂), vibrações típicas da estrutura hidrocarbonada da borracha [94], confirmando a formação dos filmes de PEI/BN com manutenção da estrutura da cadeia principal da BN.

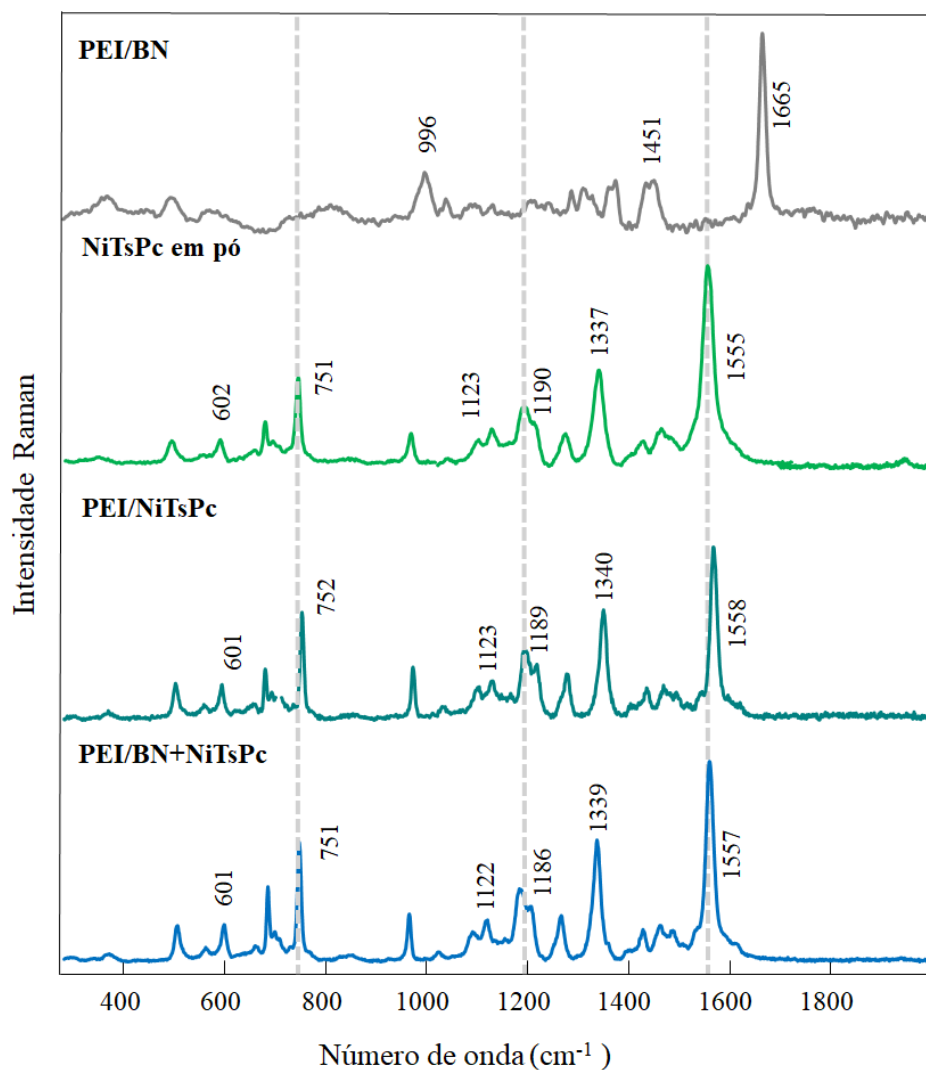


Figura 14. Espectros Raman obtidos da superfície dos filmes de PEI/BN, PEI/BN+NiTsPc, PEI/NiTsPc. O espectro Raman da NiTsPc em pó é apresentado como referência. Linha de laser = 633 nm.

No filme PEI/NiTsPc, foi observada presença das bandas características da molécula de ftalocianina. A banda mais intensa em aproximadamente 1558 cm⁻¹, correspondente ao estiramento combinado C=N + C=C do grupo isoindol [35-36], a banda localizada em 1189 cm⁻¹ atribuída ao estiramento dos grupos sulfonato (SO₃⁻), sendo um sinal característico da NiTsPc, como também

indicativo das interações eletrostáticas entre a NiTsPc e a PEI [95]. Tais atribuições foram confirmadas pela similaridade com o espectro Raman do pó de NiTsPc (Figura 14), cujas principais atribuições se encontram listadas na Tabela 4.

Tabela 4. Principais atribuições dos modos vibracionais observados nos espectros obtidos por espectroscopia Raman. Espectros vibracionais obtidos para os filmes PEI/BN+NiTsPc, PEI/NiTsPc e da NiTsPc em pó.

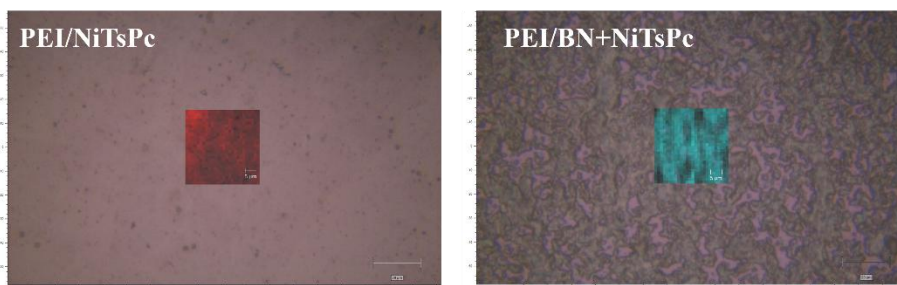
Atribuição Vibracional	NiTsPc (cm ⁻¹)	PEI / NiTsPc (cm ⁻¹)	PEI/BN+NiTsPc (cm ⁻¹)
Estiramento C=N / C=C (grupo isoindol)	1555	1558	1557
Estiramento do anel pirrol (ν C–N / C–C)	1337	1340	1339
Deformação C–N angular no plano (γ C–N)	1270	1269	1268
Estiramento de grupos sulfonato (ν SO ₃ ⁻)	1190	1189	1186
Deformação C–H angular no plano (γ C–H)	1123	1123	1122
Vibração do anel/macrociclo	751	752	751
Deformação C–H angular fora do plano (γ C–H)	688	690	689
Deformação do macrociclo / isoindol	602	601	601

Para o filme PEI/BN+NiTsPc, foi observada a predominância do espectro característico da NiTsPc, atribuída à elevada seção de choque Raman das moléculas de ftalocianina (Figura 14) [90] em relação ao sinal de BN. A presença simultânea da BN e NiTsPc resulta em pequenas modificações no ambiente supramolecular da ftalocianina, evidenciadas por pequenos deslocamentos para menores número de onda nas bandas Raman após a incorporação da BN (Tabela 4). Esses deslocamentos sugerem que a matriz da BN influencia as interações eletrostáticas da NiTsPc, possivelmente modificando o acoplamento intermolecular. A banda associada aos grupos sulfonato também apresenta um deslocamento de 1189 cm⁻¹ para 1186 cm⁻¹. Por outro lado, as bandas em 751 cm⁻¹ e 689 cm⁻¹, atribuídas a vibrações do macrociclo, confirmam a integridade estrutural da NiTsPc e a incorporação efetiva do mediador na matriz de BN [95].

De forma complementar, o mapeamento Raman em área e em linha dos filmes PEI/NiTsPc e PEI/BN+NiTsPc confirmam a distribuição homogênea da molécula NiTsPc ao longo de toda a superfície dos filmes (Figuras 15A e 15B). No filme PEI/NiTsPc, observou-se uma dispersão

uniforme do mediador eletrônico em toda a superfície. No entanto, no filme PEI/BN+NiTsPc, embora a distribuição global também seja homogênea, foram identificadas regiões localizadas de menor intensidade Raman, possivelmente associadas ao mascaramento parcial do sinal ou à interferência das partículas de BN. Esses resultados confirmam a incorporação efetiva e a integridade estrutural da NiTsPc nos filmes, ao mesmo tempo em que evidenciam diferenças na organização supramolecular e morfologia de superfície induzidas pela presença das partículas de BN.

(A) Mapeamento em área



(B) Mapeamento em linha

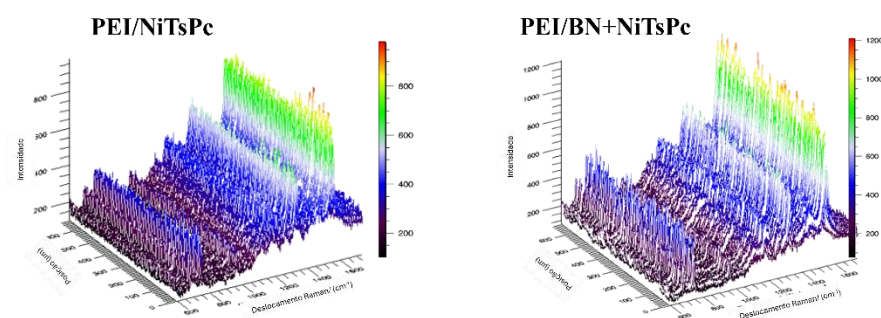


Figura 15. (A) Imagens do mapeamento de área obtidos a partir da intensidade da banda em 1557 cm^{-1} e (B) espectros obtidos pelo mapeamento de linha da superfície dos filmes de PEI/BN+NiTsPc e PEI/NiTsPc. Linha de laser = 633 nm .

A tendência à agregação molecular em filmes LbL baseados em MTsPc, incluindo a NiTsPc, tem sido amplamente reportada na literatura, estando diretamente relacionada às fortes interações intermoleculares do tipo π - π entre os macrociclos aromáticos [20,43]. A morfologia superficial dos filmes foi influenciada pela composição das camadas, como demonstraram as imagens de MEV e AFM (Figura 16). O filme PEI/NiTsPc (Figura 16A) apresentou uma superfície relativamente homogênea, com baixa variação topográfica e menor rugosidade quadrática média ($\text{RMS} = 64\text{ nm}$). As imagens de MEV confirmam um recobrimento uniforme do substrato sem a presença de agregados proeminentes, embora pequenas regiões localizadas indiquem uma

tendência à auto-organização supramolecular por empilhamento, característica das ftalocianinas [44,45]. Esse comportamento indica uma organização molecular mais compacta e, possivelmente, anisotrópica das moléculas de NiTsPc ao longo do crescimento LbL, semelhante ao observado para filmes de PAH/NiTsPc [90].

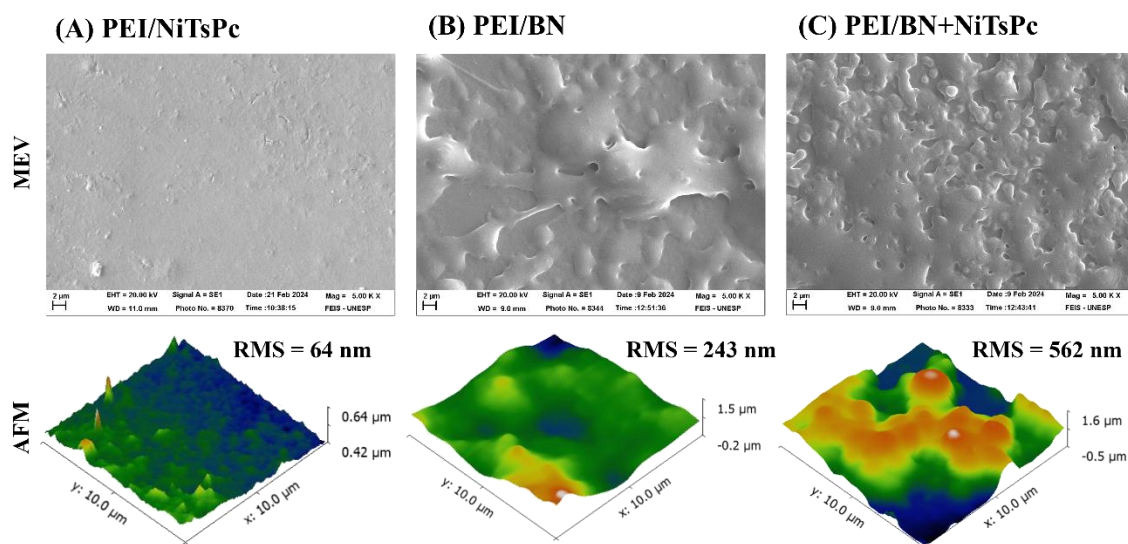


Figura 16. Imagens de MEV e AFM obtidas de filmes de (A) PEI/NiTsPc, (B) PEI/BN e (C) PEI/BN+NiTsPc. Filmes contendo 10 bicamadas. Imagens de MEV com ampliações de 5000x e barra de escala de 2 µm.

Em contraste, o filme PEI/BN exibe morfologia heterogênea, com superfície não uniforme (Figura 16B), apresentando uma rugosidade de $RMS = 243 \text{ nm}$, sendo superior à observado para o filme PEI/NiTsPc. Algumas estruturas esféricas observadas podem ser atribuídas a partículas individuais de borracha parcialmente deformadas; esses resultados coincidem com os obtidos a partir de filmes LbL de PANI/BN [16]. As imagens do MEV confirmaram a coalescência e deformação das partículas, impulsionadas pela tensão interfacial e pelas forças adesivas superficiais, resultado de processos de secagem e interações interfaciais entre partículas adjacentes [14]. Esses fenômenos promovem a ruptura das fronteiras interpartículas e a interpenetração entre partículas vizinhas, resultando em uma morfologia heterogênea com domínios variáveis [92].

Por outro lado, o filme PEI/BN+NiTsPc apresenta a morfologia mais heterogênea com regiões irregulares e com maior variação topográfica ao longo da superfície (Figura 16C), refletida em elevada rugosidade superficial ($RMS = 562 \text{ nm}$) quando comparada com os demais filmes. Em ambas as imagens de AFM e MEV observa-se que as estruturas esféricas atribuídas às partículas

de borracha se tornam mais preservadas quando comparadas com as observadas no filme PEI/BN sem a presença do mediador eletrônico. Este resultado indica que a NiTsPc atua como um estabilizador que limita a difusão e a coalescência interpartículas durante a deposição e secagem. Esse comportamento colabora com os resultados obtidos por DLS e NTA, indicando a formação de uma camada funcional eletrostática das NiTsPc que preserva a forma das partículas presentes no látex, inibindo a fusão estrutural observada sem o mediador eletrônico.

4.3.2. Caracterização eletroquímica

O efeito do mediador eletrônico na resposta eletroquímica foi avaliado por meio da voltametria cíclica. Os voltamogramas registrados no eletrólito inerte (Figura 17A) mostram que o filme PEI/BN apresenta um comportamento predominantemente capacitivo com ausência de picos redox, refletindo o caráter isolante da BN. Em contraste, os filmes PEI/NiTsPc e PEI/BN+NiTsPc exibem processos redox pouco definidos, atribuídos aos processos de redução irreversível do anel macrocíclico da ftalocianina em -731 mV e ao par reversível $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ em $760/710$ mV vs. Ag/AgCl [90], confirmando a atividade eletroquímica do mediador eletrônico.

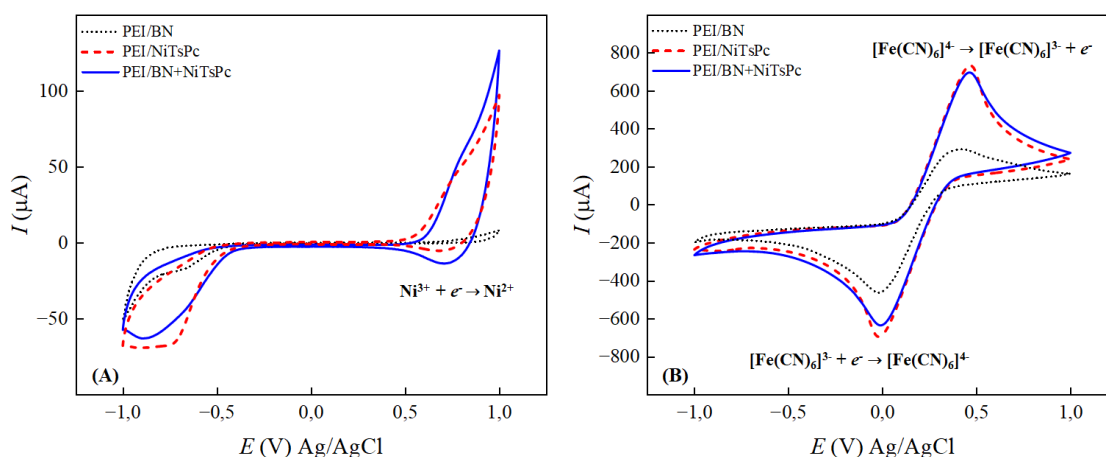


Figura 17. Voltamogramas cíclicos em (A) KCl 0,1 mol/L e (B) 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ obtidos para filmes PEI/BN, PEI/NiTsPc e PEI/BN+NiTsPc. $v = 50$ mV/s.

Em sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Figura 17B) foram observados picos característicos do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, sendo os valores de potencial e correntes de pico utilizados para determinar os efeitos de transferência de carga dos filmes. O filme PEI/BN apresentou valores da razão de correntes de (I_{pa}/I_{pc}) de 0,64, indicando limitações no processo de transferência de massa, como

esperado para materiais isolantes. Além disso, o elevado valor de (ΔE_p) observado, em conjunto com o valor de potencial de meia-onda ($E_{m/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$), conforme os valores listados na Tabela 5, também reforça que o sistema apresenta cinética de transferência de carga lenta, cuja difusão pode estar limitada pela matriz isolante da borracha.

Em contraste, ambos os filmes contendo NiTsPc (PEI/NiTsPc e PEI/BN+NiTsP) apresentaram picos anódicos e catódicos mais definidos, bem como maiores correntes de pico, refletindo maior densidade de centros redox ativos e menor barreira à transferência de elétrons, conforme indicado pela razão de correntes de pico (1,05 para PEI/NiTsPc e 1,09 para PEI/BN+NiTsPc), o que sugere maior equilíbrio entre os processos redox. É importante notar que os valores de corrente de pico foram próximos em ambos os filmes, sugerindo que o mediador eletrônico apresenta a mesma disponibilidade da densidade de centros redox ativos, independente da presença da matriz de BN.

Entretanto, os valores de ΔE_p (Tabela 5) se encontram significativamente superior ao valor teórico de 59 mV, evidenciando que, embora haja melhora na transferência eletrônica com a incorporação do mediador eletrônico, o sistema apresenta uma diminuição da reversibilidade redox e com limitações cinéticas. Essas limitações podem ser atribuídas ao arranjo supramolecular decorrente da interação com as cadeias poliméricas do PEI, uma vez que em ambos os filmes foram observadas as mesmas características.

Tabela 5. Valores de corrente e potenciais redox obtidos em 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4-}$ a 50 mV/s para os filmes PEI/BN, PEI/NiTsPc e PEI/BN+NiTsPc.

