

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Campus Sorocaba

ANERISE DE BARROS

**FILMES NANOESTRUTURADOS DE POLIANILINA E
ARGILA PARA APLICAÇÃO EM SENSORES AMBIENTAIS**

Sorocaba
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Campus Sorocaba

ANERISE DE BARROS

**FILMES NANOESTRUTURADOS DE POLIANILINA E
ARGILA PARA APLICAÇÃO EM SENSORES AMBIENTAIS**

Dissertação apresentado ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais,
para obtenção do título de Mestre em
Ciência dos Materiais

Orientação: Profa. Dra. Marystela Ferreira

Sorocaba
2011

Barros, Anerise de
B277f Filmes nanoestruturados de polianilina e argila para aplicação em
sensores ambientais / Anerise de Barros. -- Sorocaba, 2011.
108 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos,
Campus Sorocaba, 2011

Orientador: Profa. Dra. Marystela Ferreira

Banca examinadora: Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio, Prof.
Dr. Fábio de Lima Leite.

Bibliografia

1. Materiais nanoestruturados. 2. Polímeros condutores. 3. Filmes
finos. I. Título. II. Sorocaba-Universidade Federal de São Carlos.

CDD 620.11



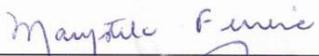
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS DE SOROCABA**

Rodovia João Leme dos Santos, km 110
Bairro Itinga
Telefone: (15) 3229-6000
CEP 18052-780 - Sorocaba - São Paulo – Brasil
<http://www.ppgcm.ufscar.br/> : ppgcm@ufscar.br

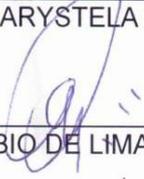


**ATA GERAL DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE ANERISE DE BARROS,
DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS, CURSO DE MESTRADO, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS – CAMPUS SOROCABA.**

Aos vinte e cinco dias do mês de fevereiro de 2011, às 14:00h na Sala de Reuniões do Prédio da Gestão Administrativa (GAD) da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, reuni-se a comissão Examinadora composta pelos seguintes membros: Prof^a. Dr^a. Marystela Ferreira, da Universidade Federal de São Carlos/*campus* Sorocaba, Prof. Dr. Fábio de Lima Leite, da Universidade Federal de São Carlos/*campus* Sorocaba, Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio, da Universidade Federal do ABC/*campus* Santo André, sob a presidência do primeiro, para a Defesa de Dissertação de Mestrado da discente **ANERISE DE BARROS**, intitulada: “**Filmes Nanoestruturados de Polianilina e Argila para aplicação em sensores ambientais**”, de acordo com o regulamento do Programa, tendo o(a) candidato(a) recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof^a. Dr^a. MARYSTELA FERREIRA



Prof. Dr. FÁBIO DE LIMA LEITE



Prof. Dr. CARLOS HENRIQUE SCURACCHIO

*Dedico essa Dissertação á Deus em primeiro lugar, aos meus pais,
aos meus irmãos e cunhados (as), ao meu marido Toni e nosso filho Arthur,
à toda minha família e amigos.*

AGRADECIMENTO

À Deus, que proporciona o caminho do amadurecimento, conhecimento e a oportunidade de melhorar a cada dia.

Aos meus pais, João e Mara por estarem sempre ao meu lado me incentivando e encorajando, pelo amor, carinho, paciência e dedicação dado todos os dias de minha vida.

Aos meus irmãos Evelise, Lindsay e Jesler Eduardo, em especial ao meu irmão João Lúcio pelo apoio, incentivo, e mais que irmão um grande amigo, a minha cunhada Luciana e ao meu cunhado Gugu (Cristiano).

Ao meu marido Toni, e meu filho Arthur, anjos que encheram meu coração de alegria, a intensidade deste sentimento que nunca havia sentido antes alimenta minha alma e meu coração, tê-los ao meu lado faz toda diferença em minha vida. Amo muito vocês e obrigada por estarem sempre ao meu lado.

A toda minha família, em especial a minha avó Irene e aos meus padrinhos Luiz Carlos e Luciane, por todo carinho, apoio e incentivo.

Aos meus amigos de laboratório, Rafa, Aline, Celina, Matias, Laís, Jú, Paulo, Vitão, Jú Graça, Walbert, Tamires, Andrezão, Clebão, pela convivência, pelo crescimento, respeito e companheirismo, aos amigos da Capu, Julia, Matias, Cacá, Plin, todo meu carinho e amizade.

À Profa. Dra. Marystela Ferreira pela orientação, amizade, apoio, dedicação e confiança depositada durante este período de trabalho.

Ao Prof. Dr. Antonio Riul Jr. (Tots) pelas aulas, paciência e dedicação, pelo companheirismo, pelo incentivo, apoio, sugestões, e todo auxílio nos momentos difíceis.

À Profa. Dra. Marli Leite de Moraes pelo auxílio, pelas suas sugestões, seu apoio, e sua amizade.

À Profa. Dra. Mariselma Ferreira, da Universidade Federal do ABC pelas medidas e discussões de MEV e DRX.

Ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino, da UNESP de Presidente Prudente, pelas medidas e discussão de Raman, pelo auxílio na discussão de FTIR.

Ao Prof. Dr. Fábio de Lima Leite pelas sugestões na qualificação e na banca de defesa.

Ao Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio da Universidade Federal do ABC pelas sugestões na defesa.

Ao Bruno e a Débora da USP de São Carlos que me auxiliaram nas medidas de FTIR e ao Níbio pelo auxílio na destilação do monômero de anilina.

Àqueles que eu esqueci, meu muito obrigado.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

BARROS, A. **Filmes nanoestruturados de polianilina e argila para aplicação em sensores ambientais**. 2011. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

O desenvolvimento de sensores ambientais iniciou-se a partir da fabricação de filmes nanoestruturados obtidos através da técnica de automontagem camada por camada (LbL, *do inglês Layer-by-Layer*). Os filmes fabricados a partir da obtenção de um material nanocompósito composto de polianilina (PAni) e nanopartículas de argila montmorilonita através da técnica LbL motivaram esse trabalho. Esses filmes foram submetidos às espectroscopias na região do ultravioleta visível (UV-vis), no infravermelho (FTIR, *do inglês Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*) e Raman, microscopias eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-X (DRX), que permite caracterizações aos arranjos atômicos e moleculares em sólidos, além de verificar a estruturação das camadas de polímero e argila, a fim de obtermos resultados que comprovem a intercalação do polímero nos espaços interlamelares da argila. O sensor eletroquímico aqui desenvolvido tem como finalidade a aplicação para controle ambiental, a fim de detectar metais pesados (cobre, chumbo e cádmio). A avaliação destes sensores obtidos de filmes nanoestruturados de PAni e nanopartículas de argilas é feito a partir da detecção eletroquímica por voltametria cíclica, além de medidas de voltametria de redissolução por onda quadrada, realizadas em soluções de concentrações conhecidas. Os filmes LbL fabricados neste trabalho apresentaram resultados bastante interessantes, principalmente no que diz respeito a intercalação parcial da PAni nos espaços interlamelares da argila (caracterizada por DRX) e a detecção dos metais pesados por voltametria.

Palavras-chave: Layer-by-Layer. Polianilina. Argilas montmorilonitas.

ABSTRACT

BARROS, A. **Filmes nanoestruturados de polianilina e argila para aplicação em sensores ambientais**. 2011. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

In this study the development of environmental sensors began from the fabrication of nanoestrutured films obtained by the technique of Layer-by-Layer (LbL). The films of obtaining a nanocomposite material composed of polyaniline (PAni) and montmorillonite clay nanoparticles using the technique mentioned above, allows a detailed study and essential for this work, wich are for subject to various characterizations, wich include ultraviolet visible spectroscopy (UV-vis), Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) and Raman, scanning electron microscopy (SEM), is used to visualize the morphological construction of LbL films, X-ray diffraction (XRD), wich allows for characterization and molecular atomic arrangements in solids, atomic interplanar distance and determination of crystal structure, this study uses the technique to check the spacing and thickness of the films and built specially for characterizing the intercalation of polymer and clay in order to get results showing the intercalation of polymer precisely the spaces of lamellar clay. The electrochemical sensor developed here is intend to apply for environmental control in order to detect contaminants in water, such as heavy metals (copper, lead and cadmium). The evaluation of these sensors that are made from nanostructured PAni films and nanoparticles of clay is made from the electrochemical detection by cyclic voltammetry and improved method of stripping square wave voltammetry, for such contaminants in samples of knows concentrations. The LbL films made in this work show quite interesting results, highlighting the partial intercalation of PAni in the interlamelar spaces of Clay (characterized by XRD) and the heavy metal detection by voltammetry.