Filmes	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	I_{pa}/I_{pc}	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{m/2}$ (mV)
PEI/BN	296	464	0,64	412	18	394	215
PEI/NiTsPc	736	700	1,05	467	18	449	242
PEI/BN+NiTsPc	699	640	1,09	460	11	449	235
ITO	874	819	1,07	443	0,65	442	222

O estudo da velocidade de varredura (Figura 18) demonstrou que, as correntes de pico anódica e catódica aumentam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($I_p \propto v^{1/2}$). Esse comportamento está de acordo com a equação de Randles-Sevcik [96], indicando que o processo eletroquímico é quase-reversível e controlado por difusão (Equação 1).

$$Randles-Sevcik \quad I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (1)$$

sendo I_p a corrente de pico, A a área superficial eletroativa (cm^2), D o coeficiente de difusão da espécie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [97], n o número de elétrons transferidos ($n = 1$), v a velocidade de varredura e C a concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($2,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$).

Todos os filmes apresentaram um incremento da corrente de pico, bem como um deslocamento dos picos com o aumento da velocidade de varredura. Esse comportamento está relacionado à alteração do gradiente de concentração e, conseqüentemente, ao comportamento da camada de difusão próxima à superfície do eletrodo [96].

A área superficial eletroativa dos filmes foi estimada a partir da inclinação da curva $I_p = f(v^{1/2})$ equação de *Randles-Sevcik*. Os valores de área eletroativa obtidos evidenciaram diferenças significativas entre os diferentes filmes e em relação ao eletrodo ITO não modificado, que apresentou a maior área eletroativa ($0,831 \text{ cm}^2$), conforme o esperado para uma superfície condutora sem recobrimento polimérico. O filme PEI/BN apresentou uma área significativamente reduzida ($0,226 \text{ cm}^2$), confirmando o caráter isolante da BN e sua influência na limitação de transferência de carga. Em contraste, o filme PEI/BN+NiTsPc apresentou uma área eletroativa maior ($0,623 \text{ cm}^2$) quando comparado com o filme PEI/BN, evidenciando novamente a eficiência da NiTsPc como mediador eletrônico, sendo semelhante a observada somente para o filme PEI/NiTsPc ($0,696 \text{ cm}^2$). Esses resultados corroboram os dados de voltametria cíclica e confirmam o papel fundamental da NiTsPc na modulação das propriedades eletroquímicas dos filmes PEI/BN+NiTsPc, transformando uma matriz predominantemente isolante em uma plataforma funcional, adequada para aplicações sensoriais.

Após as caracterizações eletroquímicas em sonda redox, os filmes PEI/BN, PEI/NiTsPc e PEI/BN+NiTsPc foram novamente avaliados em eletrólito inerte com o intuito de avaliar a integridade interfacial e estabilidade eletroquímica dos filmes. No entanto, todos os filmes apresentaram alterações do perfil voltamétrico (Figura 19), com manutenção dos processos atribuídos ao par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, indicando processos irreversíveis de adsorção. Esse efeito foi observado para todos os filmes, sugerindo que o processo de adsorção pode estar sendo favorecido pelas interações eletrostáticas associadas aos grupos com densidade de carga positiva do polímero PEI. No entanto, para as medidas realizadas com o filme PEI/BN, foi observado um processo de adsorção com maior irreversibilidade (Figura 19A e 19D). Nesse contexto, a estrutura do PEI

favorece a pré-concentração de espécies carregadas, enquanto a BN contribui para o aumento da permeabilidade e do volume livre para manutenção as espécies adsorvidas.

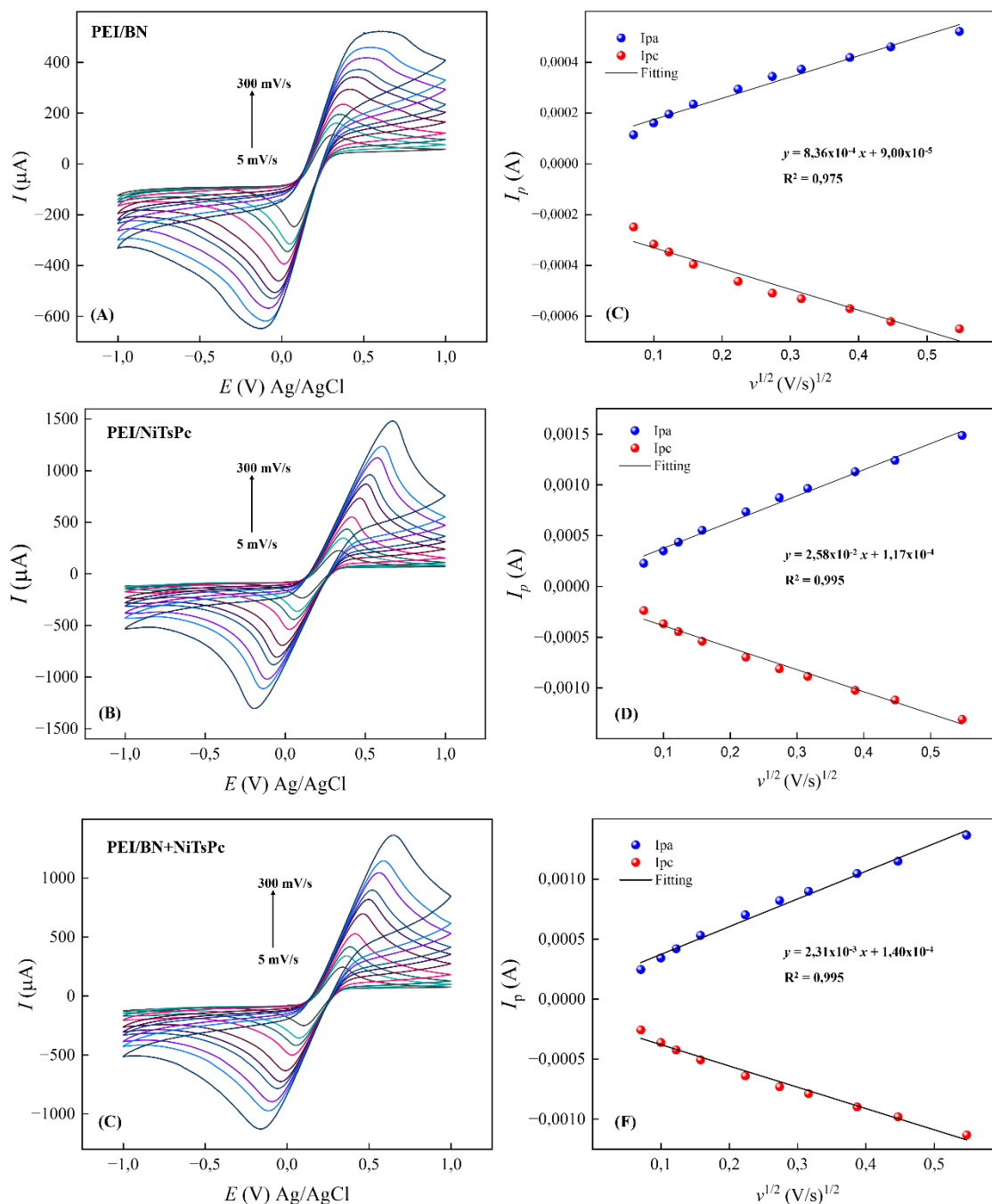


Figura 18. Voltamogramas cíclicos obtidos em 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para os filmes (A) PEI/BN, (B) PEI/NiTsPc e (C) PEI/BN+NiTsPc. $v = 5$ a 300 mV/s. (D) (E) (F) Relação dos valores de corrente de pico pela raiz quadrada da velocidade de varredura.

Como consequência, a transferência de carga não ocorre exclusivamente na interface eletrodo/solução, mas encontra-se acoplada a processos de difusão e reorganização estrutural no interior do filme, implicando na modificação da resposta voltamétrica observada no eletrólito inerte após à exposição da sonda redox. A comparação entre os voltamogramas filmes (Figura 19D), sugere que a incorporação de NiTsPc permite mediar de forma mais controlada esses processos adsorção, que podem ser atribuídos à presença de centros ativos, gerando maior estabilidade eletroquímica ao sistema.

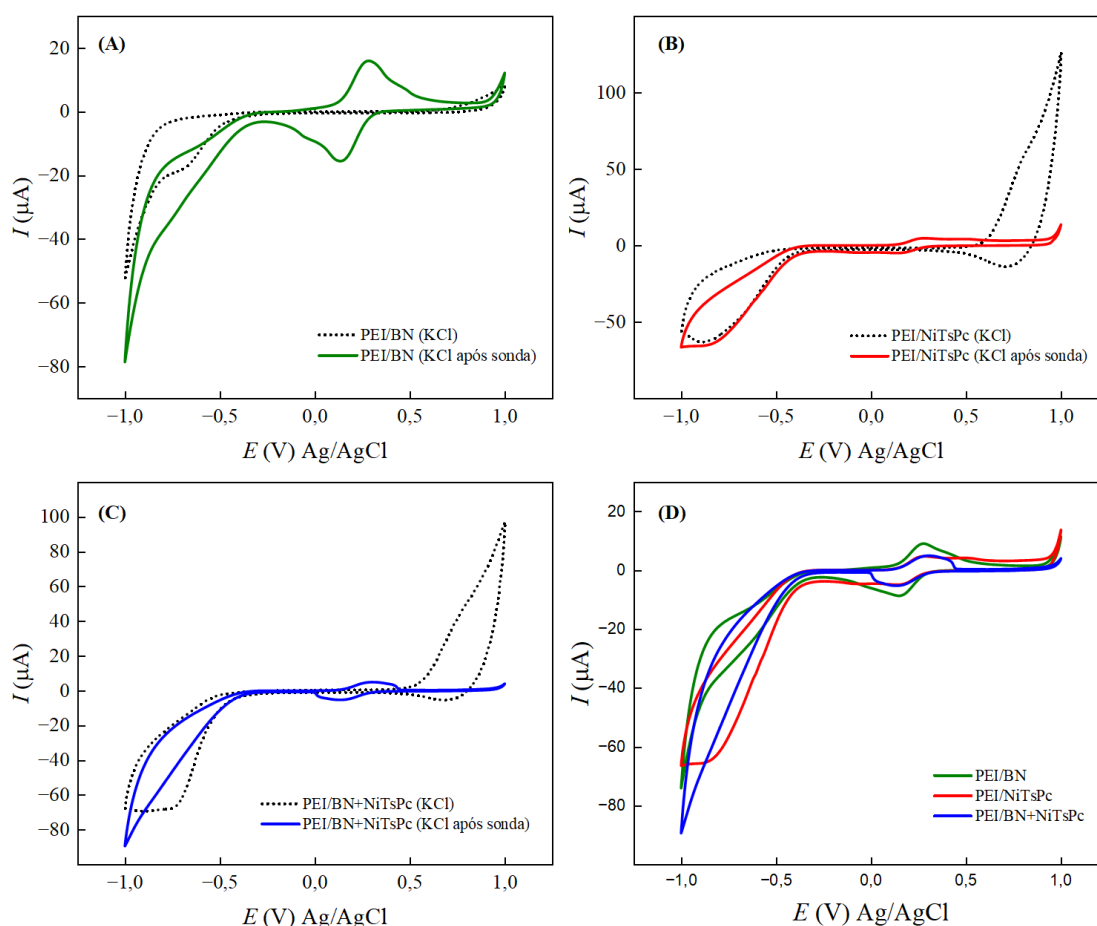


Figura 19. Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol/L antes e após caracterização na sonda redox obtidos para (A) PEI/BN, (B) PEI/NiTsPc (C) PEI/BN+NiTsPc. (D) Comparação dos voltamogramas cíclicos obtidos após caracterização na sonda redox para PEI/BN, PEI/NiTsPc e PEI/BN+NiTsPc. $v = 50$ mV/s.

De maneira geral, a exposição às espécies eletroativas induz modificações interfaciais associadas a processos de absorção eletrostática e permeabilidade, que possibilitam a retenção parcial de espécies eletroativas no interior dos filmes. Esse efeito é maior no filme PEI/BN,

indicando maior permeabilidade, enquanto a incorporação de NiTsPc parece conferir maior estabilidade eletroquímica ao sistema.

Com a finalidade de avaliar a capacidade de absorção/adsorção e pré-concentração de espécies eletroativas pelos filmes PEI/BN+NiTsPc, foi realizado o estudo de imersão direta (sem aplicação de potencial) em solução contendo 5 mmol/L de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em diferentes intervalos de tempo (15, 30 e 60 min) e, posteriormente, analisado por voltametria cíclica em eletrólito inerte. Os voltamogramas cíclicos obtidos após os tempos de imersão (Figura 20) demonstraram que após 15 min de imersão, os processos redox (correntes de pico anódica e catódica) característicos do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ podem ser observados, evidenciando a retenção dessas espécies no interior do filme por adsorção. O aumento do tempo de exposição favorece a incorporação do par redox, porém as diferenças observadas entre 15, 30 e 60 min de imersão não são proporcionais. Esse comportamento sugere que a matriz apresenta uma capacidade limitada de retenção, tendendo a atingir um estado próximo da saturação após os primeiros minutos de contato com a solução redox.

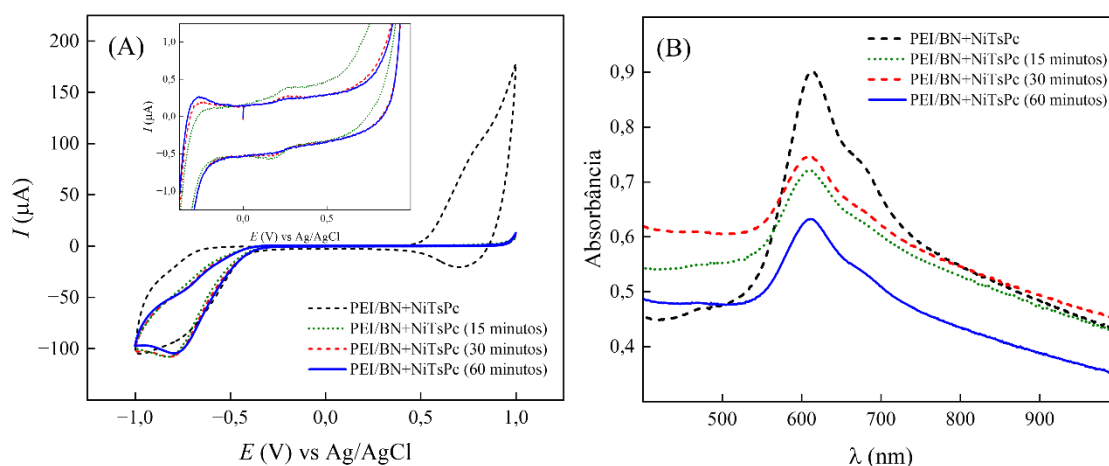


Figura 20. (A) Voltamogramas cíclicos do filme PEI/BN+NiTsPc obtidos em KCl 0,1 mol/L, $v = 50$ mV/s e (B) Espectros de absorção UV-Vis do filme PEI/BN+NiTsPc após diferentes tempos de imersão (15, 30 e 60 minutos) em solução contendo 5 mmol/L de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Além dos voltamogramas cíclicos, também foram obtidos espectros de absorção UV-Vis (Figura 20B), no qual foi observada uma diminuição na intensidade de absorção da banda Q à medida que o tempo de imersão aumenta. Esse comportamento sugere a ocorrência de interações entre as espécies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ e os componentes do filme, promovendo alterações no ambiente eletrônico da ftalocianina e possíveis rearranjos estruturais na matriz PEI/BN+NiTsPc. Além disso,

a redução da absorbância indica a incorporação das espécies redox no interior do filme, favorecida pela natureza semipermeável da matriz.

O processo de adsorção também foi avaliado aplicando sucessivos ciclos de potenciais (10, 20 e 30 ciclos) na solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ e em seguida submetido a ciclos de potenciais em sonda redox (Figura 21A) como também obtidos espectros de absorção (Figura 21B). Ambas medidas apresentaram comportamento e valores semelhantes aos estudos realizados por imersão (Figura 20). Dessa forma, os resultados sugerem que os processos de absorção/adsorção e transferência eletrônica ocorrem de maneira dinâmica, sendo influenciados tanto pela estrutura do filme quanto pela aplicação contínua de potencial.

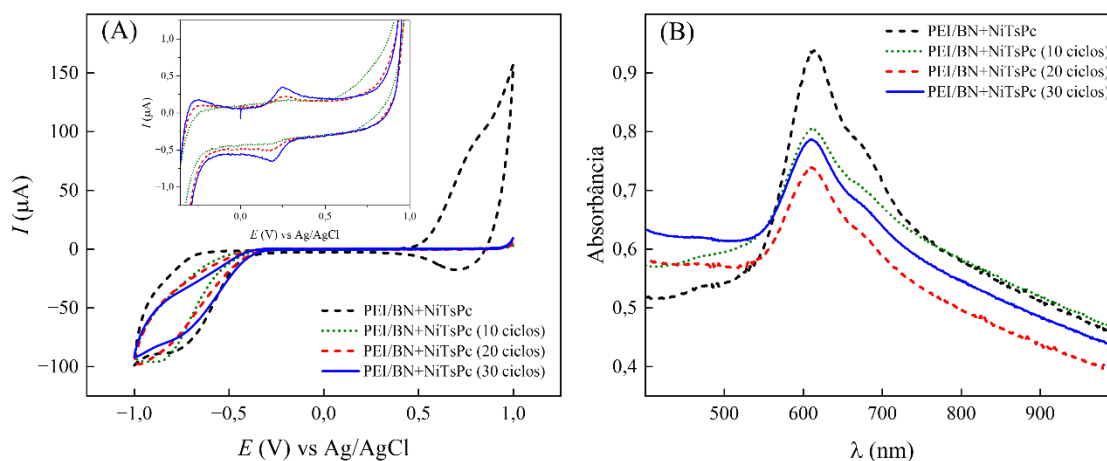


Figura 21. (A) Voltamogramas cíclicos do filme PEI/BN+NiTsPc obtidos em KCl 0,1 mol/L, $v = 50$ mV/s e (B) Espectros de absorção UV-Vis do filme PEI/BN+NiTsPc obtidos após sucessivos ciclos de voltametria cíclica (10, 20 e 30 ciclos) em solução contendo 5 mmol/L de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Os resultados espectroscópicos e eletroquímicos evidenciam que os filmes PEI/BN+NiTsPc apresentam capacidade de pré-concentração de espécies eletroativas, sendo essa uma característica relevante para aplicações em plataformas sensoriais eletroquímicas. Assim, o acúmulo das espécies na matriz pode influenciar nos processos de transferência de carga e contribuir para o aumento da sensibilidade analítica e para a detecção de analitos em baixas concentrações.

4.4 Avaliação do Efeito do Número de Bicamadas dos Filmes PEI/BN

Com o intuito de correlacionar o efeito do número de bicamadas nos filmes, foram inicialmente conduzidas caracterizações dos filmes de PEI/BN sem a incorporação do mediador eletrônico, variando-se o número de 5, 10 e 15 bicamadas. A morfologia superficial dos filmes PEI/BN foi avaliada por meio de imagens de MEV, apresentadas na Figura 22, as quais evidenciam a evolução morfológica da superfície em função do número de bicamadas depositadas, com o tempo de imersão de 5 minutos.

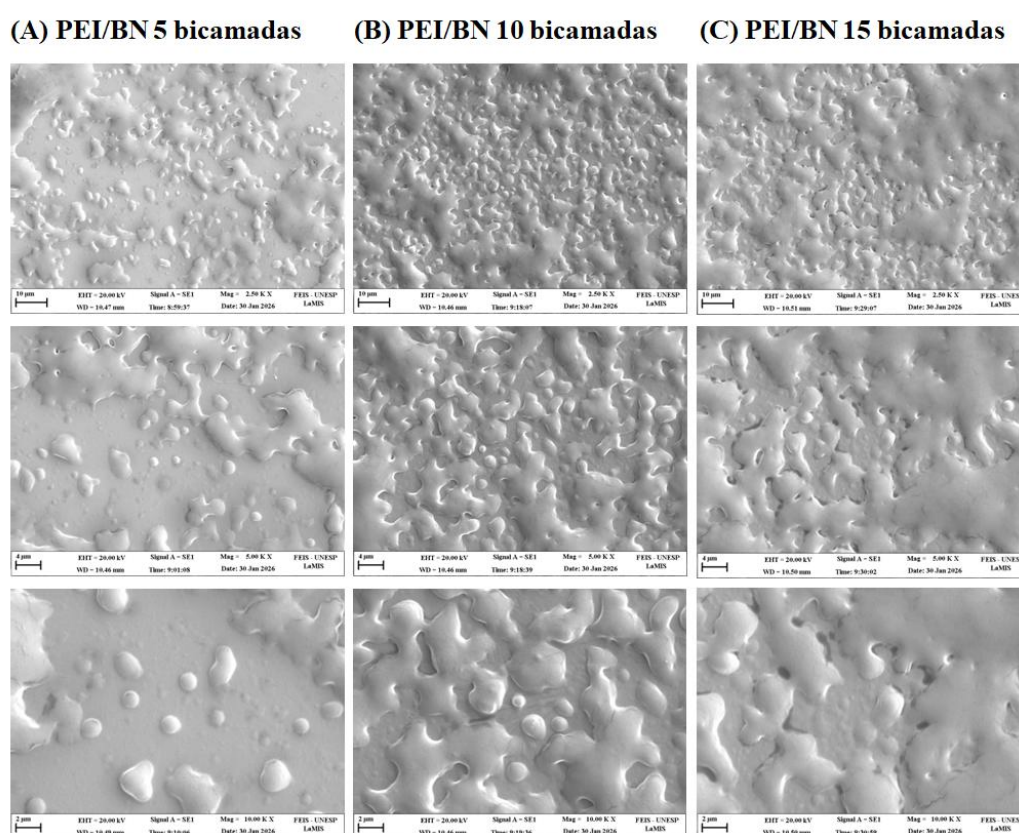


Figura 22. Imagens de MEV dos filmes PEI/BN formados com (A) 5, (B) 10 e (C) 15 bicamadas, com tempo de imersão de 5 minutos. Amplificações de 250x, 5000x e 10000x com barras de escala de 10 µm, 4 µm e 2 µm, respectivamente.

O filme com 5 bicamadas (Figura 22A) apresentou uma superfície heterogênea, com regiões de maior densidade de cobertura, nas quais se observam estruturas arredondadas atribuídas às partículas de borracha, bem como a presença de domínios dispersos do tipo “ilhas”, associados à coalescência parcial das partículas de BN. À medida que o número de bicamadas aumenta (Figuras

22 e 22C), observa-se um incremento significativo da presença de regiões com maior coalescência das partículas de BN, que se tornam mais próximas e interconectadas, resultando em uma superfície mais contínua e compacta. Esses resultados confirmam que o aumento no número de bicamadas promove o crescimento do filme, resultando em maior cobertura superficial e aumento da espessura, refletindo nos processos de transferência de carga observados nas medidas de voltametria cíclica.

A resposta eletroquímica dos filmes em eletrólito inerte (Figura 23A) mostra um comportamento predominantemente capacitivo, conforme mencionado anteriormente, associado à natureza intrinsecamente isolante da BN. Evidencia-se que o aumento do número de bicamadas não introduz modificações significativas no perfil voltamétrico; contudo, observou-se um leve incremento da corrente capacitiva em menores valores de potencial em função do número de bicamadas depositadas. Esse comportamento pode estar relacionado ao aumento da espessura do filme, conforme evidenciado também nas imagens de MEV (Figura 22).

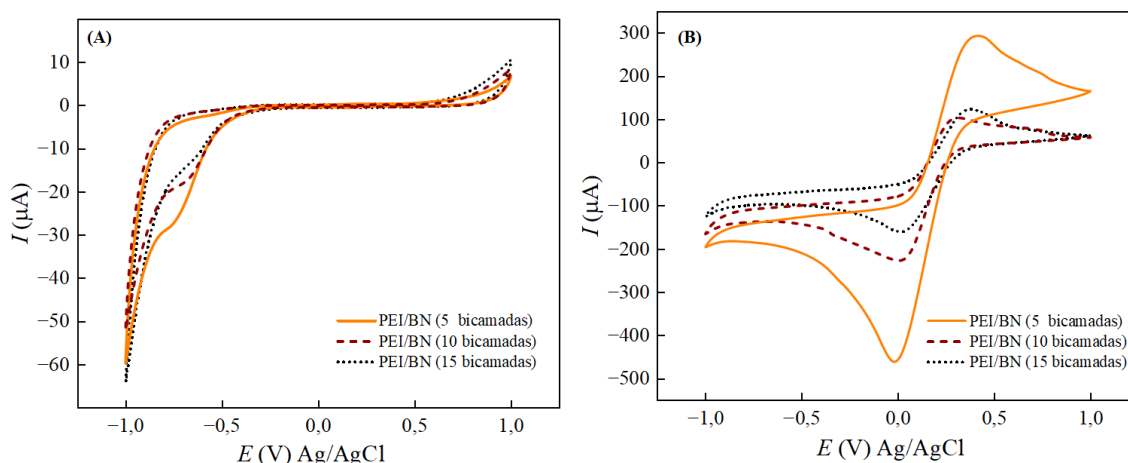


Figura 23. Voltamogramas cíclicos em (A) KCl 0,1 mol/L e em (B) 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ obtidos para os filmes de PEI/BN depositados com diferentes números de bicamadas. $\nu = 50$ mV/s.

Os melhores valores de corrente de pico na presença da sonda redox foram observados no filme contendo 5 bicamadas (Figura 23B), indicando menor resistência ao transporte de carga e uma interface mais acessível. Enquanto os filmes contendo 10 e 15 bicamadas, apresentaram diminuição significativa das correntes de pico e aumento do alargamento de picos. Esses resultados

sugerem maior resistência à transferência de carga e maior limitação difusional através do filme, possivelmente associado ao aumento da espessura, comprometendo sua eficiência eletroquímica.

Esse comportamento também foi confirmado pelos valores de áreas eletroativas determinados pelo estudo da velocidade de varredura (Figura 24), sendo evidenciada uma diminuição da área eletroativa em função do aumento do número de bicamadas, passando de 0,226 cm² para o filme com 5 bicamadas para 0,082 cm² no filme com 10 bicamadas. O filme de 15 bicamadas apresentou valor intermediário de 0,119 cm². Essa variação pode estar associada tanto à maior quantidade de material depositado quanto ao aumento da rugosidade superficial (Figura 22).

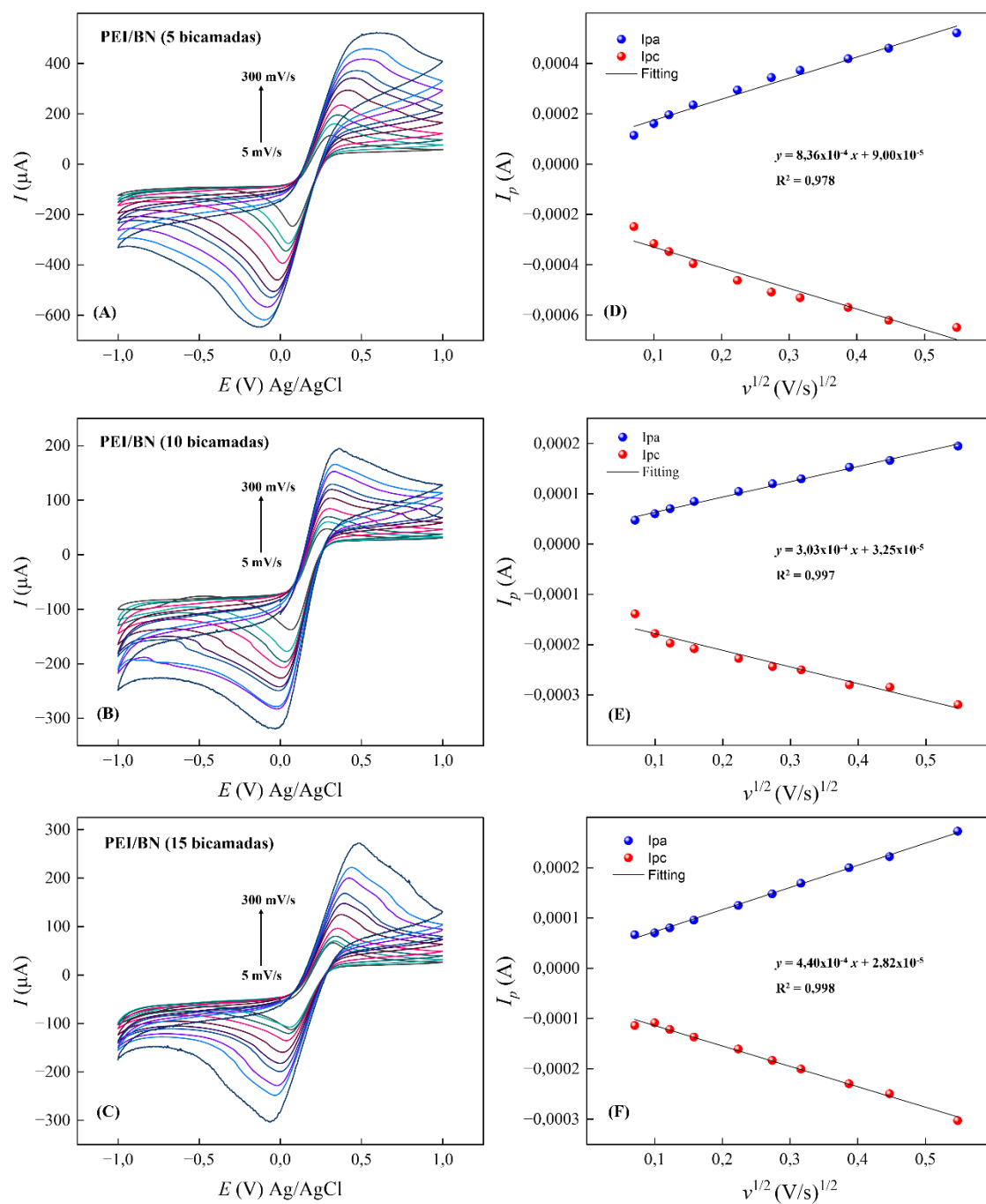


Figura 24. Voltamogramas cíclicos obtidos em 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para os filmes de PEI/BN com (A) 5, (B) 10, (C) 15 bicamadas. $v = 5$ a 300 mV/s. (D) (E) (F) Relação dos valores de corrente de pico pela raiz quadrada da velocidade de varredura.

4.5 Otimização dos Filmes de PEI/BN+NiTsPc

A influência do número de bicamadas, da concentração do mediador eletrônico e do tempo de imersão nos filmes PEI/BN+NiTsPc foram avaliadas em relação a morfologia e os efeitos sobre o processo de transferência de carga. Assim, através da análise das condições de deposição, os filmes com melhores valores de transferência de carga foram selecionados para os estudos seguintes.

4.5.1. Avaliação do efeito do número de bicamadas

Em relação ao número de bicamadas, os filmes com 5 bicamadas exibem uma superfície heterogênea, com uma distribuição relativamente uniforme de aglomerados esféricos ao longo da superfície (Figura 25A). Com o aumento para 10 e 15 bicamadas, foi observado não apenas a manutenção, mas também o aumento desses aglomerados esféricos, resultando em uma morfologia mais complexa, acompanhada pelo surgimento de regiões com coalescência parcial (Figuras 25B e 25C). Esse comportamento está em consonância com o observado para os filmes de PEI/BN (Figura 22), nos quais o maior número de bicamadas favorece o aumento das regiões de coalescência das partículas de borracha e o aumento da espessura no filme.

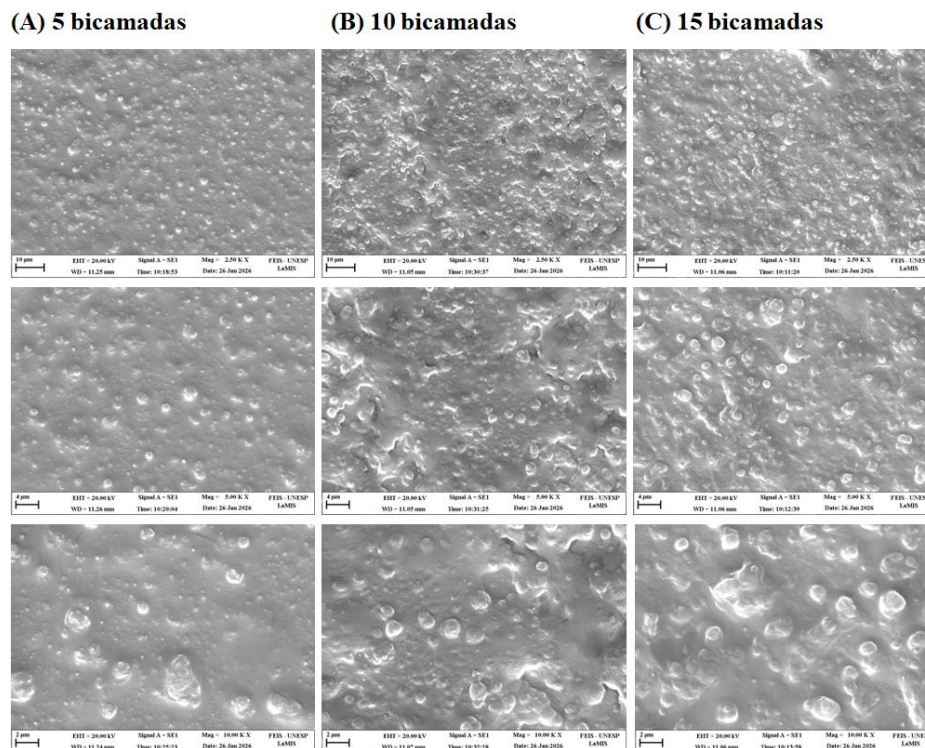


Figura 25. Imagens de MEV dos filmes PEI/BN+NiTsPc, obtidas para (A) 5 bicamadas, (B) 10 bicamadas e (C) 15 bicamadas. Amplificações de 250x, 5000x e 10000x com barras de escala de 10 μ m, 4 μ m e 2 μ m, respectivamente.

A resposta dos filmes PEI/BN+NiTsPc em eletrólito inerte (Figura 26A) apresenta correntes de pico correspondentes aos processos redox da NiTsPc, tanto do metal central quanto do processo irreversível no anel macrocíclico, com maior definição observada para o filme contendo 5 bicamadas. De forma análoga, na presença da sonda redox (Figura 26B) se exibem picos anódicos e catódicos bem definidos para todos os filmes, com correntes significativamente maiores quando comparadas às dos filmes de PEI/BN com respectivos números de camadas.

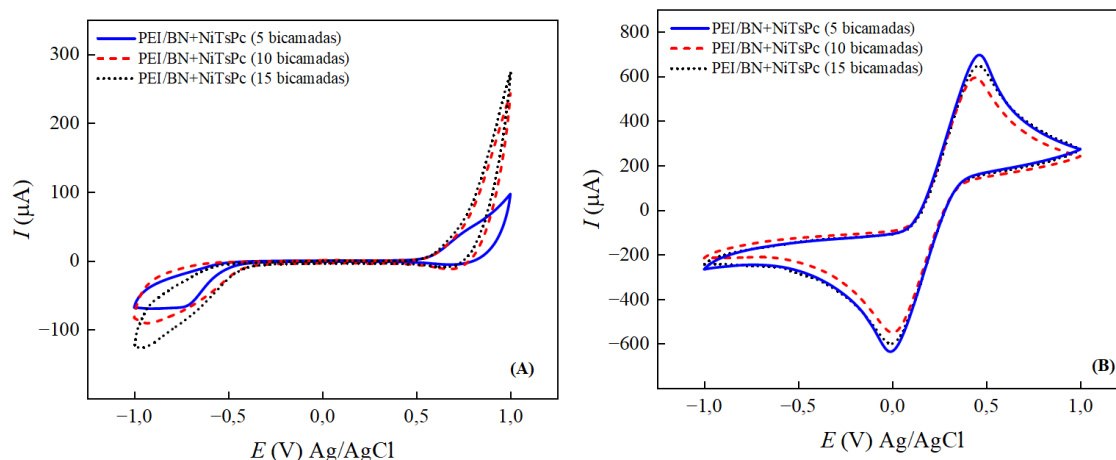


Figura 26. Voltamogramas cíclicos em (A) KCl 0,1 mol/L e (B) 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ obtidos para o filme de PEI/BN+NiTsPc depositados com diferentes números de bicamadas . $v = 50 \text{ mV/s}$.

Para o filme contendo 5 bicamadas, observa-se maior definição dos picos e maior intensidade de corrente, indicando equilíbrio entre a quantidade de mediador depositada e a transferência eletrônica na matriz de BN. Assim, o aumento da espessura do filme e as alterações de morfologia superficial, podem proporcionar limitações nos processos de difusão, conforme observado na análise por MEV (Figura 25), e colaborando com as observações descritas para o filme PEI/BN.

Os valores de área eletroativa obtidos para os filmes PEI/BN+NiTsPc, obtidos pela relação linear ($I_p \propto v^{1/2}$) (Figura 27), apresentam tendência semelhante à observada para os filmes PEI/BN, sendo o filme com 5 bicamadas aquele que apresentou a maior área eletroativa ($0,623 \text{ cm}^2$) e o filme de 10 bicamadas apresentou a menor área eletroativa ($0,507 \text{ cm}^2$), enquanto o filme com 15 bicamadas também apresentou valor intermediário ($0,515 \text{ cm}^2$). Esses resultados, em consonância com os obtidos para os filmes PEI/BN, confirmam a influência marcante do número de bicamadas na morfologia superficial e na resposta eletroquímica dos filmes, sendo o filme com 5 bicamadas considerado aquele que apresenta o melhor desempenho em termos do efeito do número de bicamadas.