Keywords: Layer-by Layer technique. Polyaniline. Montmorillonite clay.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. (a) Representação esquemática da deposição de filmes a partir da técnica LbL, etapa 1 e 3 ilustrada na figura correspondem a adsorção dos polieletrólitos aniônicos e catiônicos, etapas 2 e 4 correspondem ao processo de lavagem. (b) Representação esquemática da organização dos polieletrólitos formando filme fino. Ref. 5.....4
- Figura 2. Representação esquemática da reação de protonação da PANi na base esmeraldina (isolante) para sal de esmeraldina da Pani (condutora). Imagem adaptada da Ref. 28.8
- Figura 3. Representação esquemática geral de uma argila do tipo esmectita. Ref.44.10
- Figura 4. Representação esquemática para três casos típicos de compósito polímero-argila em (a) tem-se uma estrutura idealizada de um microcompósito, em (b) uma estrutura de nanocompósito intercalado e em (c) uma estrutura de nanocompósito delaminado. Imagem extraída da Ref.43.13
- Figura 5. Representação esquemática para o sistema de destilação do monômero de anilina.17
- Figura 6. (a) Representação esquemática do mecanismo de um espectrofotômetro UV-vis. (b) Representação esquemática de uma cubeta recebendo um feixe de intensidade I_1 ao detector. Imagem extraída da Ref..22
- Figura 7. Tipos de vibração moleculares. Observe que o sinal + indica o movimento em direção ao leitor, e o sinal - indica o movimento do leitor em direção a página. Imagem adaptada da Ref.63.24
- Figura 8. Representação esquemática de espalhamento de radiação na espectroscopia de Raman. Imagem adaptada da Ref. 59.25
- Figura 9. Esquema da difração de raio-X. Ref.61.27
- Figura 10. (a) Representação esquemática das interações dos elétrons com a amostra em microscopia eletrônica de varredura, e (b) Sinais gerados pela interação de feixe de elétrons de alta energia. Imagem adaptada da Ref. 8.....29
- Figura 11. Representação esquemática do potenciostato acoplado a uma célula eletroquímica e os eletrodos imersos em solução para medidas de voltametria.....30
- Figura 12. Espectro UV-vis para a suspensão de argila MMT- Na^+34
- Figura 13. Espectro Uv-VIS para a solução aquosa de PANi.35
- Figura 14. Cinética de crescimento a partir da absorbância em função do tempo para o filme LbL PEI/MMT- Na^+ em comprimento de onda equivalente à 240 nm.36
- Figura 15. Cinética de crescimento a partir da absorbância em função do tempo para o filme LbL de PANi/PVS, em comprimento de onda equivalente à 858

	<i>nm.O gráfico inserido na figura representa a cinética de crescimento equivalente ao tempo determinado por 270 s, indicado pela flecha.</i>	37
Figura 16.	<i>Disposição dos béqueres para fabricação do filme LbL MMT-Na⁺ / PEI, 10 bicamadas.</i>	38
Figura 17.	<i>Espectros de absorção para cada bicamada do filme PEI/MMT-Na⁺.</i>	39
Figura 18.	<i>Crescimento em função do número de bicamadas para o filme PEI/MMT-Na⁺ em comprimento de onda equivalente à 220 nm.</i>	39
Figura 19.	<i>Disposição dos béqueres para fabricação do filme LbL Pani / PVS, 10 bicamadas.</i>	40
Figura 20.	<i>Espectros de absorção para cada bicamada do filme PANi / PVS.</i>	41
Figura 21.	<i>Crescimento em função do número de bicamadas, em comprimento de onda equivalente à 855 nm.</i>	41
Figura 22.	<i>Disposição dos béqueres para fabricação do filme LbL de MMT-Na⁺/PANi, 10 bicamadas.</i>	42
Figura 23.	<i>Espectros de absorção para cada bicamada do filme para arquitetura MMT-Na⁺/PANi 10 bicamadas.</i>	43
Figura 24.	<i>Crescimento em função do número de bicamadas do filme LbL de argila MMT-Na /PANi, 10 bicamadas. Comprimento de onda em 890 nm.</i>	44
Figura 25.	<i>Gráfico de absorbância em função do tempo correspondente ao processo de lavagem para o filme LbL em uma arquitetura de MMT-Na⁺ intercalado com a PANi.</i>	45
Figura 26.	<i>Disposição dos béqueres para fabricação do filme LbL de PANi e MMT-Na, 10 bicamadas.</i>	45
Figura 27.	<i>Espectros de absorção para cada bicamada do filme PANi/MMT-Na⁺ , 10 bicamadas.</i>	47
Figura 28.	<i>Crescimento de absorbância em função do número de bicamadas do filme LbL PANi/MMT-Na⁺. Comprimento de onda em 859 nm.</i>	47
Figura 29.	<i>Gráfico de absorbância em função do tempo corresponde ao processo de lavagem para o filme LbL em uma arquitetura de PANi intercalado com argila MMT-Na⁺.</i>	48
Figura 30.	<i>Espectros de FTIR para os materiais puros em pastilha de KBr, (a) corresponde a argila MMT-Na⁺ e (b) corresponde a PANi na forma base esmeraldina.</i>	49
Figura 31.	<i>Espectros de FTIR para os filmes LbL de PANi/MMT-Na⁺ depositados em substratos de silício até a 10^a bicamada, (a) corresponde ao filme de PEI/MMT-Na⁺, (b) corresponde ao filme de PANi/PVS e (c) corresponde ao filme de PANi/MMT-Na⁺.</i>	51
Figura 32.	<i>Espectros de Raman para o filme LbL de MMT-Na⁺/PEI composto por 10, depositadas em substrato de silício, acc corresponde ao número de acumulações que dá origem ao espectro e p corresponde a potência utilizada na amostra que é 10% da potência total do laser.</i>	53

- Figura 33. Espectros de Raman para o filme LbL de PAni/PVS composto por 10 bicamadas, depositados sobre substrato de silício, *acc* corresponde ao número de acumulações que dá origem ao espectro e *p* corresponde a potência utilizada na amostra que é 50% da potência total do laser.....**54**
- Figura 34. Espectros de Raman para o filme LbL de PAni/MMT-Na⁺ comparado ao filme LbL de PAni/PVS, composto por 10 bicamadas depositadas em substratos de silício. *acc* corresponde ao número de acumulações equivalente à 1 que dá origem ao espectro, e *p* corresponde a potência utilizada na amostra que é 10% da potência total do laser.**55**
- Figura 35. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para a polianilina base esmeraldina, (a) 30.000 x e (b) 100.000 x.....**56**
- Figura 36. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para argila MMT-Na⁺ pura, (a) 30.000 x e (b) 100.000 x.**56**
- Figura 37. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o filme LbL de PAni/PVS, 10 bicamadas depositadas em substratos de ITO, (a) 25.000 x e (b) 50.000 x.**57**
- Figura 38. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o filme LbL de PEI/MMT-Na⁺, 10 bicamadas depositadas em substratos de ITO em (a) 25.000 x e (b) 50.000 x.**57**
- Figura 39. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o filme LbL de PAni/MMT-Na⁺, 10 bicamadas depositadas em substratos de ITO em (a) 10.000 x, (b) 25.000 x, (c) 50.000 x e (d) 100.000 x.....**58**
- Figura 40. Espectros de difração de raio-X para o filme LbL de PAni/PVS, 10 bicamadas depositados em substratos de silício e PAni base esmeraldina.....**60**
- Figura 41. Espectros de difração de raio-X para o filme LbL de MMT-Na /PVS, 10 bicamadas depositadas em substratos de silício e para a argila MMT-Na⁺ em pó.**60**
- Figura 42. Espectros de difração de raio-X para o filme LbL de PAni/MMT-Na , 10 bicamadas depositadas em substratos de silícios.....**61**
- Figura 43. Voltamogramas cíclicos para os filmes compostos por 10 bicamadas, depositadas em substratos de ITO. (a) ITO puro, (b) PAni/PVS, (c) PEI/MMT-Na⁺ e (d) PAni/MMT-Na⁺ na presença de solução aquosa Cu²⁺ 6 ppm e solução eletrolítica de HCl 0,1 M. Eletrodo de referência (ECS).**63**
- Figura 44. Voltamogramas cíclicos para os filmes compostos de 10 bicamadas, depositadas em substratos de ITO. (a) ITO puro, (b) PAni/PVS, (c) PEI/MMT-Na⁺ e (d) PAni/MMT-Na⁺ na presença de solução aquosa de Pb²⁺ 6 ppm e solução eletrolítica de HCl 0,1 M. Eletrodo de referência (ECS).**65**
- Figura 45. Voltamogramas cíclicos para os filmes compostos de 10 bicamadas, depositadas em substratos de ITO. (a) ITO puro, (b) PAni/PVS, (c) PEI/MMT-Na⁺ e (d) PAni/MMT-Na⁺ de PAni e MMT-Na⁺ na presença de