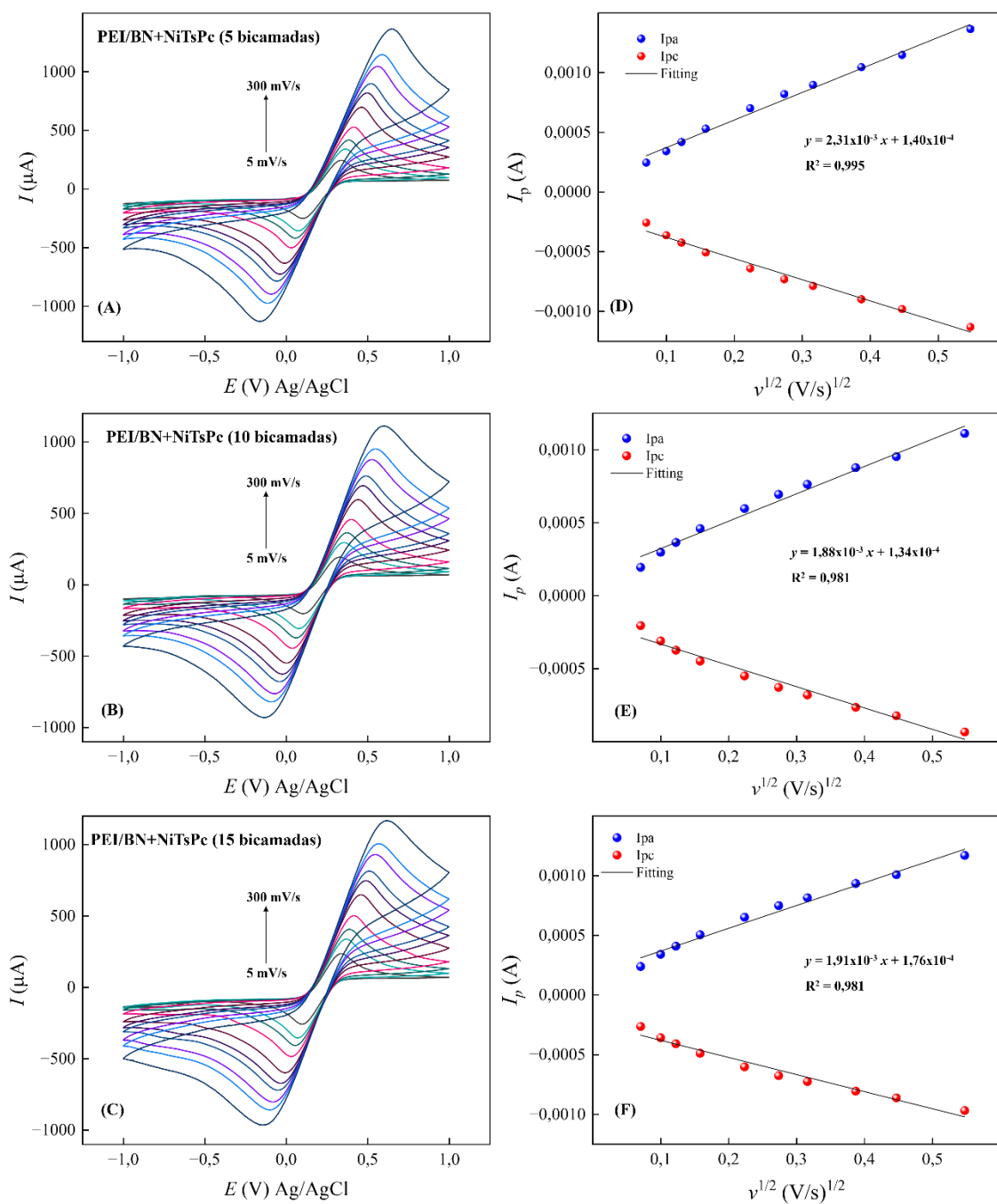


Figura 27. Voltamogramas cíclicos obtidos em 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para os filmes de PEI/BN+NiTsPc com (A) 5, (B) 10, (C) 15 bicamadas. $v = 5$ a 300 mV/s. (D) (E) (F) Relação dos valores de corrente de pico pela raiz quadrada da velocidade de varredura.

4.5.2. Avaliação do efeito da concentração do mediador eletrônico

Na análise do efeito da concentração de NiTsPc foi fixado o número de bicamadas em 5 com tempo de imersão de 5 minutos. Para a menor concentração (0,075 mg/mL) foi observado que a superfície apresenta distribuição relativamente homogênea, com poucas protuberâncias superficiais, como observado nas imagens MEV (Figura 28A). Com o aumento da concentração para 0,250 mg/mL, a superfície mostrou um pequeno incremento de estruturas esféricas, indicando uma maior incorporação do mediador na matriz da BN (Figura 28B).

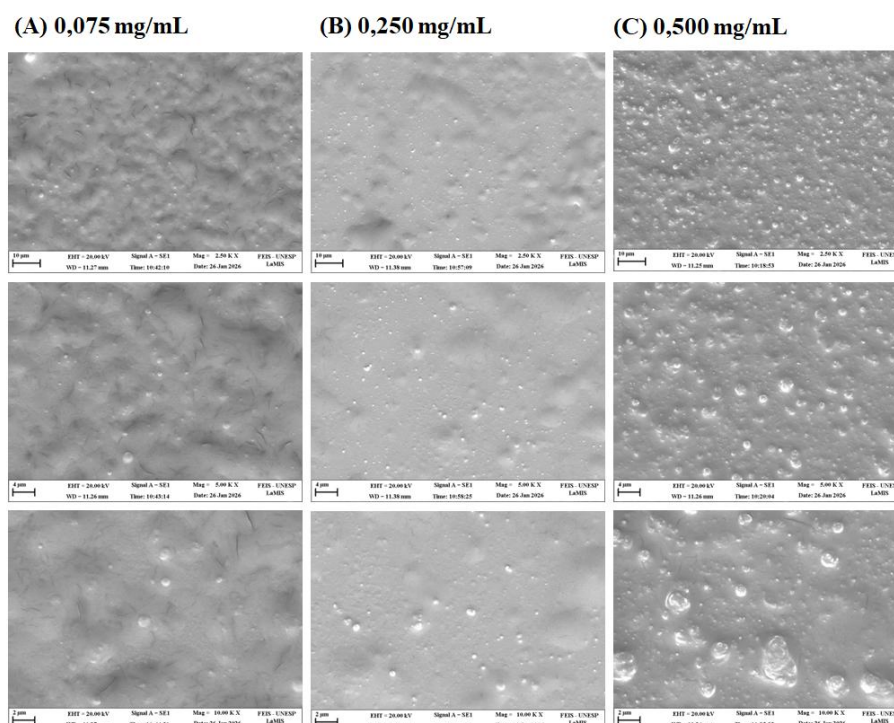


Figura 28. Imagens de MEV dos filmes PEI/BN+NiTsPc, obtidas para (A) 0,075 mg/mL, (B) 0,250 mg/mL e (C) 0,500 mg/mL. Amplificações de 250x, 5000x e 10000x com barras de escala de 10 μm, 4 μm e 2 μm, respectivamente.

Para a maior concentração avaliada (0,500 mg/mL), a rugosidade superficial aumentou significativamente, com a presença de aglomerados esféricos mais pronunciados e maior heterogeneidade morfológica (Figura 28C). Esses resultados sugerem a intensificação das interações intramoleculares no sistema BN/NiTsPc/PEI durante a formação do filme, favorecendo a agregação da NiTsPc e a estabilização das partículas de BN pelo mediador eletrônico.

Nas medidas de voltametria cíclica em eletrólito inerte (Figura 29A) foi observado um incremento nas correntes de pico e na definição dos processos redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ à medida que aumenta a concentração do mediador eletrônico. O aumento dos valores de corrente com o aumento da concentração do mediador eletrônico também foi observado nas medidas realizadas na presença da sonda redox (Figura 29B), sendo que o filme com a menor concentração (0,075 mg/mL) apresentou menor intensidade de corrente. Esse efeito pode estar associado à menor quantidade de espécies eletroativas em relação à quantidade de BN depositada.

Com o aumento da concentração de NiTsPc utilizada para a obtenção dos filmes, observa-se incremento na intensidade de corrente, evidenciando maior eficiência na transferência de carga (Figura 29B). Embora os filmes com maiores concentrações de NiTsPc apresentem respostas semelhantes em termos de intensidade de corrente, o filme contendo (0,250 mg/mL) apresenta alargamento dos picos redox, o que pode estar relacionado à organização estrutural do filme nessa concentração, na qual o mediador não compensa completamente o efeito associado ao perfil isolante da matriz de BN.

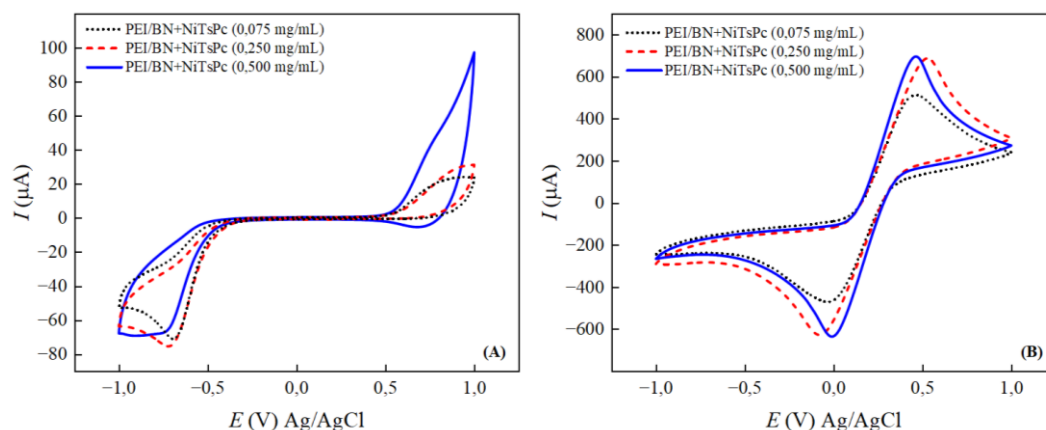


Figura 29. Voltamogramas cíclicos em (A) KCl 0,1 mol/L e (B) 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ obtidos para os filmes de PEI/BN+NiTsPc formados com diferentes concentrações de NiTsPc. $v = 50 \text{ mV/s}$.

Adicionalmente, os valores de área eletroativa obtidos para esses filmes, obtidos pela relação linear ($I_p \propto v^{1/2}$) (Figura 30) evidenciam forte influência da concentração de NiTsPc, com incremento da área eletroativa à medida que a concentração aumenta: 0,075 mg/mL (0,440 cm^2), 0,250 mg/mL (0,580 cm^2) e 0,500 mg/mL (0,623 cm^2). Assim, decorrente dos resultados, o filme

com maior concentração (0,500 mg/mL) apresenta melhor desempenho em termos de eficiência eletroquímica e morfologia que favorecem a diminuição dos efeitos de coalescência da BN.

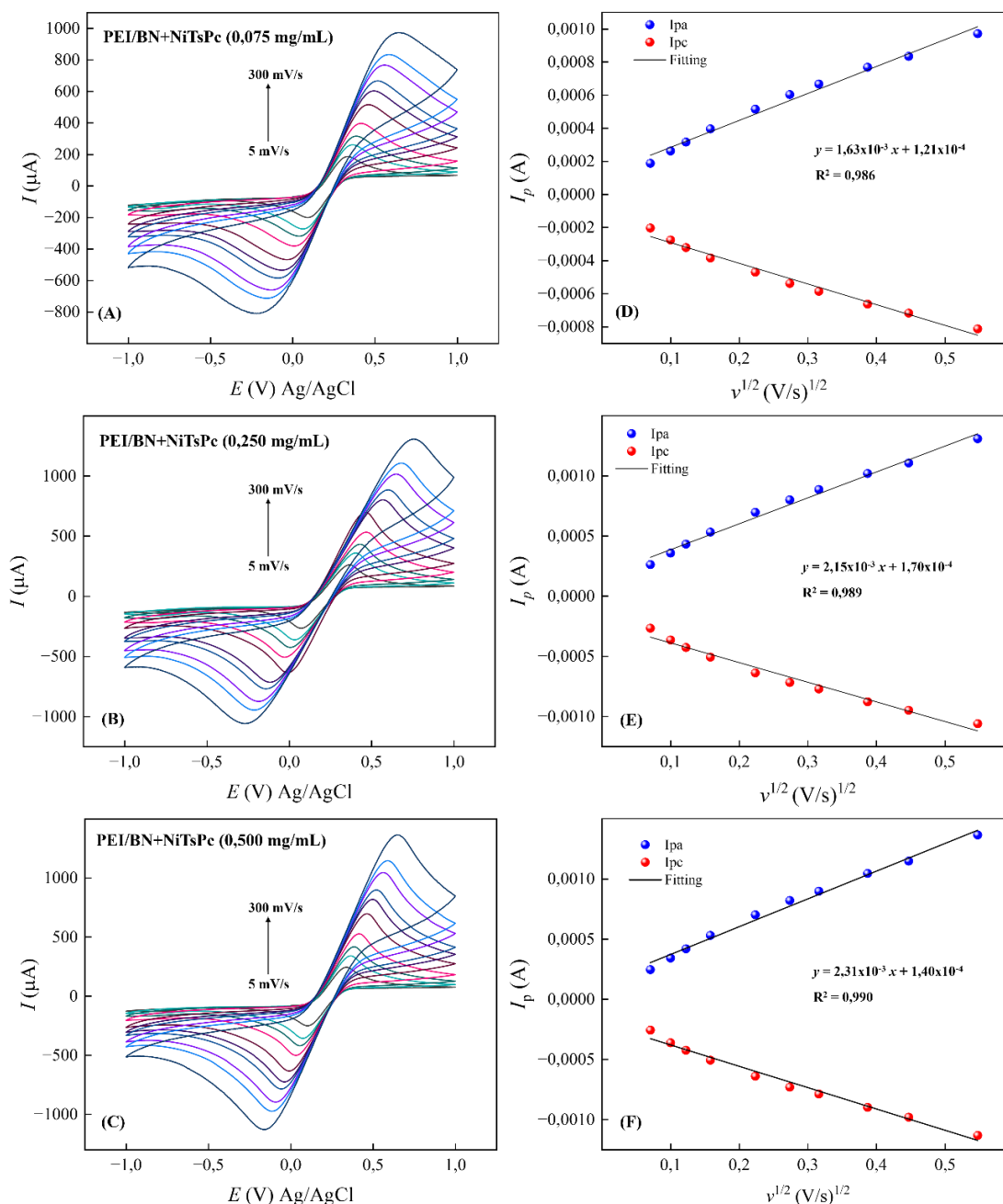


Figura 30. Voltamogramas cíclicos obtidos em 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para os filmes de PEI/BN+NiTsPc com concentração de mediador eletrônico de (A) 0,075, (B) 0,250, e (C) 0,500 mg/mL. $v = 5$ a 300 mV/s. (D) (E) (F) Relação dos valores de corrente de pico pela raiz quadrada da velocidade de varredura.

4.5.3. Avaliação do efeito do tempo de imersão

Com o número de bicamadas de 5 e concentração de NiTsPc de 0,500 mg/mL, foi avaliada a influência do tempo de imersão. Observou-se que a variação do tempo de imersão impacta diretamente a morfologia dos filmes, conforme evidenciado nas imagens de MEV (Figura 31).

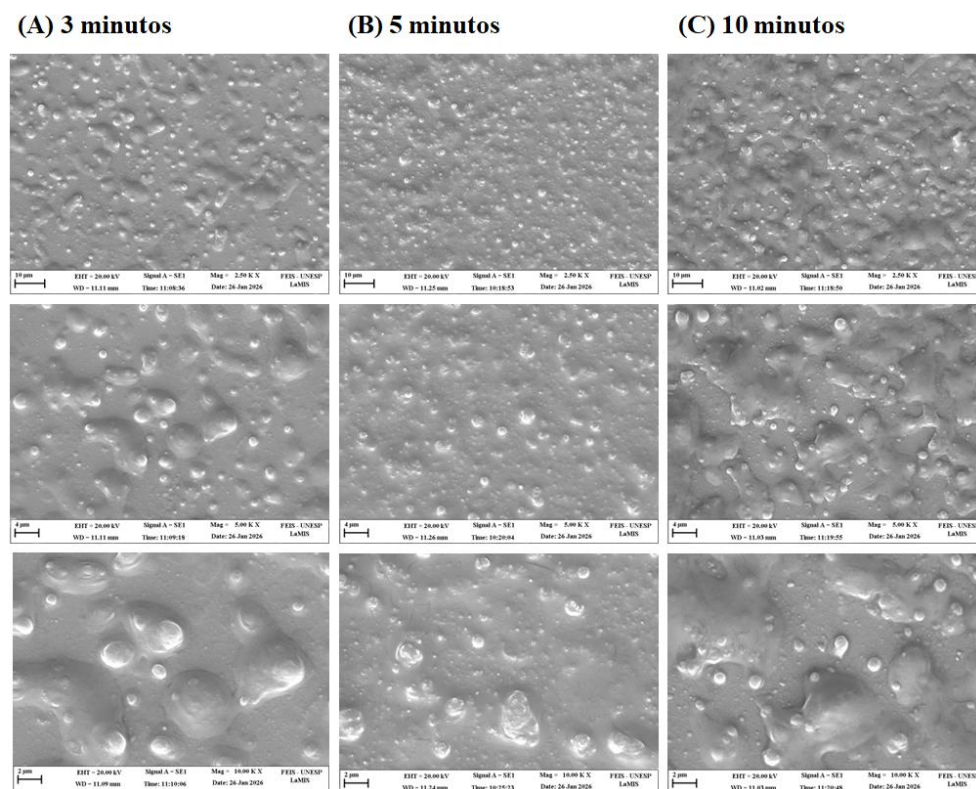


Figura 31. Imagens de MEV dos filmes PEI/BN+NiTsPc obtidas para (A) 3, (B) 5 e (C) 10 minutos. Amplificações de 250x, 5000x e 10000x com barras de escala de 10 μm , 4 μm e 2 μm , respectivamente.

Para o tempo de 3 minutos, foi observada a predominância de estruturas globulares de maiores dimensões interconectadas e distribuídas de forma pouco uniforme, associadas à coalescência das partículas de BN (Figura 31A). Para 5 minutos, o filme apresenta uma superfície mais homogênea e uniforme, indicando condições mais favoráveis para a organização do sistema e manutenção da forma das partículas de BN na superfície (Figura 31B). Já em 10 minutos, a morfologia se torna mais irregular com aumento das estruturas globulares ao longo da superfície (Figura 31C), evidenciando maior rugosidade superficial conforme aumenta o tempo de deposição.

Do ponto de vista eletroquímico, em eletrólito inerte (Figura 32A) observa-se o perfil voltamétrico característico da NiTsPc para todos os filmes, sem diferenças significativas de perfil e valores de corrente. Em contraste, a resposta na presença da sonda redox (Figura 32B) apresenta diferenças significativas em relação ao aumento da corrente de pico. Para o filme com 3 min, os picos anódicos e catódicos mostram-se pouco definidos, com alargamento significativo e menor intensidade de corrente. À medida que o tempo de imersão aumenta, observa-se um incremento gradual na intensidade da corrente de pico e melhor definição dos picos, sendo o filme com 5 min aquele que apresentou valores intermediários.

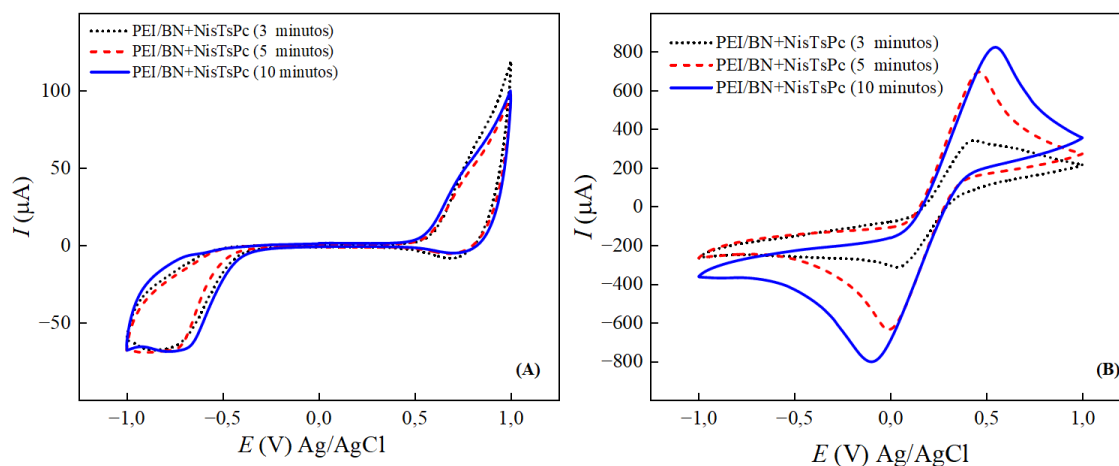


Figura 32. Voltamogramas cíclicos obtidos em (A) KCl 0,1 mol/L e (B) 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para os filmes de PEI/BN+NiTsPc depositados com diferentes tempos de imersão. $v = 50 \text{ mV/s}$.

Para filme com 10 min se observou um incremento significativo das correntes de pico anódica e catódica quando comparadas aos tempos de 3 e 5 minutos, indicando que maiores tempos de imersão promovem maior densidade de centros eletroativos e maior eficiência na transferência eletrônica. Por outro lado, observa-se também um alargamento dos picos redox; esse comportamento pode estar relacionado a limitações na difusão e na transferência de carga associadas ao aumento da espessura e à morfologia superficial mais heterogênea dos filmes, conforme evidenciado pela análise por MEV (Figura 31).

Adicionalmente, o estudo da dependência das correntes de pico em relação à velocidade de varredura (Figura 33) indica que a reversibilidade do processo redox é mantida nos diferentes tempos de imersão. Por outro lado, os valores de área eletroativa obtidos evidenciam que os tempos de imersão contribuem marcadamente na área eletroativa dos filmes, observando-se um aumento

progressivo da área eletroativa com o incremento do tempo: 3 min com $0,307 \text{ cm}^2$; 5 min com $0,623 \text{ cm}^2$ e 10 min com $0,763 \text{ cm}^2$.

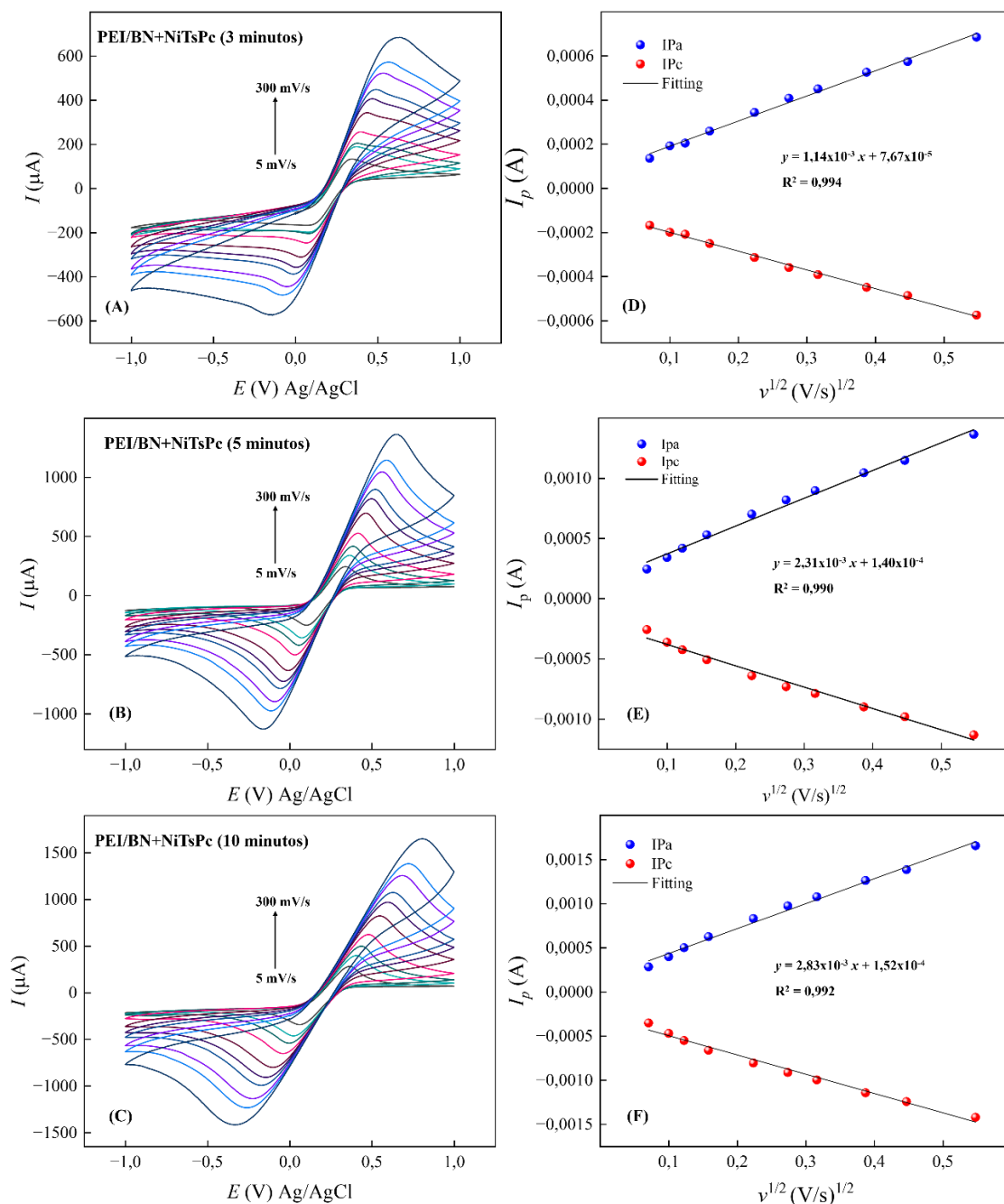


Figura 33. Voltamogramas cíclicos obtidos em 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para os filmes de PEI/BN+NiTsPc depositados com tempos de imersão de (A) 3, (B) 5, e (C) 10 min. $v = 5$ a 300 mV/s . (D) (E) (F) Relação dos valores de corrente de pico pela raiz quadrada da velocidade de varredura.

Considerando conjuntamente os resultados morfológicos e eletroquímicos, considera-se que o tempo de 10 min proporciona a melhor homogeneidade superficial e eficiência na transferência eletrônica. Dessa forma, estabelece-se como condição otimizada de preparação o filme constituído por 5 bicamadas, concentração de NiTsPc de 0,500 mg/mL e tempo de imersão de 10 min, uma vez que essa configuração apresenta desempenho eletroquímico equilibrado e morfologia adequada para aplicações eletroanalíticas.

4.6 Avaliação Sensorial dos Filmes para Determinação de Paraquate

4.6.1 Comportamento voltamétrico em concentração fixa de PQ.

Os filmes de PEI/BN+NiTsPc contendo 10 bicamadas, 0,500 mg/mL de NiTsPc e tempo de imersão de 5 min foram avaliados como plataforma sensorial por voltametria cíclica na presença de PQ em concentração fixa de 1×10^{-4} mol/L, utilizando KCl como eletrólito de suporte (Figura 34A).

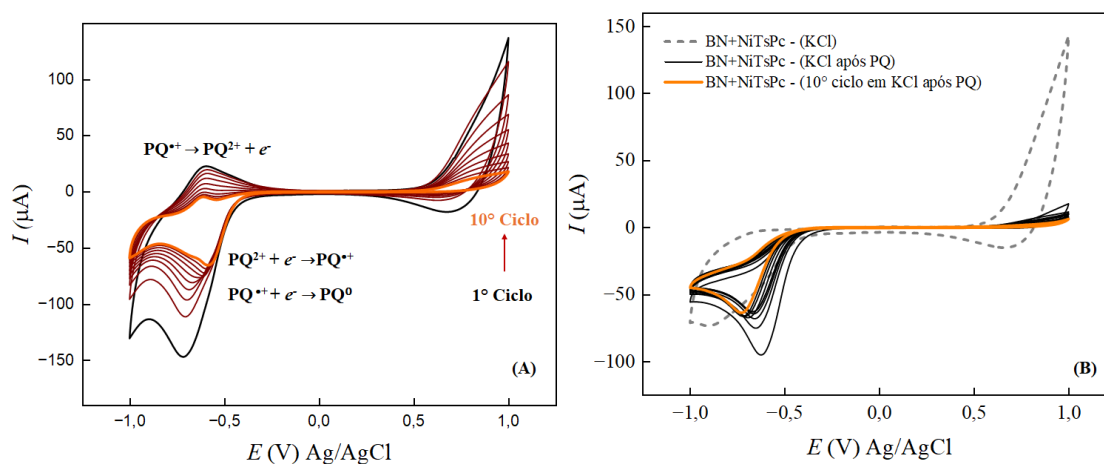


Figura 34. (A) Voltamogramas cíclicos do filme PEI/BN+NiTsPc obtidos na presença de 1×10^{-4} mol/L PQ contendo 0,1 mol/L de KCl como eletrólito suporte. (B) Comparação dos voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol/L obtidos antes (linha tracejada) e após medidas em PQ (linhas sólidas – 25 ciclos). $v = 50$ mV/s.

O comportamento eletroquímico do filme PEI/BN+NiTsPc na presença de PQ apresentou dois processos sucessivos de redução monoeletrônica: o primeiro correspondente à conversão da espécie dicatiónica (PQ^{2+}) em radical cátion ($PQ^{•+}$), de caráter reversível [83,98], observado em -582/-615 mV vs. Ag/AgCl, e o segundo associado à formação da espécie neutra (PQ^0), tipicamente

menos reversível [98], registrado em -668 mV vs. Ag/AgCl e relacionado a processos químicos acoplados. Esses processos tornam-se mais definidos à medida que o número de ciclos aumenta, evidenciando a estabilização da interface eletroquímica (Figura 34A). No entanto, foram observadas maiores intensidades de corrente de pico nos primeiros ciclos, associadas à contribuição simultânea dos processos redox da NiTsPc e das espécies de PQ. Após as medidas em PQ, o filme foi submetido a 25 varreduras cíclicas de potenciais em eletrólito inerte (Figura 34B), sendo observada uma diminuição progressiva do pico catódico com deslocamentos do potencial de redução para valores mais negativos, variando de -623mV até -725 mV vs. Ag/AgCl . Esses resultados estão de acordo com o efeito de adsorção eletrostática discutido anteriormente na sessão 4.3.2 e observada na presença de espécies ativas, indicando que o PQ^{2+} inicialmente absorvido no filme é gradualmente liberado ou redistribuído no interior da matriz, por meio de processos de dessorção ou difusão interna. No primeiro ciclo em eletrólito inerte ainda há contribuição significativa de PQ retido, à medida que os ciclos prosseguem, as espécies mais externas são reduzidas preferencialmente, permanecendo aquelas mais profundamente retidas na estrutura supramolecular PEI/BN+NiTsPc.

O deslocamento do pico para potenciais mais negativos está relacionado ao aumento do sobrepotencial necessário para reduzir as espécies remanescentes, além da possível predominância do processo associado à formação da espécie neutra. A presença de um único processo dominante sugere a possível retenção da espécie neutra dentro da matriz do filme. Adicionalmente, a ocorrência da reação de comproporcionamento ($PQ^{2+} + PQ^0 \rightarrow 2PQ^{\bullet+}$) pode modificar a distribuição das espécies eletroativas ao longo dos ciclos, contribuindo para a alteração progressiva do perfil voltamétrico [99,100].

4.6.2 Estudo de repetibilidade e reprodutibilidade

A repetibilidade do filme foi realizada aplicando 9 ciclos de potenciais em uma concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L de PQ, e os valores de desvio padrão foram calculados como $\%RSD = SD/\bar{I} \times 100$, onde SD corresponde ao desvio padrão das correntes de pico e $\bar{I}$ à corrente média, obtendo um valor de 25,3%, indicando uma variação significativa entre os ciclos. Esse aumento de dispersão é compatível com processos de adsorção, evidenciando a passivação gradual dos sítios eletroativos na superfície do filme ao longo da ciclagem [83,101].

A reprodutibilidade foi determinada utilizando três filmes depositados de forma independente e realizados apenas 5 ciclos de potenciais na presença de $3,85 \times 10^{-6}$ mol/L de PQ. O valor de %RSD foi de 11,3%, indicando uma reprodutibilidade moderada entre os filmes produzidos e confirmando a viabilidade do procedimento de preparação dos eletrodos, embora variações entre as deposições do filme ainda sejam significativas.

4.6.3. Comportamento voltamétrico em função da concentração de Paraquate (PQ) - Voltametria cíclica

Após as medidas realizadas em concentração fixa de PQ, foram obtidos voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial (DPV) em diferentes concentrações de PQ com o objetivo de avaliar o desempenho do filme otimizado PEI/BN+NiTsPc como sensor eletroquímico. Por voltametria cíclica, foi observado um aumento da magnitude da corrente de pico catódica com o incremento da concentração de PQ (Figura 35A). No entanto, o aumento dos valores de corrente não apresenta comportamento linear, como também foram observados deslocamentos de potenciais com o aumento da concentração de PQ (Figura 35B). Esse comportamento sugere processos interfaciais associados à adsorção do analito, como observado anteriormente nos estudos em sonda redox e em concentração fixa do analito.

O deslocamento de potenciais para valores menos negativos sugere que a redução do PQ passa a ocorrer com menor exigência energética à medida que o analito é adsorvido ou pré-concentrado no filme [62,83]. Além disso, em concentrações mais elevadas há uma estabilização da variação de potencial, o que é coerente com a ocupação progressiva dos sítios ativos disponíveis no filme [83,102].

Em baixas concentrações, a presença de sítios livres favorece a adsorção do PQ; entretanto, com o aumento da concentração, esses sítios tornam-se gradualmente ocupados, observando-se menores variações no potencial. Esse comportamento é consistente com sistemas nos quais o analito interage previamente com a superfície modificada antes da etapa de transferência de carga, indicando que a resposta não é controlada exclusivamente por difusão em solução[101]. Nesse contexto, como a magnitude da corrente depende da quantidade de analito adsorvida na superfície do eletrodo, foi possível ajustar modelos de adsorção à resposta eletroquímica, como a isoterma de Langmuir [103,104] para processos de adsorção/pré-concentração em sítios ativos na superfície do eletrodo, conforme a equação:

$$-I_p = I_0 + \frac{\Delta I_{max} KC}{1 + KC}$$

sendo $-I_p$ a corrente residual na ausência de PQ, ΔI_{max} a corrente máxima na presença do analito, K a constante de Langmuir e C a concentração de PQ.

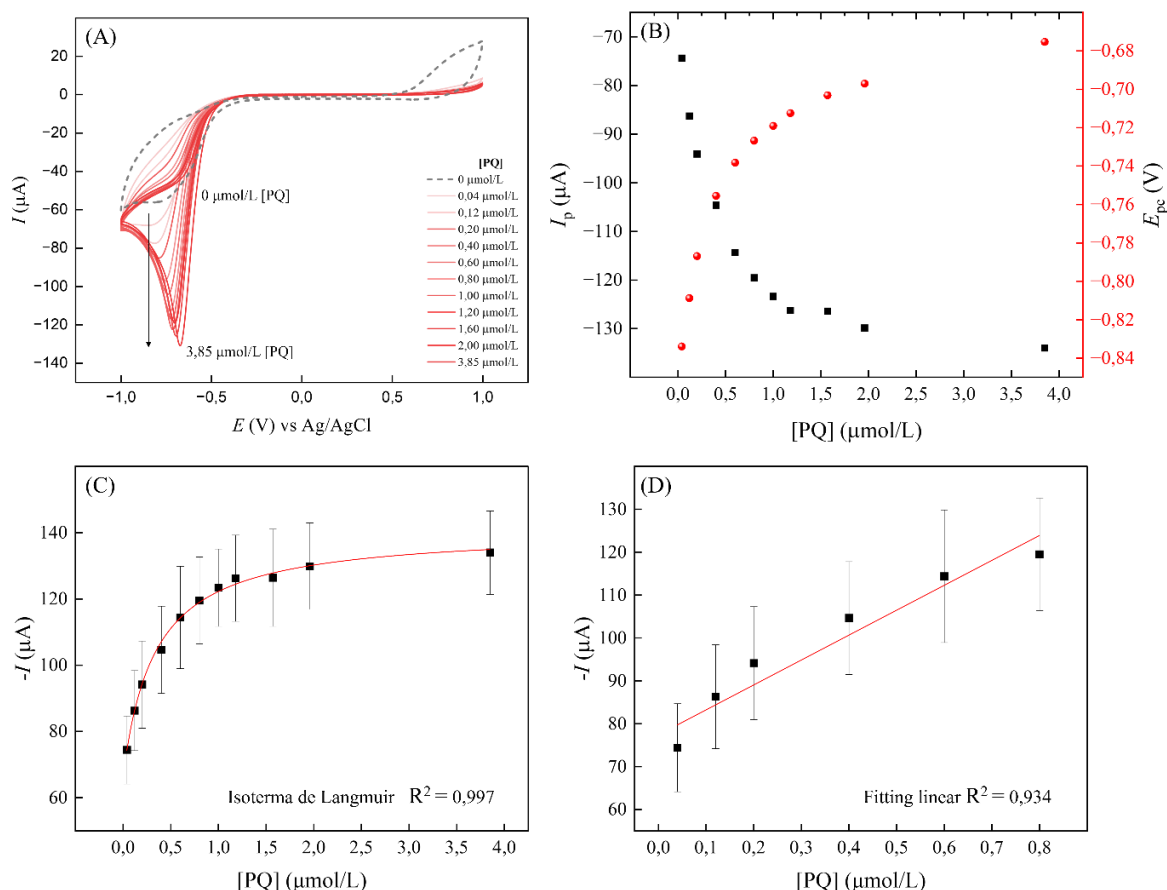


Figura 35. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o filme PEI/BN+NiTsPc após adições sucessivas de PQ em concentrações de $4,0 \times 10^{-8}$ a $3,85 \times 10^{-6}$ mol/L. (B) Variação do potencial de pico e da corrente de pico catódica em função da concentração de PQ; (C) Curva analítica ajustada pela isoterma de Langmuir para as correntes de pico na região catódica, e (D) Intervalo linear de corrente entre $4,0 \times 10^{-8}$ a $8,0 \times 10^{-7}$ mol/L de PQ.