	solução aquosa de Cd^{2+} 6 ppm e solução eletrolítica de HCl 0,1 M. Eletrodo de referência (ECS).	67
Figura 46.	Voltamograma de SWAS obtido com o filme nanoestruturado de PAni/MMT- Na^+ na solução eletrolítica de HCl 0,1 M, composto por 10 bicamadas depositadas em substrato de ITO.	69
Figura 47.	Voltamogramas de SWAS obtido com sensor composto por filme LbL de PAni/MMT- Na^+ 10 bicamadas depositado em substrato de ITO, para determinação de Cu^{2+} . Análise feita em potencial de deposição de -1 V, tempo de acumulação de 300 s, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz.	70
Figura 48.	Gráfico de adsorção do metal de Cu^{2+} para a resposta de intensidade de corrente do filme nanoestruturado de PAni/MMT- Na^+ em função da concentração em ppm.	70
Figura 49.	Voltamogramas de SWAS obtido com sensor composto por filme LbL de PAni/MMT- Na^+ 10 bicamadas depositado em substrato de ITO, para determinação de Cd^{2+} . Análise feita em um potencial de deposição de -1 V e um tempo de acumulação de 300 s, amplitude de 50 mV e frequência de 15 Hz.	71
Figura 50.	Gráfico de adsorção do metal de Cd^{2+} para a resposta de intensidade de corrente do filme nanoestruturado de PAni/MMT- Na^+ em função da concentração em ppm.	72
Figura 51.	Voltamogramas de SWAS obtido com sensor composto por filme LbL de PAni/MMT- Na^+ 10 bicamadas depositado em substrato de ITO, para determinação de Pb^{2+} . Análise feita em um potencial de deposição de -1 V e um tempo de acumulação de 300 s, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz.	73
Figura 52.	Gráfico de adsorção do metal de Pb^{2+} para a resposta de intensidade de corrente do filme nanoestruturado de PAni/MMT- Na^+ em função da concentração em ppm.	73
Figura 53.	Comparação da sensibilidade do filme entre os metais pesados analisados e da adsorção dos metais na superfície do eletrodo modificado (PAni/MMT- Na^+).	75
Figura 54.	Voltamogramas de SWAS obtido com sensor composto por filme LbL de PAni/MMT- Na^+ 10 bicamadas depositado em substrato de ITO, para determinação de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} . Análise feita em um potencial de deposição de -1V e um tempo de acumulação de 300 s, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz. O gráfico menor ao lado esquerdo corresponde a resposta da intensidade da corrente em função da adição de solução de metal.	77
Figura 55.	O gráfico corresponde à resposta da intensidade da corrente em função da concentração em ppm dos metais.	77

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Atribuições das bandas de FTIR para a argila MMT-Na⁺ comparado aos filmes LbL PEI/MMT-Na⁺ e PAni/MMT-Na⁺.....</i>	52
<i>Tabela 2. Atribuições das bandas de FTIR para a PAni comparado aos filmes LbL PAni/PVS e PAni/MMT-Na⁺.....</i>	52
<i>Tabela 3. Comparação da resposta do sensor eletroquímico através da intensidade de corrente para adsorção dos metais de Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺.....</i>	76

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

LbL – *Layer-by-Layer* (camada por camada)

LB – Langmuir-Blodgett

PAni – Polianilina

MMT-Na⁺ - Montmorilonita Sódica

UV-vis – Ultravioleta visível

FTIR – Fourier Transformed Infrared

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

AFM – Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica)

DRX – Difração de Raio-X

VC – Voltametria Cíclica

SWASV – Square Wave Anodic Stripping Voltammetry (Voltametria de Redissolução Anódica por Onda Quadrada)

nm – nanômetros

DMAc – n,n-dimetilacetamida

ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado

PVS - Poli(vinilsulfonato de sódio)

PEI – Poli(etilenoimina)

KBr – Brometo de Potássio

ITO – Óxido de estanho dopado de índio

µm - micromêtro

ppm – parte por milhão

kV – kilo Volt

mA – mili Amper

LISTA DE SÍMBOLOS

HCl – Ácido Clorídrico

NH₄OH – Hidróxido de Amônio

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

σ – Sigma

π – Pi

ΔE – energia absorvida durante a transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado.

h – constante de Planck ($6,62607 \times 10^{-34}$ J.s)

c – velocidade da luz ($2,99792 \times 10^8$ m.s⁻¹)

λ – comprimento de onda

n – ordem de difração (corresponde a um número inteiro)

d – distância interplanar para o conjunto de planos *hkl* (índice de Miller)

θ – ângulo de incidência dos raios-X

s – segundos

N₂ – nitrogênio

Si-O – Silício-Oxigênio

Si-OH – Silício-Hidróxido

Al-O – Alumínio-Oxigênio

C-H – Carbono-Hidrogênio

N = Anel aromático – Nitrogênio = Anel aromático (benzeno ou quinóide, por exemplo)

C-C – Carbono-Carbono

2θ – ângulo de difração

SUMÁRIO

CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
CAPÍTULO 1	3
1.1. FILMES LAYER-BY-LAYER.....	3
1.2. SENSORES ELETROQUÍMICOS	5
1.3. POLÍMEROS CONDUTORES	7
1.4. ARGILAS MONTMORILONITAS.....	9
OBJETIVOS.....	15
CAPÍTULO 2.....	16
2.1. METODOLOGIA PARA FILMES LAYER-BY-LAYER DE POLIANILINA E ARGILA	16
2.1.1. <i>Polimerização da Anilina.....</i>	16
2.1.2. <i>Preparação da Solução aquosa de Polianilina para Filmes LbL</i>	18
2.1.3. <i>Preparação da Suspensão de Montmorilonita Sódica para Filmes LbL.....</i>	18
2.1.4. <i>Preparação das Soluções de Polieletrólitos</i>	19
2.1.5. <i>Preparação dos Substratos para Fabricação dos Filmes LbL.....</i>	19
2.1.6. <i>Fabricação dos Filmes LbL de Polianilina - Montmorilonita-Na⁺</i>	20
2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES LbL DE POLIANILINA E ARGILAS	21
2.3.1. <i>Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível.....</i>	21
2.3.2. <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....</i>	23
2.3.3. <i>Espectroscopia de RAMAN.....</i>	25
2.3.4. <i>Espectroscopia de Difração de Raio-X</i>	26
2.3.5. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	28
2.3.6. <i>Medidas Eletroquímicas a partir de Voltametria Cíclica e Voltametria de Redissolução por Onda-Quadrada</i>	29
CAPÍTULO 3.....	33
3.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33

3.1.1. Caracterização Espectroscópica na Região do UV-vís para os Filmes LbL de PAni e argila MMT-Na ⁺	33
3.1.2. Caracterização Espectroscópica na Região do Infravermelho com transformada de Fourier.....	49
3.1.3. Caracterização Espectroscópica de RAMAN.....	53
3.1.4. Caracterização de Microscopia Eletrônica de Varredura	55
3.1.5. Caracterização de Espectroscopia por Difração de Raio-X	59
3.1.6. Avaliação dos Filmes como Unidades Sensoriais Voltametria Cíclica	62
3.1.7. Avaliação dos Filmes LbL como Unidades Sensoriais por Voltametria Anódica de Redissolução por Onda-Quadrada.....	68
CAPÍTULO 4.....	79
4.1. Considerações Finais.....	79
4.2. Conclusões	81
4.3. Perspectivas Futuras.....	82
4.4. Trabalhos Resultantes desta Dissertação.....	83
REFERÊNCIAS.....	85

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O aumento significativo na produção e utilização de produtos químicos nas últimas décadas tem causado problemas globalizados de poluição, implicando maior fiscalização de diversos setores de nossa sociedade, que exige mecanismos rápidos e eficientes para o monitoramento ambiental. Dentro deste contexto, a busca por novas metodologias para determinação e quantificação de diversos tipos de poluentes com rapidez, sensibilidade e seletividade, despertou nosso interesse para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos visando o controle ambiental na determinação de metais pesados (cobre, chumbo, cádmio).

Para o desenvolvimento de sensores, técnicas de fabricação de filmes ultrafinos com estruturas organizadas e com propriedades em escala molecular dos materiais de interesse são empregadas. As técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) e Layer-by-Layer (LbL) destacam-se como as mais promissoras neste aspecto, uma vez que permitem “organizar” moléculas individuais em arquiteturas altamente ordenadas, propiciando ainda um planejamento das propriedades finais dos filmes obtidos, possuindo boa viabilidade de obtenção de camadas individuais, cuja deposição é independente da natureza, tamanho e topologia do substrato¹.