O ajuste de Langmuir (Figura 35C), com $R^2 = 0,997$, indica que o aumento da corrente catódica é compatível com a ocupação progressiva de um número finito de sítios ativos no filme PEI/BN+NiTsPc. Em baixas concentrações, há maior disponibilidade de sítios livres, o que favorece a adsorção do PQ e resulta em aumento acentuado da corrente. Entretanto, em

concentrações mais elevadas, a ocupação desses sítios limita a incorporação adicional do analito, levando à tendência de saturação da resposta.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste de Langmuir reforçam essa interpretação, com uma corrente residual de 66,33 μA , enquanto o aumento máximo de corrente foi de 74,51 μA , resultando em uma corrente de saturação estimada de 140,84 μA . A constante de Langmuir (afinidade/adsorção) foi de 2,99 ($\mu\text{mol/L}$)⁻¹ e a concentração de semissaturação, K_d , foi de 0,33 $\mu\text{mol/L}$, indicando uma interação relativamente favorável entre o PQ e o filme PEI/BN+NiTsPc. No modelo de Langmuir, a sensibilidade ($S_0 = \Delta I_{\text{max}} \times K$) não é constante em toda a curva, porém a maior sensibilidade ocorre em baixas concentrações, com sensibilidade inicial aparente de 223,04 $\mu\text{A } \mu\text{mol/L}$, mostrando que pequenas variações de concentração na região inicial provocam mudanças expressivas na corrente de pico. Assim, o comportamento global observado pode ser explicado por um mecanismo combinado de adsorção/pré-concentração do PQ no filme e posterior redução eletroquímica na interface modificada.

Por outro lado, a presença de uma região linear entre $4,0 \times 10^{-8}$ a $8,0 \times 10^{-7}$ mol/L, (Figura 35D) indica que, em baixas concentrações, a corrente aumenta proporcionalmente à concentração de PQ, pois ainda há sítios ativos disponíveis para interação com o analito. O ajuste linear da região de baixa concentração apresentou sensibilidade de 58,14 $\mu\text{A } \mu\text{mol/L}$ e $R^2 = 0,934$. O limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), obtidos com base no desvio padrão do branco foram de 0,878 $\mu\text{mol/L}$ e 2,926 $\mu\text{mol/L}$, respectivamente.

A repetibilidade e reprodutibilidade do filme otimizado, avaliadas na concentração de $3,85 \times 10^{-6}$ mol/L de PQ, apresentam valores de %RSD de 2,9% e 10,9%, respectivamente. Esses valores de %RSD, quando comparados aos obtidos para o filme PEI/BN+NiTsPc contendo 10 bicamadas (%RSD = 25,3%), evidenciam uma melhora significativa na repetitibilidade, sugerindo que o aumento da espessura do filme influencia sua estabilidade eletroquímica e os processos de adsorção de PQ. Por outro lado, a reprodutibilidade de 10,9% demonstra a influência do procedimento de preparação dos eletrodos. Ao longo do intervalo linear de resposta, os valores de %RSD variaram de 13,8% (primeiro ponto mol/L) a 10,9% (último ponto mol/L), colaborando com os estudos de reprodutibilidade para o filme contendo 10 bicamadas. No entanto, valores de RDS de até 20% são considerados aceitáveis conforme critérios de validação empregados para métodos analíticos destinados à determinação de pesticidas em água, especialmente em matrizes complexas [105].

4.6.4. Comportamento voltamétrico em função da concentração de Paraquate (PQ) - Voltametria de Pulso Diferencial

A voltametria de pulso diferencial (DPV) foi empregada com o objetivo de aumentar a sensibilidade da determinação eletroquímica de PQ, por meio da amplificação da corrente faradaica e da minimização da contribuição da corrente capacitiva. Inicialmente, foram avaliadas diferentes velocidades de varredura (10, 25, 50 e 75 mV/s) e potenciais de pulso (10, 25 e 50 mV), utilizando uma solução contendo $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L de PQ, com a finalidade de estabelecer as condições experimentais mais adequadas. A partir dos voltamogramas obtidos, as correntes de pico anódica e catódica foram representadas em função do potencial de pulso e da velocidade de varredura (Figura 36).

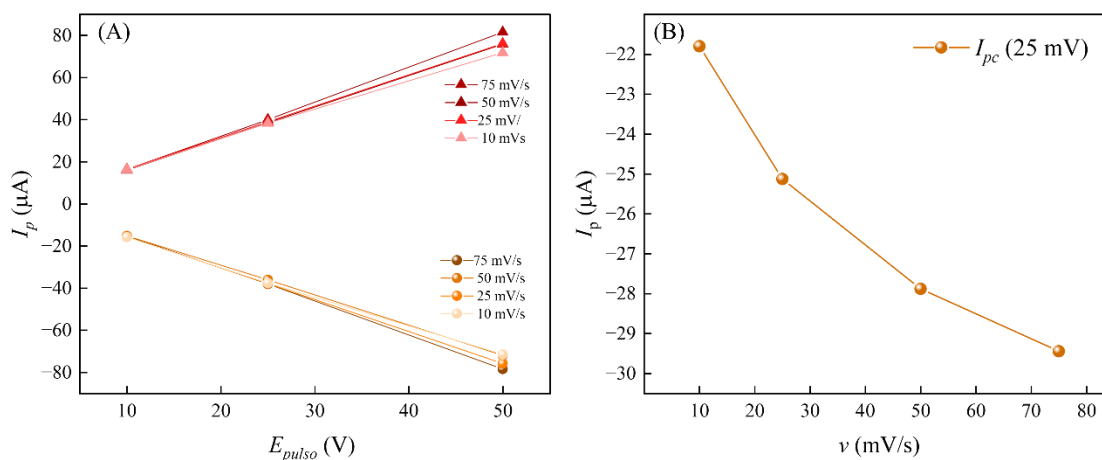


Figura 36. (A) Correntes de pico anódica (-668 mV) e catódica (-676 mV) em função do potencial de pulso para diferentes velocidades de varredura. (B) Correntes de pico em função da velocidade de varredura, $E_{pulso} = 25$ mV.

Na Figura 36A, observa-se que o aumento do potencial de pulso promoveu um incremento da corrente de pico, independentemente da velocidade de varredura empregada, comportamento esperado em DPV devido ao aumento da amplitude do estímulo aplicado. Entretanto, a seleção das condições experimentais não foi baseada exclusivamente na intensidade da corrente. Embora o potencial de pulso de 50 mV tenha resultado nas maiores correntes de pico, o voltamograma apresentou uma inflexão acentuada na região catódica, em torno de $-0,4$ V, indicando o início da perda de definição do sinal e possível sobreposição de processos eletroquímicos. Em contrapartida, utilizando um potencial de pulso de 25 mV (Figura 36B) foram obtidos picos bem resolvidos, com

adequada intensidade de corrente e melhor estabilidade do perfil voltamétrico. Assim, as condições de 25 mV/s de velocidade de varredura e 25 mV de potencial de pulso foram selecionadas para as demais medidas realizadas na presença de PQ.

A Figura 37 apresenta os DPV obtidos após adições sucessivas de PQ, na faixa de concentração de $4,0 \times 10^{-8}$ a $3,85 \times 10^{-6}$ mol/L, considerando as regiões catódica e anódica (Figuras 37A e 37B). A resposta obtida por DPV confirmou o comportamento previamente observado por voltametria cíclica, sendo também observado um aumento da corrente de pico com o incremento da concentração de PQ. No entanto, nas medidas de DPV o aumento dos valores de corrente anódica foi mais evidente quando comparado com os voltamogramas cíclicos.

Os valores de corrente de pico anódica e catódica também apresentaram comportamento de processos de adsorção, sendo compatíveis com os ajustes de isoterma de Langmuir (Figuras 37C e 37D). Os ajustes de Langmuir apresentaram R^2 de 0,998 para a região catódica e 0,994 para a região anódica, indicando que, em ambas as regiões, a resposta eletroquímica é governada pela ocupação progressiva de sítios ativos disponíveis no filme PEI/BN+NiTsPc.

Embora as duas regiões sigam o modelo de Langmuir, os parâmetros obtidos evidenciam diferenças importantes entre os processos catódico e anódico (Tabela 6). Na região catódica, a corrente residual foi de 19,70 μA , o aumento máximo de corrente foi de 22,04 μA e a corrente de saturação estimada foi de 41,74 μA . Já na região anódica, esses valores foram menores, com corrente residual de 15,55 μA , aumento máximo de corrente de 7,50 μA e corrente de saturação de 23,05 μA . Esses resultados indicam que o processo catódico apresenta maior variação de corrente com a concentração de PQ.

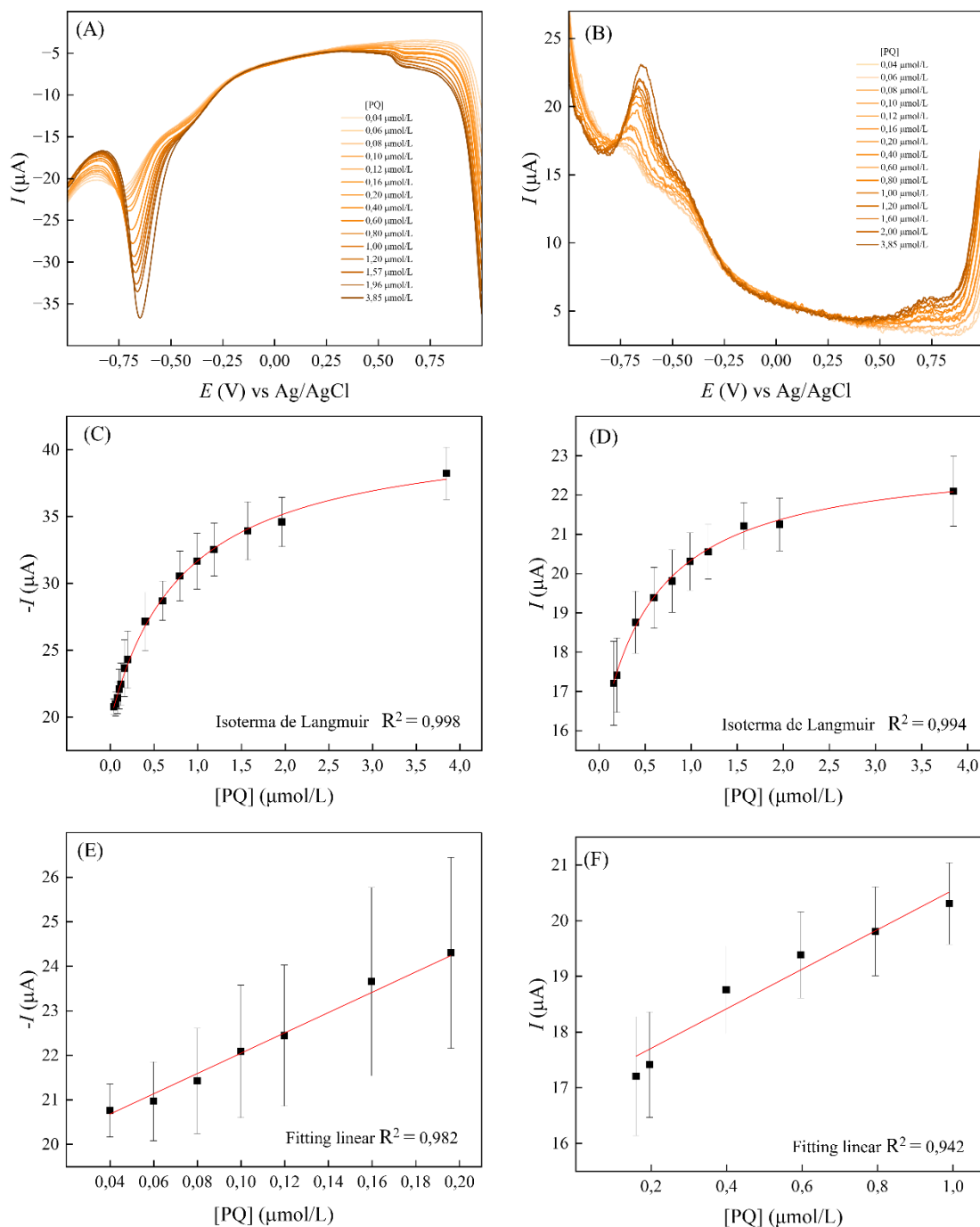


Figura 37. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o filme PEI/BN+NiTsPc após adições sucessivas de PQ em concentrações de $4,0 \times 10^{-8}$ a $3,85 \times 10^{-6}$ mol/L (A) região catódica e (B) região anódica. Curvas analíticas ajustadas pela isoterma de Langmuir para as correntes de pico nas regiões (C) catódica e (D) anódica. Intervalos lineares da resposta em função da concentração de PQ nas regiões (E) catódica e (F) anódica.

Tabela 6. Parâmetros obtidos pelo ajuste da isoterma de Langmuir para a resposta do filme PEI/BN+NiTsPc frente ao PQ por VC e DPV.

Parâmetro	VC _{catódica}	DPV _{catódica}	DPV _{anódica}
I_0 (μA)	66,33	19,70	15,55
$\Delta I_{\max}$ (μA)	74,51	22,04	7,50
I_{sat} (μA)	140,84	41,74	23,05
K (μmol/L) ⁻¹	2,99	1,19	1,76
K_d (μmol/L)	0,33	0,84	0,57
S_0 (μA μmol/L)	223,04	26,24	13,20
R^2	0,997	0,998	0,994
LD*	0,726	0,208	0,331

$$LD = \frac{3 \times SD_{\text{branco}}}{k (\Delta I_{\max} - 3 \times SD_{\text{branco}})}$$

A comparação entre os parâmetros de afinidade mostra que a constante de Langmuir foi de 1,19 (μmol/L)⁻¹ para a região catódica e de 1,76 (μmol/L)⁻¹ para a região anódica, enquanto os valores de K_d foram de 0,84 e 0,57 μmol/L, respectivamente. Esses dados sugerem que a resposta anódica apresenta afinidade aparente ligeiramente maior pelo PQ adsorvido no filme. No entanto, essa maior afinidade não resultou em melhor desempenho analítico, uma vez que a variação máxima de corrente e a sensibilidade inicial aparente foram menores na região anódica. Dessa forma, a resposta anódica contribui para confirmar a atividade eletroquímica do PQ retido no filme, enquanto a resposta catódica se mostra mais eficiente para quantificação.

Por outro lado, na análise dos intervalos lineares (Figuras 37E e 37F), a região catódica apresentou inclinação de 22,81 e $R^2 = 0,982$, enquanto a região anódica apresentou inclinação de 3,55 e $R^2 = 0,942$. Assim, a resposta catódica apresentou maior proporcionalidade entre corrente e concentração na faixa inicial, além de maior sensibilidade linear. Consequentemente, os limites analíticos calculados com base no desvio padrão do branco também foram melhores para a região catódica, com LD de 0,192 μmol/L e LQ de 0,640 μmol/L. Para a região anódica, os valores foram superiores, com LD de 0,778 μmol/L e LQ de 2,592 μmol/L. Pelo modelo de Langmuir, os limites de detecção foram de 0,208 μmol/L para a região catódica e 0,331 μmol/L para a região anódica, mantendo a região catódica como a mais favorável para a determinação de PQ.

Quando os resultados obtidos por DPV são comparados com aqueles obtidos por voltametria cíclica, observam-se maiores valores de corrente e de sensibilidade inicial aparente. Entretanto, apesar da maior amplitude de corrente observada por voltametria cíclica, o limite de

detecção obtido por essa técnica foi superior ao observado para a região catódica da DPV. Pelo ajuste de Langmuir, o LD da voltametria cíclica foi de $0,726 \mu\text{mol/L}$, enquanto para a DPV catódica foi de $0,208 \mu\text{mol/L}$. Essa diferença pode ser atribuída à maior contribuição da corrente capacitiva e à maior corrente de fundo na voltametria cíclica (ruído e corrente capacitiva). De modo geral, entre as respostas avaliadas, a região catódica da DPV apresentou a melhor correlação entre sensibilidade, qualidade do ajuste, menor ruído e menores limites de detecção e quantificação. A região anódica confirma a participação eletroquímica do PQ adsorvido no filme, enquanto a voltametria cíclica complementa a análise ao evidenciar de forma mais clara o comportamento interfacial e de saturação do sistema.

A reprodutibilidade, determinada a partir de três filmes preparados independentemente na região catódica na concentração de $3,85 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ de PQ, apresentou um %RSD de 3,9%. Em conjunto, esse resultado junto com a reprodutibilidade para voltametria cíclica (%RSD = 10,9%) evidencia a maior estabilidade do filme otimizado, indicando que a redução do número de bicamadas minimiza os efeitos da passivação superficial, contribuindo para uma resposta mais reprodutível entre diferentes eletrodos. Consequentemente, o intervalo linear de resposta obtido por DPV apresentou menor dispersão dos dados, com valores de %RSD variando de 2,9% (primeiro ponto mol/L) a 8,8% (último ponto mol/L), inferiores aos observados para a voltametria cíclica.