Vale ressaltar uma das vantagens em se utilizar a técnica LB é a obtenção de filmes altamente organizados e com espessura controlada em nível molecular². Por outro lado, a técnica LbL tem se destacado pelo fato de ser uma técnica relativamente barata quando comparada a técnica LB. De uma forma geral, destacamos a complementaridade dessas técnicas na fabricação de filmes ultrafinos dependendo do tipo de material empregado, ou seja, para substâncias solúveis em água utiliza-se preferencialmente a técnica LbL, enquanto para aqueles insolúveis em água a técnica LB. Uma vez obtidos os filmes ultrafinos, pode-se investigar mudanças nas propriedades dos materiais utilizados através de técnicas espectroscópicas e eletroquímicas, além de estudos morfológicos de possíveis modificações decorrentes dessas interações com diferentes analitos.

A escolha dos materiais empregados para desenvolvimento do sensor deve-se, principalmente, por suas propriedades intrínsecas, custo e tipo de aplicação desejada. Neste trabalho, a utilização de nanopartículas de argilas montmorilonitas

(MMT) destaca-se, principalmente, pelas boas propriedades de troca iônica, permitindo que sejam modificadas quimicamente através de cátions interlamelares trocáveis, além do baixo custo, não causar agressão ao meio ambiente e possuir boa adsorção a íons metálicos, como cádmio, chumbo e cobre, melhorando o sinal de corrente para identificação de cada metal e obter as respostas de acordo com o potencial padrão de cada metal. Outro material utilizado é a polianilina (PAni), devido à facilidade de síntese, baixo custo, além de propriedades eletroativas e boa condutividade elétrica, importantes na tecnologia de sensores pela capacidade de modificar o eletrodo, funcionando como uma matriz para as moléculas interferentes, melhorando a seletividade e diminuindo possíveis interferências¹⁴. Os filmes fabricados visam aplicação em um sensor eletroquímico para monitoramento ambiental, a partir de amostras laboratoriais usando concentrações pré-estabelecidas dos contaminantes.

O presente trabalho está dividido em capítulos sendo que o capítulo 1 consiste em uma introdução à técnica LbL, uma revisão bibliográfica dos materiais empregados na fabricação dos filmes, e uma revisão para sensores eletroquímicos visados ao monitoramento ambiental. No capítulo 2 estão apresentadas as metodologias e uma breve introdução as técnicas de caracterizações, enquanto que no capítulo 3 estão os resultados e discussões. No capítulo 4 estão apresentadas as considerações finais, conclusões, perspectivas futuras e trabalhos resultantes desta dissertação.

CAPÍTULO 1

Neste capítulo será apresentada uma introdução à técnica LbL, uma revisão bibliográfica à sensores eletroquímicos para o monitoramento ambiental. Adicionalmente, estendemos a revisão bibliográfica aos materiais empregados neste tipo de sensoriamento.

1.1. FILMES LAYER-BY-LAYER

A técnica de automontagem camada por camada (*do inglês, Layer-by-Layer, LbL*) foi proposta pela primeira vez no início da década de 1980 por Sagiv, na qual o mecanismo de adsorção dos materiais é baseado em ligações químicas que se formam entre os materiais espontaneamente e depositados sob uma superfície sólida. No início dos anos de 1990 a técnica foi reformulada por *Decher e Lvov et al.*^{3, 4, 5}, baseando-se em interações físicas entre as camadas adsorvidas, incluindo interações eletrostáticas e ligações secundárias (van der Waals e ligações de hidrogênio)⁵. Essa técnica permite explorar a adsorção espontânea de moléculas sob a influência das interações citadas acima, e vem sendo largamente utilizada na funcionalização de superfícies planares e não-planares⁶.

A técnica se baseia em um método relativamente simples e de baixo custo, cuja modificação da superfície é obtida a partir da adsorção camada por camada de polieletrólitos de cargas opostas em solução aquosa. Uma grande variedade de materiais tem sido utilizada, envolvendo nanopartículas inorgânicas, polímeros funcionais e biopolímeros, tais como DNA e proteínas, permitindo a fabricação de sensores, revestimentos funcionais e membranas seletivas, entre outras aplicações⁶.

A deposição de um filme ultrafino nanoestruturado pode ser classificada como um nanomaterial em duas dimensões (2D), que envolve processos heterogêneos como reação química, evaporação, adsorção e dessorção, nucleação e agregação de materiais na superfície⁷. A Figura 1 apresenta uma ilustração esquemática para a formação de multicamadas a partir do processo de adsorção por cargas opostas.

O mecanismo de fabricação de filmes LbL a partir de interações eletrostáticas entre um polycation e um poliânion é relativamente simples. Um substrato de quartzo é previamente hidrofiliado em soluções ácidas a temperatura constante entre 75-80 °C. Após a hidrofilição o substrato é imerso nas soluções de polycation e poliânion para obtenção dos filmes ultrafinos, como ilustrado esquematicamente na Figura 1.

No esquema apresentado ocorre primeiramente a adsorção do polycation (etapa 1 ilustrada na Figura 1(a)), e na seqüência o substrato é imerso em uma solução de lavagem para remoção do excesso de material não adsorvido. Em seguida, é imerso na solução de polycation (etapa 3 ilustrada na Fig. 1(a)), passando novamente pelo processo de lavagem para remoção do excesso de material adsorvido. O resultado final deste processo é a obtenção de bicamadas adsorvidas na superfície sólida, ilustradas na Figura 1(b). Esse ciclo pode ser repetido várias vezes, possibilitando a fabricação de filmes em multicamadas com arquitetura e espessura controladas em escala nanométrica ^{3,4,5}, na qual cada bicamada depositada apresenta espessura em torno de 1 nm ⁸.

Os filmes LbL podem ser caracterizados por diversas técnicas, sendo que neste trabalho foi utilizado espectroscopias de UV-vis, FTIR e Raman, difração de Raio-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), além de medidas eletroquímicas.

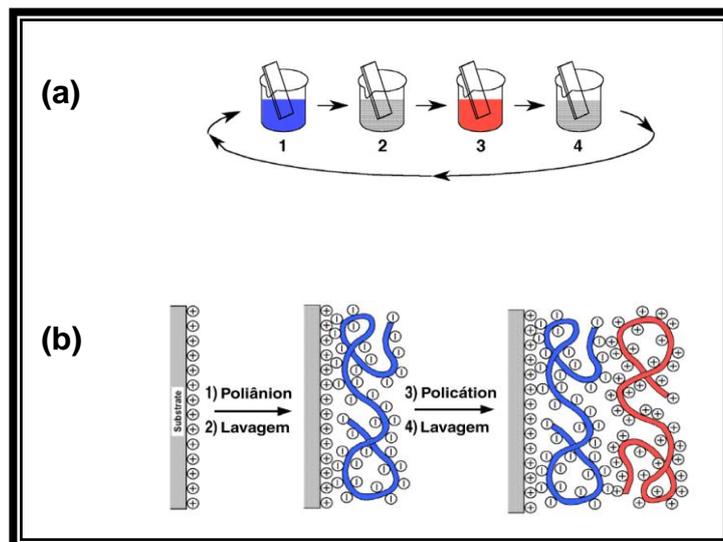


Figura 1. (a) Representação esquemática da deposição de filmes a partir da técnica LbL, etapa 1 e 3 ilustrada na figura correspondem a adsorção dos polieletrólitos aniônicos e catiônicos, etapas 2 e 4 correspondem ao processo de lavagem. (b) Representação esquemática da organização dos polieletrólitos formando filme fino. Ref. 5.

1.2. SENSORES ELETROQUÍMICOS

A função básica de um sensor é captar informações de natureza química, física e biológica, que pode ser transformada em outro tipo de energia, medida por um transdutor^{9, 10, 11}.

Os sensores químicos podem ser definidos como dispositivos compostos de um receptor, no qual ocorre um fenômeno físico-químico, e um transdutor, que tem como função converter a energia proveniente dos fenômenos ocorridos no receptor em um sinal mensurável como corrente, potencial, etc¹³. É interessante ressaltar que um biossensor é fabricado por compostos biológicos nas quais um processo bioquímico é responsável pela resposta do dispositivo. Importante lembrar que os sensores químicos não contêm componentes biológicos em sua composição, envolvendo em sua resposta apenas processos químicos^{9, 10}.

Durante os últimos 20 anos, pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de sensores têm crescido e despertado um interesse significativo nas mais diversas áreas de conhecimento^{11, 12}, com interesse para monitoramento ambiental e busca de metodologias que forneçam respostas rápidas, eficazes, seletivas e sensíveis^{13, 14, 15}.

A poluição gerada pela globalização industrial requer a busca por alternativas no monitoramento de poluentes, que incluem sensores para o controle de pH, gases tóxicos, metais pesados, compostos aromáticos, pesticidas, etc^{13, 14, 16, 17}. Muitos trabalhos apresentados na literatura relatam a fabricação de sensores químicos de diversas formas, visando à aplicação no controle ambiental para detecção de metais pesados em água, com destaque para a utilização de métodos eletroquímicos, principalmente devido à obtenção de resultados bastante seletivos e eficazes^{14, 15, 16}.