Para avaliar o desempenho analítico do filme PEI/BN+NiTsPc, os limites de detecção obtidos por voltametria cíclica ($0,878 \mu\text{mol/L}$) e DPV ($0,192 \mu\text{mol/L}$) foram comparados com sensores eletroquímicos reportados na literatura para a determinação de PQ (Tabela 7). Conforme as informações reportadas na literatura, o desempenho analítico do filme PEI/BN+NiTsPc é comparável a diversos sensores eletroquímicos para a determinação de PQ. O menor limite de detecção foi obtido por DPV na região catódica, apresentando maior sensibilidade que outros sensores baseados em filmes LbL, como os descritos por Freitas e colaboradores [82]. Além disso, o valor obtido é semelhante ao reportado para eletrodos modificados com ftalocianina de cobalto tetrassubstituída por cumarina (CoPc-cou) ($0,193 \mu\text{mol/L}$) [106] e, próximo ao obtido para eletrodos de grafite modificados com ftalocianina de cobalto (CoPc) ($0,22 \mu\text{mol/L}$) [107]. Embora sensores do tipo LbL baseados em nanocompósitos condutores apresentem limites de detecção inferiores, como o sistema g-PBAT(PPY/CNT) ($0,073 \mu\text{mol/L}$) [63], o filme PEI/BN+NiTsPc apresenta desempenho competitivo utilizando uma plataforma significativamente mais simples.

Considerando a aplicação ambiental, o limite de detecção obtido de 0,192 $\mu\text{mol/L}$, correspondente a aproximadamente 49 $\mu\text{g/L}$ de PQ encontra-se na mesma ordem de grandeza das concentrações de PQ frequentemente observadas em águas superficiais contaminadas [108,109]. No entanto, esse valor é superior aos limites de qualidade da água potável em legislações internacionais os quais se encontram aproximadamente entre 10 e 20 $\mu\text{g/L}$ [105,108,109]. Dessa forma, o sensor apresenta sensibilidade suficiente para aplicações em monitoramento ambiental na contaminação de águas, podendo ser empregado como uma alternativa promissora para análises rápidas e de baixo custo.

Tabela 7. Limites de detecção de PQ para sensores eletroquímicos reportados na literatura.

Eletrodo modificado	Técnica	Intervalo linear ($\mu\text{mol/L}$)	LD ($\mu\text{mol/L}$)	Referência
SPCE/FeTsPc ^a	DPV	6,0 – 60	0,970	[83]
OPG/CoPc ^b	SWV	5 – 50	0,220	[107]
g-PBAT(PPY/CNT) ^c	DPV	0,1 – 2,1	0,073	[63]
g-PBAT(CND/PAH) ^d	DPV	0,20 – 2,00	0,630	[82]
g-PBAT/AuNP/CuTsPc ^e	DPV	100 - 200	1,310	[62]
CoPc-cou-f-MWCNTs/3-HT/Au ^f	DPV	0,584 – 1000	0,193	[106]

^a Eletrodos de carbono impresso (SPCE) modificados com ftalocianina tetrasulfonada de ferro (FeTsPc); ^b Eletrodo de grafito pirolítico (OPG) modificado com ftalocianina de cobalto (CoPc); ^c Eletrodos flexíveis de poli(butileno adipato-co-tereftalato) e grafito (g-PBAT) modificados com nanotubos de carbono (CNT) e polipirrol (PPY); ^d Eletrodos flexíveis de poli(butileno adipato-co-tereftalato) e grafito (g-PBAT) modificados com *carbon nitride dots* (CND) e poli(cloridrato de alilamina) (PAH); ^e Eletrodos flexíveis de poli(butileno adipato-co-tereftalato) e grafito (g-PBAT) modificados com nanopartículas de cobre (AuNP) e ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc); ^f Eletrodo de ouro modificado com ftalocianina de cobalto tetrasustituída com cumarina (CoPc-cou), nanotubos de carbono de pared multiple duncionalizados com grupos de ácido carboxílico (f-MWCNTs) e poli(3-hexiltiofeno) (3-HT).

5. CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou a viabilidade do desenvolvimento de filmes nanoestruturados baseados em BN e NiTsPc por meio da técnica de automontagem LbL, visando à aplicação como sensores eletroquímicos para o monitoramento ambiental. Os resultados da caracterização coloidal indicaram que a NiTsPc foi efetivamente dispersa na matriz do látex, sem comprometer a estabilidade coloidal do sistema nem suas propriedades intrínsecas. Adicionalmente, o monitoramento óptico por espectroscopia UV-Vis confirmou o crescimento controlado dos filmes em função do número de bicamadas, bem como a preservação das propriedades ópticas da NiTsPc nos filmes PEI/BN+NiTsPc.

A manutenção da estrutura química do mediador eletrônico nos filmes foi confirmada por espectroscopia de espalhamento Raman, evidenciando a preservação das características vibracionais da NiTsPc e sua distribuição ao longo do filme. As análises morfológicas realizadas por MEV e AFM demonstraram que a presença da NiTsPc na matriz de LBN influenciou significativamente a organização superficial dos filmes, promovendo aumento da rugosidade, melhor organização estrutural e limitação dos efeitos de coalescência das partículas de borracha natural.

Em termos de desempenho eletroquímico, a incorporação da NiTsPc permitiu transformar a matriz de BN, originalmente isolante, em uma plataforma funcional eletroativa, aumentando significativamente a área eletroativa e favorecendo os processos de transferência eletrônica. Além disso, os estudos eletroquímicos evidenciaram que a resposta do sistema é diretamente influenciada pela presença da NiTsPc, sendo também modulada pela natureza do analito e pelas interações eletrostáticas estabelecidas na matriz polimérica na interface eletrodo/solução.

O processo de otimização, considerando a concentração do mediador eletrônico, o número de bicamadas depositadas e o tempo de imersão do substrato, permitiu modular e aprimorar os processos de transferência eletrônica. Entre as condições avaliadas, o filme preparado com 5 bicamadas, concentração de NiTsPc de 0,500 mg/mL e tempo de imersão de 10 min apresentou o melhor equilíbrio entre homogeneidade superficial e eficiência de transferência eletrônica. Os resultados voltamétricos obtidos com a sonda redox indicaram a adsorção e pré-concentração de espécies eletroativas no filme, processos atribuídos a interações eletrostáticas e supramoleculares, os quais contribuem para o aumento da sensibilidade analítica. Esses resultados também indicam

que os filmes atuam como sistemas dinâmicos, capazes de detectar e potencialmente remover espécies eletroativas do meio.

O desempenho do filme PEI/BN+NiTsPc na detecção de PQ apresentou comportamento não linear ao longo de todo o intervalo de concentrações avaliado, sendo adequadamente descrito pela isoterma de Langmuir. Esse comportamento sugere que o processo de detecção é governado por fenômenos de adsorção em sítios ativos do filme, com melhor desempenho analítico observado na região catódica quando avaliado por DPV. Como plataforma sensorial, o filme alcançou limite de detecção de 0,192 $\mu\text{mol/L}$, valor compatível com outros sensores reportados na literatura com sensibilidade suficiente para o monitoramento de águas superficiais contaminadas por PQ, mas ainda acima do limite permitido em legislações de qualidade da água para consumo humano.

De modo geral, os resultados obtidos confirmam que a combinação entre BN e NiTsPc em filmes LbL constitui uma estratégia promissora para a obtenção de filmes nanoestruturados funcionais. Assim, o filme PEI/BN+NiTsPc apresenta potencial para aplicação em plataformas eletroquímicas voltadas ao monitoramento ambiental, especialmente na detecção de contaminantes emergentes, como o paraquate.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Com o objetivo de demonstrar a aplicação prática do filme PEI/BN+NiTsPc como plataforma sensorial, propõem-se os seguintes ensaios futuros:

- Avaliação da seletividade frente a interferentes ambientais, especialmente espécies com potencial de competição pelos sítios de adsorção do PQ.
- Análise de recuperação e efeito de matriz em amostras ambientais reais (água de torneira, água de rio e matrizes de escoamento agrícola).
- Estudo da estabilidade dos filmes durante o período de armazenamento.
- Investigação da robustez do sensor frente a variações de pH, força iônica e composição do eletrólito de suporte.

7. REFERÊNCIAS

- [1] S. Salazar Sandoval *et al.*, “Nanomaterials for Potential Detection and Remediation: A Review of Their Analytical and Environmental Applications,” *Coatings*, vol. 13, no. p. 1-41, 12, Dec. 2023, doi: 10.3390/COATINGS13122085.
- [2] A. del Bosque, G. Lampropoulos, and D. Vergara, “Nanocomposites for Multifunctional Sensors: A Comprehensive Bibliometric Exploration,” *Nanomaterials*, vol. 15, no. 1, p. 1-23, Dec. 2024, doi: 10.3390/NANO15010034.
- [3] M. H. Yoon, J. Jeon, I. Chang, and C. Cho, “Nanoarchitectonics and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles in weak polyelectrolytes-based multilayer thin films,” *Journal of Applied Polymer Science.*, vol. 141, no. 29, p. e55661, Aug. 2024, doi: 10.1002/APP.55661
- [4] M. L. Rodriguez-Mendez, “Nanostructured thin films as electrochemical sensors and biosensors for milk analysis,” *Sensors and Actuators Reports*, vol. 6, p. 100179, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.SNR.2023.100179.
- [5] J. J. Edayadiyil, J. Abraham, S. Rajeevan, and S. C. George, “Synthesis and characterization of natural rubber/graphene quantum dot nanocomposites,” *Journal of Polymer Research*, vol. 28, no. 9, Sep. 2021, doi: 10.1007/s10965-021-02713-9.
- [6] E. A. De Oliveira Farias *et al.*, “Layer-by-Layer films based on biopolymers extracted from red seaweeds and polyaniline for applications in electrochemical sensors of chromium VI,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 200, p. 9–21, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.MSEB.2015.05.004.
- [7] R. F. De Oliveira, A. De Barros, and M. Ferreira, “Nanostructured Films: Langmuir–Blodgett (LB) and Layer-by-Layer (LbL) Techniques,” *Nanostructures*, p. 105–123, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-323-49782-4.00004-8.
- [8] C. M. Miyazaki, F. M. Shimizu, and M. Ferreira, “Layer-by-layer nanostructured films for electrochemical sensors fabrication,” *Functionalized Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors: Principles, Fabrication Methods, and Applications*, p. 407–441, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-823788-5.00006-5.
- [9] F. J. Arregui *et al.*, “Optical fiber sensors based on Layer-by-Layer nanostructured films,” *Procedia Engineering.*, vol. 5, p. 1087–1090, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.PROENG.2010.09.299.
- [10] E. V. Lengert *et al.*, “Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayer Layer-by-Layer (LbL) Films and Capsules—Key Enabling Components of Hybrid Coatings,” *Coatings*, vol. 10, no. 11, p. 1–28, Nov. 2020, doi: 10.3390/COATINGS10111131.
- [11] C. Bottier, “Biochemical composition of Hevea brasiliensis latex: A focus on the protein, lipid, carbohydrate and mineral contents,” *Advances in Botanical Research*, vol. 93, p. 201–237, Jan. 2020, doi: 10.1016/BS.ABR.2019.11.003.
- [12] N. Wen *et al.*, “Emerging flexible sensors based on nanomaterials: recent status and applications,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, no. 48, p. 25499–25527, Dec. 2020, doi: 10.1039/D0TA09556G.

- [13] W. Wichaita *et al.*, “A concise review on design and control of structured natural rubber latex particles as engineering nanocomposites,” *European Polymer Journal*, vol. 159, p. 110740, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110740.
- [14] C. P. Davi, L. F. M. D. Galdino, P. Borelli, O. N. Oliveira, and M. Ferreira, “Natural rubber latex LbL films: Characterization and growth of fibroblasts,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 125, no. 3, p. 2137–2147, Aug. 2012, doi: 10.1002/APP.36309.
- [15] M. M. Rippel, L. T. Lee, C. A. P. Leite, and F. Galembeck, “Skim and cream natural rubber particles: colloidal properties, coalescence and film formation,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 268, no. 2, p. 330–340, Dec. 2003, doi: 10.1016/J.JCIS.2003.07.046.
- [16] C. R. Cena, L. F. Malmonge, and J. A. Malmonge, “Layer-by-layer thin films of polyaniline alternated with natural rubber and their potential application as a chemical sensor,” *Journal of Polymer Research*, vol. 24, no. 1, p. 1–7, Dec. 2016, doi: 10.1007/S10965-016-1170-7/FIGURES/6.
- [17] A. O. Sanches, J. A. Malmonge, and W. K. Sakamoto, “Piezoelectric Composites: Fabrication, Characterization, and Its Application as Sensor,” in *Recent Advances in Complex Functional Materials*, Cham: Springer International Publishing, p. 195–215, 2017. doi: 10.1007/978-3-319-53898-3_8.
- [18] L. Veeramuthu *et al.*, “Recent Progress in Conducting Polymer Composite/Nanofiber-Based Strain and Pressure Sensors,” *Polymers*, vol. 13, no. 24, p. 4281, Dec. 2021, doi: 10.3390/POLYM13244281.
- [19] A. Nas, Z. Biyiklioglu, S. Fandaklı, G. Sarkı, H. Yalazan, and H. Kantekin, “Tetra(3-(1,5-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-3-yl)phenoxy) substituted cobalt, iron and manganese phthalocyanines: Synthesis and electrochemical analysis,” *Inorganica Chimica. Acta*, vol. 466, p. 86–92, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.ICA.2017.05.050.
- [20] R. J. C. Brown and A. R. Kucernak, “The electrochemistry of platinum phthalocyanine microcrystals: III. Electrochemical behaviour in aqueous electrolytes,” *Electrochimica. Acta*, vol. 46, no. 16, p. 2573–2582, May 2001, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00469-8.
- [21] Z. H. Wen and T. F. Kang, “Determination of nitrite using sensors based on nickel phthalocyanine polymer modified electrodes,” *Talanta*, vol. 62, no. 2, p. 351–355, Feb. 2004, doi: 10.1016/J.TALANTA.2003.08.003.
- [22] Ö. A. Osmanbaş, A. Koca, İ. Özçeşmeci, A. İ. Okur, and A. Gül, “Voltammetric, spectroelectrochemical, and electrocatalytic properties of thiol-derivatized phthalocyanines,” *Electrochimica. Acta*, vol. 53, no. 15, p. 4969–4980, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.02.021.
- [23] K. M. Lee, K. H. Kim, H. Yoon, and H. Kim, “Chemical Design of Functional Polymer Structures for Biosensors: From Nanoscale to Macroscale,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 5, p. 551, May 2018, doi: 10.3390/POLYM10050551.
- [24] L. Bokobza, “Natural rubber nanocomposites: A review,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 1, p. 1–21, Jan. 01, 2019, doi: 10.3390/nano9010012.
- [25] W. Qu, Y. Zhu, G. Huang, C. Huang, M. C. Luo, and J. Zheng, “Study of molecular weight and chain branching architectures of natural rubber,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no. 40, p. 43975, Oct. 2016, doi: 10.1002/APP.43975.

- [26] J. C. Rodríguez Urbina, T. A. Osswald, J. E. Estela Garcia, and A. J. Román, “Environmentally safe preservation and stabilization of natural rubber latex in an acidic environment,” *SPE Polymers*, vol. 4, no. 3, p. 93–104, Jul. 2023, doi: 10.1002/PLS2.10089;PAGE:STRING:ARTICLE/CHAPTER.
- [27] Y. Guo *et al.*, “Modulus self-recovery phenomenon after shearing of natural rubber based on supramolecular network aggregation structure,” *Industrial Crops and Products*, vol. 204, p. 117302, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.INDCROP.2023.117302.
- [28] T. V. Dieu, B. Chuong, D. V. Hung, N. H. Tung, N. P. D. Linh, and D. T. Y. Oanh, “Review: Natural rubber – Improvement of properties,” *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 61, no. 3, p. 269–283, Jun. 2023, doi: 10.1002/VJCH.202200225.
- [29] M. R. Sethuraj and N. Mathew, “Natural rubber: biology, cultivation and technology”, *Developments in Crop Science*, vol. 23, p. 1-610, 1992.
- [30] M. M. Rippel and F. D. C. Bragança, “Borracha natural e nanocompósitos com argila,” *Química Nova*, vol. 32, no. 3, p. 818–826, 2009, doi: 10.1590/S0100-40422009000300024.
- [31] T. S. Natarajan *et al.*, “Strong Strain Sensing Performance of Natural Rubber Nanocomposites,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 5, p. 4860–4872, Feb. 2017, doi: 10.1021/ACSAMI.6B13074.
- [32] J. F. Tressler, S. Alkoy, and R. E. Newnham, “Piezoelectric sensors and sensor materials,” *Journal of Electroceramics*, vol. 2, no. 4, p. 257–272, 1998, doi: 10.1023/A:1009926623551/METRICS.
- [33] F. A. da Silva and D. Rabelo, “O Uso Sustentável de Polímeros,” *Revista Processos Químicos*, vol. 11, no. 21, p. 9–16, Jan. 2017, doi: 10.19142/RPQ.V11I21.387.
- [34] B. Dong, L. Zhang, and Y. Wu, “Highly conductive natural rubber–graphene hybrid films prepared by solution casting and in situ reduction for solvent-sensing application,” *Journal of Materials Science*, vol. 51, no. 23, p. 10561–10573, Dec. 2016, doi: 10.1007/S10853-016-0276-Y/FIGURES/7.
- [35] H. Aguilar-Bolados, M. Yazdani-Pedram, and R. Verdejo, “High-Performance Elastomeric Materials Reinforced by Nano-Carbons: Thermal, electrical, and sensing properties of rubber nanocomposites”, *Multifunctional Properties and Industrial Applications*, p. 149–175, 2019. doi: 10.1016/B978-0-12-816198-2.00007-4.
- [36] M. B. Oliveira, J. Hatami, and J. F. Mano, “Coating Strategies Using Layer-by-layer Deposition for Cell Encapsulation,” *Asian Journal of Chemistry*, vol. 11, no. 12, p. 1753–1764, Jun. 2016, doi: 10.1002/ASIA.201600145.
- [37] R. R. Pandey and C. C. Chusuei, “Carbon Nanotubes, Graphene, and Carbon Dots as Electrochemical Biosensing Composites,” *Molecules*, vol. 26, no. 21, Nov. 2021, doi: 10.3390/MOLECULES26216674.
- [38] K. Singh, S. Sharma, S. Shrivastava, P. Singla, M. Gupta, and C. C. Tripathi, “Significance of nano-materials, designs consideration and fabrication techniques on performances of strain sensors - A review,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 123, p. 105581, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.MSSP.2020.105581.