*El Khakani et al*¹⁸ demonstraram a determinação simultânea de vestígio de metais pesados (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) em água, a partir de microeletrodos de mercúrio-eletroplaca-irídio (eletrodo de trabalho), juntamente com eletrodo auxiliar de Ag/AgCl/KCl saturado, e um contra eletrodo de platina de pequena dimensão em medidas de voltametria cíclica (VC) e voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV, do inglês *Square Wave Anodic Stripping Voltametry*). Os testes realizados apresentaram voltamogramas com picos de oxidação bem definidos para

cada metal estudado, que correspondem exatamente aos potenciais padrões para os respectivos metais analisados.

*Fungaro et al.*¹⁹ utilizaram eletrodos de carbono vítreo cobertos com filme eletrodepositado de mercúrio e polianilina sulfonada para a análise de metais a partir de medidas de SAWSV, apresentando boa sensibilidade aos metais em amostras reais. *Luo et al.*²⁰ realizaram medidas de voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial para a detecção simultânea de Pb, Cd e Zn, através de filmes eletrodepositados em eletrodos de pasta de carbono de bismuto/poli(p-ácido aminobenzeno sulfônico), sendo que os eletrodos modificados apresentaram respostas mais sensíveis quando comparados ao eletrodo de pasta de carbono puro e ao eletrodo apenas com filme de bismuto.

Eletrodos de carbono de vidro modificado eletroquimicamente com ionóforos têm sido estudados por *Quin et al.*²¹ na detecção de Pb^{2+} através de análises de SWASV, apresentando uma boa sensibilidade e seletividade diante de outros interferentes tais como, Cu^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} . *Ferreira et al.*²² apresentaram um trabalho relacionado ao controle ambiental utilizando filmes LbL fabricados de polímeros conjugados e um copolímero. Esses filmes foram testados eletroquimicamente utilizando de soluções individuais contendo diferentes metais e herbicida, tais como Hg^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} e atrazina. As respostas apresentaram uma boa sensibilidade para Cd^{2+} , Cu^{2+} e atrazina.

Eletrodos de carbono-bismuto e argila montmorilonita foram estudados por *Luo et al.*²³, os autores relatam as boas propriedades da argila na aplicação de sensores eletroquímicos para detecção de compostos orgânicos e metais pesados. A argila possui propriedades de adsorção de metais pesados ou compostos orgânicos, devido a sua capacidade de troca iônica, resultados de voltametria de onda quadrada mostram a seletividade do eletrodo com argila para os metais pesados de Cd^{2+} e Pb^{2+} em potenciais padrões para cada um deles.

A fabricação de sensores químicos para controle ambiental de metais pesados inclui as mais diversas formas de estudos e tipos de materiais utilizados, o método de voltametria SWAS tem-se destacado bastante nos últimos anos para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos para área ambiental devido a sua seletividade na detecção simultânea de metais pesados, como pode ser encontrado na literatura^{24, 25, 26}. Desta forma, nanopartículas de argila e polianilina foram a motivação deste trabalho por suas características intrínsecas, visando um

nanocompósito obtido através da técnica LbL que, através de suas propriedades particulares, viabilizasse um sensor eletroquímico.

Neste trabalho filmes automontados contendo PANi e nanopartículas de argila foram avaliados como unidades sensoriais através de métodos de voltametria cíclica (VC) e redissolução anódica por onda quadrada (SWAS), a combinação de ambos materiais apresentam resultados bastante propícios para o sensor, devido a propriedades intrínsecas de cada um, propriedades que serão discutidas nos próximos tópicos.

1.3. POLÍMEROS CONDUTORES

Polímeros condutores são materiais orgânicos que possuem elevada condutividade elétrica quando expostos a agentes químicos oxidantes ou redutores, podendo atingir condutividades típicas de metais em alguns casos. Essa nova classe de materiais recebe destaque devido às propriedades mecânicas de maleabilidade e flexibilidade dos polímeros convencionais, aliadas à excelentes propriedades eletrônicas, com destaque para os polidiacetilenos, politiofenos, polipirróis e polianilinas^{27, 28, 29, 30}.

A PANi pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica, na qual pode ocorrer em diferentes estados de oxidação, dos quais a forma esmeraldina 50% oxidada é a mais estável²⁸. A forma base esmeraldina (isolante) do polímero pode reagir com ácidos (HCl, por exemplo), resultando na forma sal esmeraldina (condutora) do polímero. A reação de protonação ocorre principalmente nos nitrogênios imínicos da polianilina (-N=), ilustrada na Figura 2. A PANi exibe diferentes colorações, que variam com as condições de pH ou o potencial elétrico, sendo a coloração azul típica do estado isolante quando na forma de base, e a coloração verde característica da forma de sal de esmeraldina, que é condutora^{28, 29}.

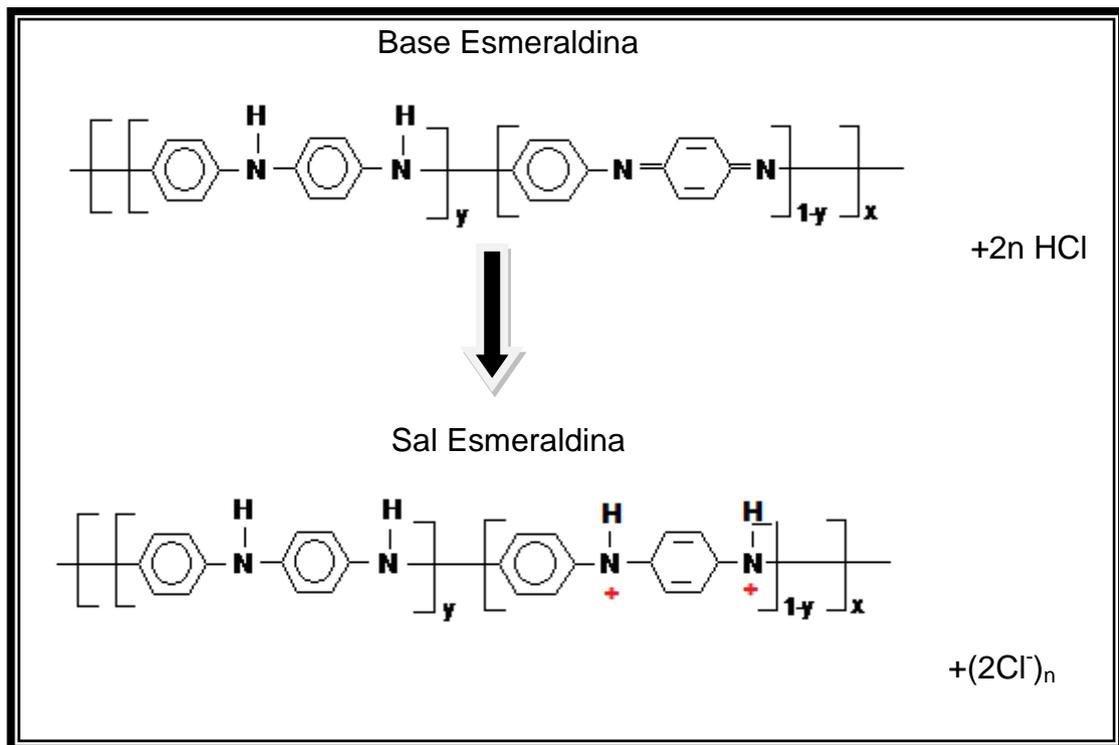


Figura 2. Representação esquemática da reação de protonação da PANi na base esmeraldina (isolante) para sal de esmeraldina da Pani (condutora). Imagem adaptada da Ref. 28.

Os polímeros condutores têm sido bastante utilizados na fabricação de sensores químicos, supercapacitores, revestimento antiestático, revestimento para prevenção de corrosão, baterias e armazenamento de energia, devido às suas propriedades físicas e químicas^{31, 32, 33}.

Nanocompósitos de polímero e argila tem sido extensivamente estudados para verificar como os polímeros influenciam as propriedades da argila, modificando-as quimicamente através de métodos como esfoliação e polimerização *'in-situ'*, a partir de técnicas Langmuir-Blodgett e LbL. As técnicas utilizadas para obtenção do nanocompósito permitem que polímeros possam ser intercalados sinergisticamente nos espaços inter lamelares da argila³⁴, permitindo que as propriedades do nanocompósito sejam melhoradas em relação aos materiais isolados, favorecendo aplicações biomédicas, em sensores químicos, dispositivos fotônicos, proteção anticorrosiva e células combustíveis, entre outras³⁵.

A literatura tem apresentado inúmeros trabalhos na caracterização e obtenção de materiais nanocompósitos, como por exemplo, *Yeh et al*^{36, 37, 38} que estudaram através de medidas eletroquímicas o efeito de nanocompósitos de PANi e argila para proteção anticorrosiva. Os autores demonstraram que o nanocompósito apresenta melhor proteção anticorrosiva na presença de eletrólitos (NaCl, por exemplo) que a PANi, sendo a incorporação dos polímeros nas lamelas da argila realizada por polimerização ‘*in situ*’.

*Sudha e Sasikala*³⁹ estudaram a formação de nanocompósito de PANi e argila, sendo a intercalação do polímero feita através de polimerização conjunta do monômero de anilina com a argila esfoliada. Para a dopagem do polímero é utilizado ácido fosfórico 3-fenil pentadecil (PDPPA), com bons resultados na intercalação e condutividade elétrica.

Outro polímero condutor bastante utilizado na formação de compósito é o polipirrol, estudado por *Anuar et al*⁴⁰, sendo o polímero incorporado na argila durante sua síntese. Estudos estruturais e morfológicos do compósito indicaram que a incorporação do polipirrol ocorreu com sucesso, além de um aumento na condutividade elétrica.

A formação de nanocompósito de polímero-argila através da técnica LbL foi estudada por *Hammond et al*⁴¹, na qual os filmes de poli(etilenoimino), argila Laponite e poli(etileno óxido) foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica, demonstrando que a estrutura do filme permite um aumento no transporte iônico anisotrópico, melhorado devido à estrutura anisotrópica do filme.

Um trabalho interessante apresentado por *Bandara et al*⁴² relata a possibilidade de troca iônica com a PANi nas lamelas da argila, com um aumento na condutividade eletrônica dos materiais.

Novamente, nosso interesse é verificar como a formação de nanocompósitos de argila e PANi melhora as propriedades eletroativas do filme LbL formado, para utilização de um sensor eletroquímico para detecção de metais pesados.

1.4. ARGILAS MONTMORILONITAS

As argilas podem ser definidas, de um modo geral, como materiais naturais terrosos e de granulação fina. O termo argila refere-se às partículas do solo, das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais, tais como, silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica^{43, 44}. As argilas utilizadas no presente trabalho pertencem à classe dos filossilicatos (hidrofílicas) e ao grupo das esmectitas, e a combinação dessas estruturas resulta em outra bastante complexa, como ilustrada na Figura 3^{43, 44}. Basicamente, possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas nanométricas, com pouco menos que 1 nm de espessura, onde cada lamela é formada pelo arranjo de duas folhas cristalinas, com estrutura octaédrica ou tetraédrica.

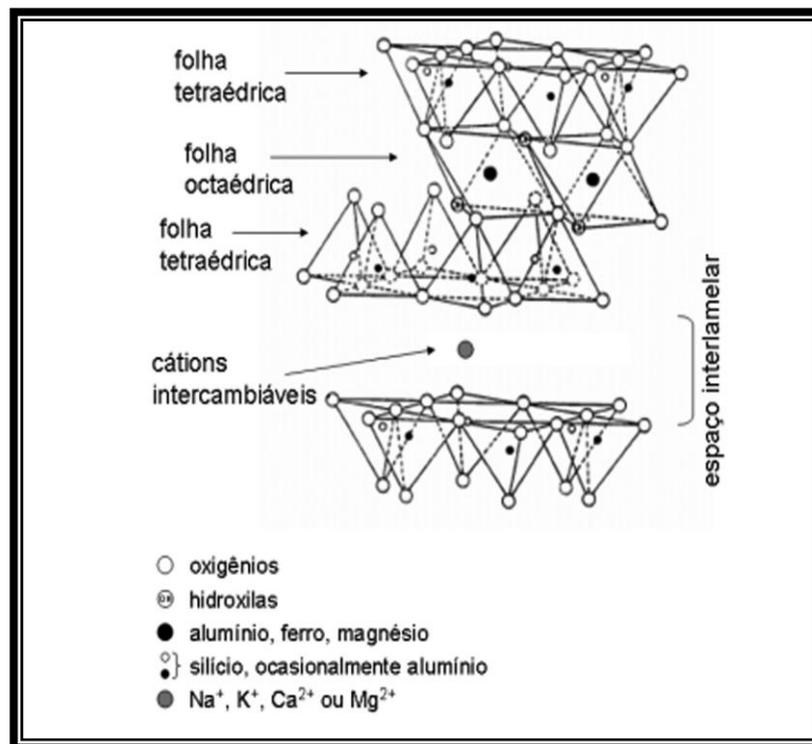


Figura 3. Representação esquemática geral de uma argila do tipo esmectita. Ref. 44.

As argilas montmorilonitas possuem uma deficiência de cargas positivas em sua estrutura cristalina, resultando em um excesso de cargas negativas, e para compensar esse excesso de cargas negativas, cátions de Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ ou moléculas orgânicas são intercalados em seus espaços lamelares das argilas,

ilustrados na Figura 3 ⁴⁴. As argilas do grupo das esmectitas, da qual a montmorilonita faz parte, possuem alta capacidade de troca iônica, permitindo que os cátions presentes em seu espaço interlamelar sejam trocados, facilitando modificações químicas e influenciando diretamente nas propriedades físico-químicas do material, abrindo caminho para novas aplicações tecnológicas ^{42, 44}.

A modificação química da argila tem sido um enorme desafio científico e tecnológico e inúmeros trabalhos na literatura ^{43, 45, 46} relatam a modificação a partir da dispersão da montmorilonita organofílica em um solvente (ou mistura de solventes) que também dissolva o polímero. Como por exemplo, o polímero e a argila são dissolvidos em um solvente orgânico volátil, e o nanocompósito é obtido com a eliminação deste solvente, ocorrendo a intercalação do polímero, de forma estática ou sob uma tensão. Outra forma de obter a intercalação é utilizar um sistema bifásico na polimerização em emulsão ou em suspensão, no qual a montmorilonita se encontra dispersa em fase aquosa e o monômero que será polimerizado em uma base orgânica que esta dispersa também na fase aquosa (nesse caso, a montmorilonita não precisa ser organofílica).

Outras técnicas que têm despertado interesse para a modificação de argilas são as técnicas de LB e LbL. Há poucos trabalhos apresentados na literatura para tal modificação utilizando estas técnicas, *Fendler et al* ⁴⁷, estudaram filmes de Langmuir compostos por nanopartículas de argila complexas modificadas, na qual a solução de nanopartículas de argila dissolvida em solvente orgânico é espalhada sob uma subfase aquosa contendo eletrólitos. À medida que as barreiras comprimem esse material, o mesmo começa a organizar-se sob a superfície aquosa e através das isotermas de pressão de superfície em função da área molecular é possível observar uma modificação na argila com o aumento na área molecular comparado à argila em subfase aquosa na ausência dos eletrólitos. Caracterizações de microscopia eletrônica de transmissão para os filmes LB depositados de 10-20 monocamadas demonstram a intercalação do eletrólito nas argilas com sucesso.

Monocamadas híbridas de nanopartículas de argila foram estudadas por *Umemura et al* ⁴⁸, *Schoonheydt et al* ⁴⁹ e por *Yamamoto et al.* ⁵⁰, os trabalhos relatam a intercalação de moléculas orgânicas nos espaços interlamelares da argila através da fabricação de monocamadas de Langmuir, as isotermas de pressão de superfície confirmam a intercalação do polímero observado pelo aumento na área molecular média, imagens de AFM e DRX para as monocamadas de filmes LB

depositadas em superfícies sólidas confirmam a esfoliação da argila e intercalação do polímero.

A modificação química da argila foi estudada por *Yamagishi et al*⁵¹, relatando a intercalação de moléculas anfifílicas nos espaços interlamelares da argila a partir da técnica LB. Os autores verificaram um aumento na área molecular média de isotermas de pressão de superfície devido à presença da moléculas anfifílicas, com a intercalação foi confirmada por imagens de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. O ordenamento de filmes LB de nanopartículas de argila intercalados com polímeros orgânicos foi estudado por *Koo e Koga et al.*⁵², no qual verificaram a intercalação do polímero nos espaços interlamelares da argila a partir de difração de raios-X e imagens de AFM. Apesar da intercalação, o filme apresenta irregularidades no ordenamento, ou seja, parte do polímero é intercalado nos espaços interlamelares da argila, enquanto outra parte dos espaços não apresenta a intercalação do polímero.

Filmes automontados obtidos pela técnica LbL foram estudados por *Kotov e Fendler et al.*^{53, 54, 55} para verificar a estruturação de nanocompósitos de argila e polímero em superfícies sólidas. Os autores analisaram através de microscopia eletrônica de varredura e análises termo-gravimétricas a intercalação parcial do polímero nos espaços interlamelares da argila, e, apesar da irregularidade na estruturação do filme, a técnica LbL permitiu a fabricação de nanocompósitos de argila e polímero.