- [39] J. Jeong, R. S. Kumar, N. Mergu, and Y. A. Son, "Photophysical, electrochemical, thermal and aggregation properties of new metal phthalocyanines," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1147, p. 469–479, Nov. 2017, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2017.06.125.
- [40] X. Li *et al.*, "Phthalocyanines as medicinal photosensitizers: Developments in the last five years," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 379, p. 147–160, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.CCR.2017.08.003.
- [41] I. Ömeroğlu and Z. Biyikliolu, "Synthesis and electrochemistry of phthalocyanines bearing [(3,4-dimethoxybenzyl)oxy] groups," *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 39, no. 2, p. 347–358, Jan. 2015, doi: 10.3906/kim-1408-71.
- [42] M. D. Brown and M. H. Schoenfish, "Catalytic selectivity of metallophthalocyanines for electrochemical nitric oxide sensing," *Electrochimica Acta*, vol. 273, p. 98–104, May 2018, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2018.03.139.
- [43] A. Jerković *et al.*, "Development of a cobalt(II) phthalocyanine- MWCNT modified carbon paste electrode for the detection of polyunsaturated fatty acids," *Analytica Chimica Acta*, vol. 1038, p. 52–58, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.ACA.2018.07.033.
- [44] N. C. de Lucena, C. M. Miyazaki, F. M. Shimizu, C. J. L. Constantino, and M. Ferreira, "Layer-by-layer composite film of nickel phthalocyanine and montmorillonite clay for synergistic effect on electrochemical detection of dopamine," *Applied Surface Science*, vol. 436, p. 957–966, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.APSUSC.2017.12.117.
- [45] J. A. De Saja and M. L. Rodríguez-Méndez, "Sensors based on double-decker rare earth phthalocyanines," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 116, no. 1–3, p. 1–11, Nov. 2005, doi: 10.1016/J.CIS.2005.03.004.
- [46] A. A. Shaty and H. A. Banimuslem, "Optical Characterizations and Gas Detection Study of Metallo-Phthalocyanine Thin Film Species," *Journal of Nanostructures*, vol. 12, no. 3, p. 491–502, Jul. 2022, doi: 10.22052/JNS.2022.03.002.
- [47] Y. L. Lee, C. Y. Sheu, and R. H. Hsiao, "Gas sensing characteristics of copper phthalocyanine films: effects of film thickness and sensing temperature," *Sensors & Actuators, B: Chemical*, vol. 99, no. 2–3, p. 281–287, May 2004, doi: 10.1016/J.SNB.2003.11.024.
- [48] J. H. Zagal, S. Griveau, J. F. Silva, T. Nyokong, and F. Bedioui, "Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, no. 23–24, p. 2755–2791, Dec. 2010, doi: 10.1016/J.CCR.2010.05.001.
- [49] V. Zucolotto, M. Ferreira, M. R. Cordeiro, C. J. L. Constantino, W. C. Moreira, and O. N. Oliveira, "Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications," *Sensors & Actuators, B: Chemical*, vol. 113, no. 2, p. 809–815, Feb. 2006, doi: 10.1016/J.SNB.2005.03.114.
- [50] M. C. Miras, A. Badano, M. M. Bruno, and C. Barbero, "Nitric Oxide Electrochemical Sensors Based on Hybrid Films of Conducting Polymers and Metal Phthalocyanines," *Portugaliae Electrochimica Acta*, vol. 21, p. 235–243, 2003.
- [51] R. K. Iler, "Multilayers of colloidal particles," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 21, no. 6, p. 569–594, Jun. 1966, doi: 10.1016/0095-8522(66)90018-3.

- [52] R. Maoz, L. NETZER, J. GUN, and J. Sagiv, "Self-assembling monolayers in the construction of planned supramolecular structures and as modifiers of surface properties," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 85, p. 1059–1065, May 2017, doi: 10.1051/jcp/1988851059
- [53] G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces," *Thin Solid Films*, vol. 210–211, p. 831–835, Apr. 1992, doi: 10.1016/0040-6090(92)90417-A.
- [54] G. Decher, "Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites," *Science*, vol. 277, no. 5330, p. 1232–1237, Aug. 1997, doi: 10.1126/SCIENCE.277.5330.1232.
- [55] L. Giordano Paterno, L. Henrique Capparelli Mattoso, and O. Novais de Oliveira Jr, "filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações," *Revisão Química Nova*, vol. 24, no. 2, p. 228–235, 2001, doi: 10.1590/S0100-40422001000200013
- [56] J. J. Richardson, M. Björnmalm, and F. Caruso, "Multilayer assembly. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms," *Science*, vol. 348, no. 6233, Apr. 2015, doi: 10.1126/SCIENCE.AAA2491.
- [57] J. Saqib and I. H. Aljundi, "Membrane fouling and modification using surface treatment and layer-by-layer assembly of polyelectrolytes: State-of-the-art review," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 11, p. 68–87, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.JWPE.2016.03.009.
- [58] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, "Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology," *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 4, p. 1103–1169, Apr. 2005, doi: 10.1021/CR0300789.
- [59] K. Ariga, J. P. Hill, and Q. Ji, "Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 19, p. 2319–2340, 2007, doi: 10.1039/b700410a.
- [60] S. Rowland, A. Aghakhani, R. D. Whalley, A. M. Ferreira, N. Kotov, and P. Gentile, "Layer-by-Layer Nanoparticle Assembly for Biomedicine: Mechanisms, Technologies, and Advancement via Acoustofluidics," *American Chemical Society*, Jul. 2024, doi: 10.1021/acsanm.4c02463.
- [61] L. N. Furini, E. Feitosa, P. Alessio, M. H. Shimabukuro, A. Riul, and C. J. L. Constantino, "Tuning the nanostructure of DODAB/nickel tetrasulfonated phthalocyanine bilayers in LbL films," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, no. 5, p. 2937–2946, Jul. 2013, doi: 10.1016/J.MSEC.2013.03.019.
- [62] C. C. Maciel, A. de S. M. Freitas, J. P. Medrades, and M. Ferreira, "Simultaneous Determination of Catechol and Paraquat Using a Flexible Electrode of PBAT and Graphite Modified with Gold Nanoparticles and Copper Phthalocyanine (g-PBAT/AuNP/CuTsPc) LbL Film," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 169, no. 2, p. 027505, Feb. 2022, doi: 10.1149/1945-7111/AC4FF0.
- [63] S. F. Amaro *et al.*, "Investigation of the Synergistic Effect of Layer-by-Layer Films of Carbon Nanotubes and Polypyrrole on a Flexible Electrochemical Device for Paraquat Sensing," *Chemosensors*, vol. 11, no. 8, p. 420, Aug. 2023, doi: 10.3390/CHEMOSENSORS11080420/S1.

- [64] A. Pavinatto, L. A. Mercante, C. S. Leandro, L. H. C. Mattoso, and D. S. Correa, "Layer-by-Layer assembled films of chitosan and multi-walled carbon nanotubes for the electrochemical detection of 17 α -ethinylestradiol," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 755, p. 215–220, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2015.08.002.
- [65] D. N. Priya, J. M. Modak, and A. M. Raichur, "LbL Fabricated Poly(Styrene Sulfonate)/TiO₂ Multilayer Thin Films for Environmental Applications," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, no. 11, p. 2684–2693, Nov. 2009, doi: 10.1021/AM900566N.
- [66] M. Poonia and A. Singh, "Carbon nanomaterials as smart interfaces in ultrathin films for high-performance electrochemical sensors: a critical review", *RSC Advances*, vol. 15, no. 35, p. 28897–28917, Aug. 2025, doi: 10.1039/D5RA04565G.
- [67] A. Garcíá-Miranda Ferrari, P. Carrington, S. J. Rowley-Neale, and C. E. Banks, "Recent advances in portable heavy metal electrochemical sensing platforms," *Environmental Science: water research & technology (Camb)*, vol. 6, no. 10, p. 2676–2690, Oct. 2020, doi: 10.1039/D0EW00407C.
- [68] S. Prakash, T. Chakrabarty, A. K. Singh, and V. K. Shahi, "Polymer thin films embedded with metal nanoparticles for electrochemical biosensors applications," *Biosensors & Bioelectronics*, vol. 41, no. 1, p. 43–53, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.BIOS.2012.09.031.
- [69] N. Pantelić, S. E. Andria, W. R. Heineman, and C. J. Seliskar, "Characterization of Partially Sulfonated Polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene Thin Films for Spectroelectrochemical Sensing," *Analytical Chemistry*, vol. 81, no. 16, p. 6756–6764, Aug. 2009, doi: 10.1021/AC900765T.
- [70] J. González-Hernández and J. Garcia-Céspedes, "Voltamperometría: fundamentos electroquímicos y aplicaciones," *Revista de Química*, vol. 38, no. 2, p. 2–17, Oct. 2024, doi: 10.18800/QUIMICA.202402.001.
- [71] S. Krishnakumar, D. S. H. Singh, P. S. Godson, and S. G. Thanga, "Emerging pollutants: impact on environment, management, and challenges," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, no. 48, p. 72309–72311, Sep. 2022, doi: 10.1007/S11356-022-22859-3.
- [72] N. Z. Arman *et al.*, "A Review on Emerging Pollutants in the Water Environment: Existences, Health Effects and Treatment Processes," *Water*, vol. 13, no. 22, p. 3258, Nov. 2021, doi: 10.3390/W13223258.
- [73] I. C. Vasilachi, D. M. Asiminicesei, D. I. Fertu, and M. Gavrilescu, "Occurrence and Fate of Emerging Pollutants in Water Environment and Options for Their Removal," *Water*, vol. 13, no. 2, p. 181, Jan. 2021, doi: 10.3390/W13020181.
- [74] M. Gavrilescu, K. Demnerová, J. Aamand, S. Agathos, and F. Fava, "Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation," *Nature Biotechnology*, vol. 32, no. 1, p. 147–156, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.NBT.2014.01.001.
- [75] N. S. Thomaidis and A. G. Asimakopoulos, "Emerging contaminants: a tutorial mini-review," *Global NEST Journal*, vol. 14, no. 1, p. 72–79, 2012.
- [76] N. Kamkrua *et al.*, "Au Nanoparticle-Based Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Aptasensors for Paraquat Herbicide Detection," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 6, no. 2, p. 1072–1082, Jan. 2023, doi: 10.1021/ACSANM.2C04556.

- [77] S. Thimmoonnee *et al.*, “Fast, sensitive and selective simultaneous determination of paraquat and glyphosate herbicides in water samples using a compact electrochemical sensor,” *Analytical Methods*, vol. 14, no. 8, p. 820–833, Feb. 2022, doi: 10.1039/D1AY02201F.
- [78] H. M. Flafel, M. Rafatullah, J. Lalung, S. Al-Sodies, M. A. Alshubramy, and M. A. Hussein, “Unveiling the hazards: comprehensive assessment of paraquat herbicide’s toxicity and health effects,” *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, vol. 9, no. 4, p. 1851–1871, May 2024, doi: 10.1007/S41207-024-00537-9.
- [79] A. J. P. Albrecht, L. P. Albrecht, and A. F. M. Silva, “Agronomic implications of paraquat ban in Brazil,” *Advances in Weed Science*, vol. 40, p. e020220040, 2022, doi: 10.51694/ADVWEEDSCI/2022;40:SEVENTY-FIVE009.
- [80] D. M. de Oliveira, L. Agostinetto, and A. E. Siegloch, “Comparison of the drinking water standard for pesticides of the Brazil with other countries,” *Heliyon*, vol. 9, no. 3, p. e13783, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.HELIYON.2023.E13783.
- [81] T. Dolan, P. Howsam, D. J. Parsons, and M. J. Whelan, “Is the EU drinking water directive standard for pesticides in drinking water consistent with the precautionary principle?” *Environmental Science & Technology*, vol. 47, no. 10, p. 4999–5006, May 2013, doi: 10.1021/ES304955G.
- [82] A. de S. M. de Freitas *et al.*, “Simultaneous Electrochemical Detection of Paraquat and Carbofuran Using a Biodegradable Flexible Electrode, Enhanced with Carbon Nitride Dots and Poly(allylamine hydrochloride) via Layer-by-Layer Technique,” *Topics in Catalysis*, vol. 69, no. 1, p. 272–284, Oct. 2024, doi: 10.1007/S11244-024-02014-7.
- [83] H. S. Kavazoi, C. S. Martin, and P. Alessio, “Comparative study of tetrasulfonated phthalocyanine modified screen-printed electrodes in paraquat,” *Synthetic Metals*, vol. 284, p. 116988, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.SYNTHMET.2021.116988.
- [84] Y. Xiong *et al.*, “Gold nanoparticle functionalized nanopipette sensors for electrochemical paraquat detection,” *Microchimica Acta*, vol. 189, no. 7, Jul. 2022, doi: 10.1007/S00604-022-05348-9.
- [85] “ABNT Catálogo.” Accessed: Jan. 29, 2026. [Online]. Available: <https://www.abntcatalogo.com.br/pnm.aspx?Q=TGkwRWVZUUdKQ1lsSnZqTW5ySm8zL00ycXRSK1Nmd2kyaStXMDBJeTJuST0=#hide1>
- [86] L. A. Wood, “The Optical Properties of Rubber,” *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 15, no. 1, pp. 23–32, Mar. 1942, doi: 10.5254/1.3546593.
- [87] E. M. N., A. H. A.-A. Mohammed T. Hussein, “Study on the UV-Visible of Ni-Phthalocyanine thin film Optical Properties,” *International Journal of Thin Film Science and Technology*, vol. 1, no. 2, Sep. 2021.
- [88] Z. Liu, Z. X. Chen, and B. Jin, “Density functional theory studies on the structures and vibrational spectroscopic characteristics of nickel, copper and zinc naphthalocyanines,” *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 217, p. 8–17, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.SAA.2019.03.029.
- [89] J. Y. Liu, P. C. Lo, and D. K. P. Ng, “Phthalocyanine-Containing Supramolecular Arrays,” *Structure Bonding*, vol. 135, p. 169–209, 2010, doi: 10.1007/978-3-642-04752-7_6.

- [90] L. N. Furini *et al.*, “Electrochemical properties of nickel phthalocyanine: The effect of thin film morphology tuned by deposition techniques,” *Thin Solid Films*, vol. 699, p. 137897, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.TSF.2020.137897.
- [91] M. M. Rippel and F. Galembeck, “Nanostructures and adhesion in natural rubber: New era for a classic,” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 20, no. 6, p. 1024–1030, 2009, doi: 10.1590/S0103-50532009000600004.
- [92] M. Sriring *et al.*, “Film formation process of natural rubber latex particles: roles of the particle size and distribution of non-rubber species on film microstructure,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 592, May 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.124571.
- [93] M. T. Hussein, E. M. Nasir, A. H. Al-Aarajiy, T. Hussein, and A. H. Al, “Study on the UV-Visible of Ni-Phthalocyanine thin film Optical Properties,” *International Journal of Thin Film Science and Technology*, vol. 1, no. 2, 2012.
- [94] J. Samran, P. Phinyocheep, P. Daniel, D. Derouet, and J. Y. Buzaré, “Raman spectroscopic study of non-catalytic hydrogenation of unsaturated rubbers,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 35, no. 12, p. 1073–1080, 2004, doi: 10.1002/jrs.1256.
- [95] D. R. Tackley, G. Dent, and W. E. Smith, “Phthalocyanines: structure and vibrations,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, no. 8, p. 1419–1426, Apr. 2001, doi: 10.1039/b007763l.
- [96] A. Mallik and B. C. Ray, “Evolution of Principle and Practice of Electrodeposited Thin Film: A Review on Effect of Temperature and Sonication,” *Research International Journal of Electrochemistry*, vol. 2011, no. 1, p. 16, Jan. 2011, doi: 10.4061/2011/568023.
- [97] C. G. Zoski, “Handbook of Electrochemistry,” *Handbook of Electrochemistry*, p. 1–892, Jan. 2007, doi: 10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9.
- [98] L. L. C. Garcia, L. C. S. Figueiredo-Filho, G. G. Oliveira, O. Fatibello-Filho, and C. E. Banks, “Square-wave voltammetric determination of paraquat using a glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes within a dihexadecylhydrogenphosphate (DHP) film,” *Sensors & Actuators, B: Chemical*, vol. 181, no. 1, p. 306–311, May 2013, doi: 10.1016/j.snb.2013.01.091.
- [99] G. Kenne Dedzo, C. Péguy Nanseu-Njiki, and E. Ngameni, “Amperometric sensors based on sawdust film modified electrodes: Application to the electroanalysis of paraquat,” *Talanta*, vol. 99, no. 1, p. 478–486, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.talanta.2012.06.013.
- [100] A. Walcarius, S. Rozanska, J. Bessière, and J. Wang, “Screen-printed zeolite-modified carbon electrodes,” *Analyst*, vol. 124, no. 8, p. 1185–1190, Jan. 1999, doi: 10.1039/a904025k.
- [101] G. Kenne Dedzo, C. Péguy Nanseu-Njiki, and E. Ngameni, “Amperometric sensors based on sawdust film modified electrodes: Application to the electroanalysis of paraquat,” *Talanta*, vol. 99, p. 478–486, Sep. 2012, doi: 10.1016/J.TALANTA.2012.06.013.
- [102] X. Ye, Y. Gu, and C. Wang, “Fabrication of the Cu₂O/polyvinyl pyrrolidone-graphene modified glassy carbon-rotating disk electrode and its application for sensitive detection of herbicide paraquat,” *Sensors & Actuators, B: Chemical*, vol. 173, p. 530–539, Oct. 2012, doi: 10.1016/J.SNB.2012.07.047.

- [103] N. A. Manrique Rodriguez *et al.*, “Adsorption Isotherm Analysis for Hybrid Molecularly Imprinted Polymeric Gold-Decorated Nanoparticles Suitable for Reliable Quantification of Gluconic Acid in Wine,” *Nanomaterials*, vol. 15, no. 3, Jan. 2025, doi: 10.3390/NANO15030211.
- [104] S. Kang *et al.*, “Removal of methylene blue from water with montmorillonite nanosheets/chitosan hydrogels as adsorbent,” *Applied Surface Science*, vol. 448, p. 203–211, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.APSUSC.2018.04.037.
- [105] SANTE, “Guidance Document on Pesticide Analytical Methods for Risk Assessment and Post-approval Control and Monitoring Purposes,” *European Commission Sante/2020/12830*, no. SANTE/2020/12830, p. 1–50, 2023.
- [106] D. Moodley, X. Nocanda, P. Nelson, A. Mambanda, and I. N. Booyesen, “Construction of a Functional and Robust Cobalt(II) Phthalocyanine-Modified Electrode for the Electrocatalytic Detection of Paraquat,” *ChemElectroChem*, vol. 10, no. 24, p. e202300427, Dec. 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/celec.202300427>
- [107] I. C. Lopes, D. De Souza, S. A. S. MacHado, and A. A. Tanaka, “Voltammetric detection of paraquat pesticide on a phthalocyanine-based pyrolytic graphite electrode,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 388, no. 8, p. 1907–1914, Aug. 2007, doi: 10.1007/S00216-007-1397-6.
- [108] G. H. Willis and L. L. McDowell, “Pesticides in agricultural runoff and their effects on downstream water quality,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 1, no. 4, p. 267–279, 1982, doi: 10.1002/ETC.5620010402.
- [109] N. Thi Hue, T. P. M. Nguyen, H. Nam, and N. Hoang Tung, “Paraquat in Surface Water of Some Streams in Mai Chau Province, the Northern Vietnam: Concentrations, Profiles, and Human Risk Assessments,” *Journal of Chemistry*, vol. 2018, no. 1, p. 8521012, Jan. 2018, doi: 10.1155/2018/8521012.