*Kim et al*⁵⁶ fabricaram multicamadas de nanocompósitos de aluminossilicatos e poliacetileno utilizando a técnica LbL. Com a utilização de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura, os autores confirmaram a esfoliação da argila e a intercalação do polímero nas lamelas. Recentemente, *Huang et al*⁵⁷ demonstraram que filmes automontados de nanocompósitos de argila montmorilonita e argila de hidróxido de Co-Al de camada dupla (LDH, do inglês *Co-Al layered Double hydroxides*) interagiram através de ligações de hidrogênio com poli(vinil álcool) (PVA) intercalado entre as lamelas da argila. O filme de PVA/MMT/PVA/LDH apresentou uma espessura de aproximadamente 4 nm para uma única camada depositada.

A intercalação do polímero nos espaços interlamelares da argila podem ser verificados através de espectroscopia de difração de raio-X, permitindo também a verificação estrutural das moléculas quando fabricado os compósitos. De acordo

com a literatura ^{45, 46} diferentes tipos de compósitos “polímero-argila” podem ser obtidos nessa interação, e isso irá depender das características de cada componente. Existem três casos típicos de compósitos na interação polímero-argila, que podem ser observados na Figura 4.

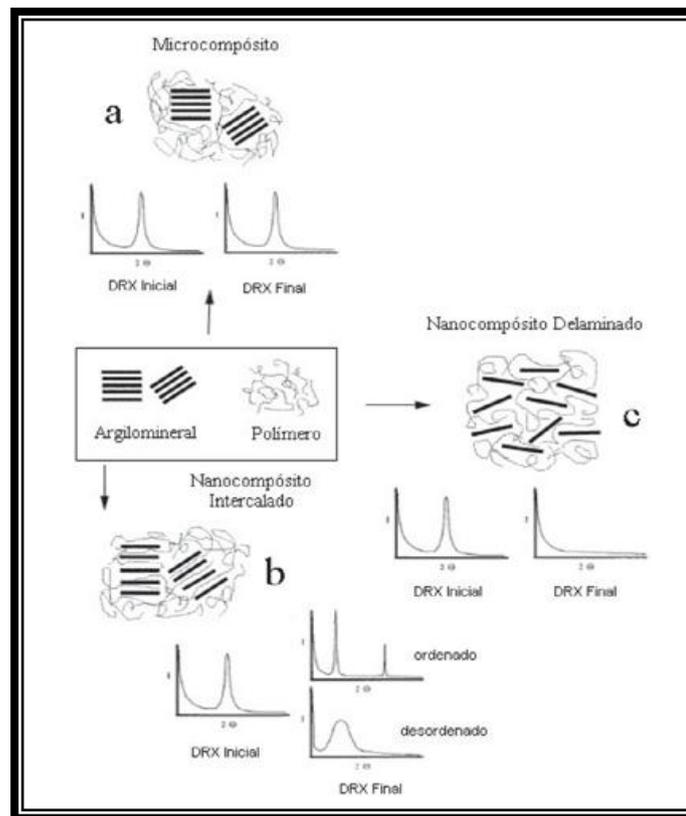


Figura 4. Representação esquemática para três casos típicos de compósito polímero-argila em (a) tem-se uma estrutura idealizada de um microcompósito, em (b) uma estrutura de nanocompósito intercalado e em (c) uma estrutura de nanocompósito delaminado. Imagem extraída da Ref.43.

O primeiro tipo de *microcompósito* representado na Figura 4 (a) ocorre quando o polímero é incapaz de ficar intercalado entre as camadas da argila. O segundo tipo de compósito, representado na Figura 4 (b), existe quando as cadeias poliméricas estão intercaladas, mas a esfoliação não é completa, existindo partes em que as camadas estão intercaladas com cátions ou polímeros, sendo chamado de *nanocompósito intercalado*. Por fim, o terceiro tipo apresentado na Figura 4 (c) ocorre quando todas as camadas estão dispersas completamente em uma matriz

polimérica, chamado de *nanocompósito delaminado*. A espectroscopia de difração de raio-X identifica apenas os dois primeiros tipos, já que o terceiro (nanocompósito delaminado) não apresenta picos na DRX ⁴³.

OBJETIVOS

Esse trabalho teve como principal objetivo estudar filmes automontados nanoestruturados contendo PANi e nanopartículas de argila montmorilonita sódica (MMT-Na⁺), estruturadas na forma de filmes finos depositados em superfície sólida, a fim de verificar a contribuição na combinação dos materiais para melhorar a resposta de um sensor eletroquímico na presença de metais pesados tais como, cobre, cádmio e chumbo, a partir de medidas eletroquímicas. Os objetivos específicos são:

- Estudar a formação de nanocompósitos de PANi com argila a partir da fabricação de filmes finos obtidos pela técnica LbL.
- Investigar a arquitetura supramolecular e a morfologia dos filmes LbL, submetendo-as em diferentes caracterizações (espectroscopias de UV-vis, FTIR, Raman, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura).
- Verificar a influência das nanopartículas de argila combinadas com polímero condutor, para verificar a atividade sensorial desses filmes automontados, com vistas ao controle ambiental para detecção de metais pesados.

CAPÍTULO 2

Este capítulo tem como finalidade detalhar a metodologia empregada, que inclui desde a preparação das soluções até as caracterizações dos materiais puros e dos filmes nanoestruturados LbL de polímero condutor e argila, além da caracterização eletroquímica dos filmes na detecção de metais. O monômero de anilina foi gentilmente cedido pelo Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” da Universidade de São Paulo (USP - São Carlos) para síntese da PAni, e a argila montmorilonita sódica (MMT-Na⁺) da marca Cloisite®, da Southern Clays e gentilmente fornecida pela Profa. Dra. Mariselma Ferreira, da Universidade Federal do ABC (UFABC - Santo André).

2.1. METODOLOGIA PARA FILMES LAYER-BY-LAYER DE POLIANILINA E ARGILA

2.1.1. Polimerização da Anilina

O monômero de anilina foi destilado nas instalações da Universidade de São Paulo (USP - São Carlos) Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross”. Para isso foi utilizado um sistema de destilação para purificação da anilina, esquematizado na Figura 5, adicionando-se aproximadamente 60,0 mL de anilina líquida em um balão de fundo redondo acoplado a um destilador de vidro, coletando a anilina purificada na outra extremidade outro balão, que foi aquecido em um banho-maria contendo glicerina até aproximadamente 80°C. Uma pequena quantidade do primeiro destilado recebido no recipiente é descartada, após e ao final da destilação a anilina purificada é armazenada evitando exposição à luz, podendo então ser utilizada para a síntese da polianilina.

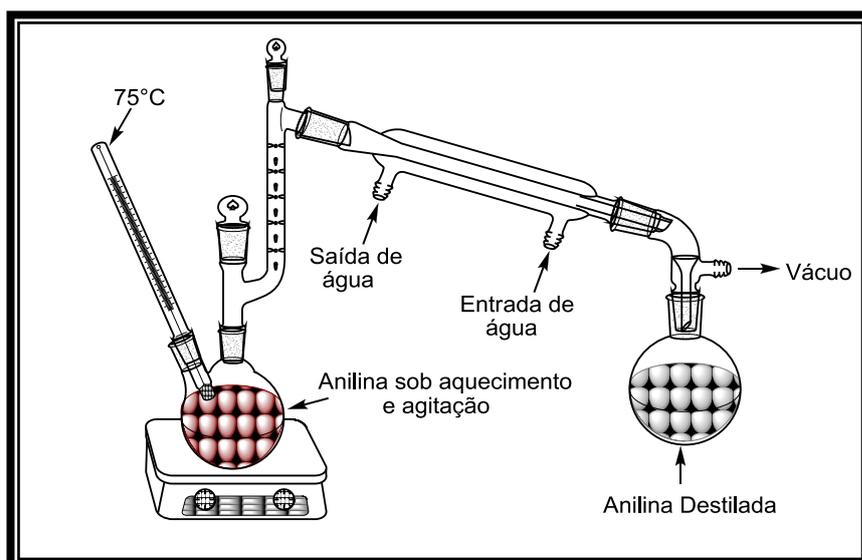


Figura 5. Representação esquemática para o sistema de destilação do monômero de anilina.

A polianilina foi quimicamente sintetizada no laboratório de pesquisa de “Materiais Nanoestruturados” da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar - Sorocaba), seguindo o procedimento descrito na literatura ²⁸.

Inicialmente, foram preparadas as respectivas soluções de ácido clorídrico (HCl) 1 M e hidróxido de amônio (NH₄OH) 0,1 M a serem utilizadas. Para preparação da solução de HCl 1 M, em um balão volumétrico de 1 L, adiciona-se uma alíquota de 82,7 mL de HCl concentrado (12 M) P.A., em seguida completa-se até o menisco com água ultrapura obtida de um sistema Millipore Mili-Q. Deixa-se a solução de HCl no freezer por 1 hora antes da utilização na reação (para diminuir o tempo de resfriamento inicial para 0°C), e em outro balão volumétrico de 1 L adiciona-se uma alíquota de 7,5 mL de NH₄OH P.A., completando o volume até o menisco com água ultrapura (Mili-Q).

Para a polimerização da anilina pesa-se 11,52 g de persulfato de amônio diluído em 200,0 mL da solução de HCl 1 M, em um béquer de 400,0 mL. Em outro béquer de 1 L, adiciona-se 300,0 mL de HCl 1 M e 20,0 mL da anilina destilada, e em seguida coloca-se os dois béqueres em uma cuba com gelo até a estabilização da temperatura a 0°C, misturando-se cuidadosamente o conteúdo do primeiro béquer com o conteúdo do béquer de 1 L, deixando sob agitação por 2 horas. Após a agitação é necessário seguir o processo de lavagem, no qual a solução é filtrada com um sistema a vácuo, e extensivamente lavada com acetona até que o filtrado apresente um aspecto claro.

Posteriormente, o polímero passa por um processo de desdopagem para obter a PANi na sua forma mais estável que é a base esmeraldina, desta forma adiciona-se o “bolo” contido no filtro em 1 L da solução de NH_4OH 0,1 M, deixando 16 horas sob agitação. Após as 16 h de agitação mede-se pH, que deve estar em torno de 10, e em seguida a solução é filtrada novamente com auxílio do sistema a vácuo e deixado até que não gotejasse mais nada. Em seguida retira-se o filtro com o polímero e coloca-se em uma placa de Petri, deixando em um dessecador por aproximadamente 2 semanas, com a aplicação de vácuo todos os dias a fim de melhorar a eficiência do processo. Após a secagem do polímero o mesmo foi macerado com auxílio de um almofariz e um bastão de porcelana até obter um pó bem fino.

2.1.2. Preparação da Solução aquosa de Polianilina para Filmes LbL

Para a fabricação dos filmes LbL a solução aquosa de PANi foi preparada de acordo com método descrito por *Cheung et al*⁵⁸, no qual 0,5 g de PANi é diluída em 25,0 mL de n,n-dimetilacetamida (DMAc) e deixada sob agitação por uma noite, após a agitação a solução de PANi/DMAc é filtrada e em seguida preparado a solução aquosa de PANi utilizada na fabricação dos filmes. Para isso, 3,0 mL de solução PANi/DMAc foram adicionados em 26,0 mL solução de HCl em pH 3,5, sob agitação lenta. Após a adição da solução de PANi/DMAc em solução ácida o pH foi ajustado em 2,8 com solução de HCl 0,1 M.

2.1.3. Preparação da Suspensão de Montmorilonita Sódica para Filmes LbL

A suspensão de argila MMT- Na^+ utilizada para fabricação dos filmes LbL foi preparada como descrito por *Umemura et al*⁴⁸, consistindo em uma concentração 1,0 g/L. A argila é dissolvida em água ultrapura obtida pelo sistema Millipore (Direct-

Q5) apresentando uma resistividade de 18,2 Ω .cm, com pH de 2,8 ajustado com solução de HCl 0,1 M e deixada no ultrassom por 2 horas.

2.1.4. Preparação das Soluções de Polieletrólitos

As soluções de polieletrólitos de Poli(vinil sulfonato de sódio) (PVS) e Poli(etilenoimina) (PEI) foram utilizados na fabricação dos filmes LbL para caracterizar a PANi e argila MMT-Na⁺. Para isso, o PVS é preparado em uma concentração de 0,5 mg/L e o PEI em uma concentração de 1,0 g/L, para ambas soluções foram dissolvidas em água ultrapura com pH 2,8 ajustado com solução de HCl 0,1 M. Esses polieletrólitos são polímeros que possuem grupos repetidos ao longo de sua cadeia polimérica eletricamente carregada, que se dissociam na água deixando o polímero carregado. Neste caso o PEI quando se dissocia em água apresentará carga positiva, portanto foi utilizado para intercalação com a argila MMT-Na⁺, visto que a argila possui cargas negativas na sua estrutura cristalina. Enquanto que, o PVS apresenta carga negativa na cadeia polimérica, portanto foi utilizado na intercalação para o filme de PANi, visto que a PANi possui cargas positivas na sua cadeia polimérica, gerada através da protonação do polímero.

2.1.5. Preparação dos Substratos para Fabricação dos Filmes LbL

Para fabricação dos filmes LbL de PANi e argila MMT-Na⁺ diferentes substratos foram utilizados, sendo o tipo de substrato escolhido de acordo com a técnica de caracterização utilizada. Neste trabalho, foram utilizados substratos de quartzo para caracterização UV-vis, e substratos de silício para as espectroscopias de FTIR, Raman e difração de raio-X (DRX). Para as medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e caracterizações eletroquímicas foram utilizados substratos de ITO (óxido de estanho dopado de índio).

Antes da utilização dos substratos, os mesmos foram submetidos a um processo de limpeza, brevemente descrito a seguir:

- i) Para os substratos de quartzo, um tratamento de hidrofilição é feito no qual a lâmina é previamente limpa com acetona, água ultrapura, álcool etílico e novamente em água ultrapura. Posteriormente, a lâmina de quartzo é imersa em solução de água ultrapura, hidróxido de amônio (NH_4OH), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (em um volume de 5:1:1 mL), aquecida a $\sim 80^\circ\text{C}$ e mantida por 10 minutos nessa temperatura, resfriada e imersa em água ultrapura por 1 minuto. Em seguida a lâmina é imersa em uma solução de água ultrapura, ácido clorídrico 37% (HCl), H_2O_2 , aquecida novamente a $\sim 80^\circ\text{C}$, mantendo-a por 10 minutos nessa temperatura, e finalmente resfriada e lavada com água ultrapura;
- ii) As lâminas de silício foram limpas apenas com álcool isopropílico antes da utilização das mesmas.
- iii) Os substratos de ITO foram limpos cuidadosamente com clorofórmio, em seguida lavados com água ultrapura e posteriormente imersos em álcool isopropílico, sendo em seguida deixados no ultrassom por 1 hora.

2.1.6. Fabricação dos Filmes LbL de Polianilina - Montmorilonita- Na^+

Os filmes nanoestruturados de PANi e argila MMT- Na^+ foram fabricados manualmente no laboratório de pesquisa da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar-Sorocaba) As soluções empregadas estão descritas nos tópicos 2.1.2, 2.1.3 e 2.1.4.

Para fabricação dos filmes PANi/PVS, substratos sólidos foram imersos nas soluções aquosas de PANi e de PVS por 3 minutos, e entre uma imersão e outra nas soluções de PANi e PVS o filme é imerso em solução de lavagem por 30 s para remoção do excesso de material adsorvido.

Para os filmes de PEI/MMT- Na^+ , substratos sólidos foram imersos em solução aquosa de PEI por 3 minutos, e 10 minutos na solução aquosa de MMT- Na^+ . Entre uma imersão e outra de cada polieletrólito o filme é imerso 30 s em solução de lavagem para remoção do excesso de material adsorvido. Vale ressaltar que o

tempo determinado para a deposição de cada material na superfície do substrato foi determinado através de uma cinética de crescimento, no qual está apresentada e discutida no capítulo 3 e podem ser observadas através das Figuras 13 e 14.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES LbL DE POLIANILINA E ARGILAS

2.3.1. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível

Nas medidas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) foi utilizado um espectrofotômetro Thermo Scientific, modelo Genisys 6. Brevemente, a absorção óptica na região UV-vis é resultante da passagem de elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de um estado energético maior (excitado), que irá depender da estrutura eletrônica do material. Esse fenômeno pode ser verificado através de um espectro de absorção no UV-vis normalmente, expresso por um gráfico de comprimento de onda em função da intensidade de absorção.

A absorção de energia do ultravioleta modifica a estrutura eletrônica da molécula como consequência das transições que ocorrem devido à excitação de um elétron de um orbital molecular completamente ocupado (geralmente a um orbital π ligante) a um orbital de energia maior, que é comumente o primeiro orbital anti-ligante σ^* ou π^* , e a energia absorvida em uma transição eletrônica relaciona-se à frequência através da relação:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad 1$$

sendo h a constante de Plank, c a velocidade da luz e ΔE a energia absorvida durante a transição, representando a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado⁵⁹.

O que caracteriza uma banda de absorção no espectro UV-vis são a sua posição e intensidade. A posição está relacionada ao comprimento de onda da radiação incidente, cuja energia é igual à necessária para que a transição eletrônica ocorra. A intensidade da interação entre a energia incidente e a estrutura eletrônica do material que a recebe, de modo a permitir a passagem do elétron do estado fundamental para o estado excitado ⁵⁹.

O mecanismo para as medidas espectroscópicas se baseia na incidência de um feixe luz monocromática a partir de uma fonte, atravessando a cubeta que contém a amostra a ser analisada, e a intensidade do feixe de luz que atravessa a amostra é recebida então por um detector como ilustrado na Figura 6.

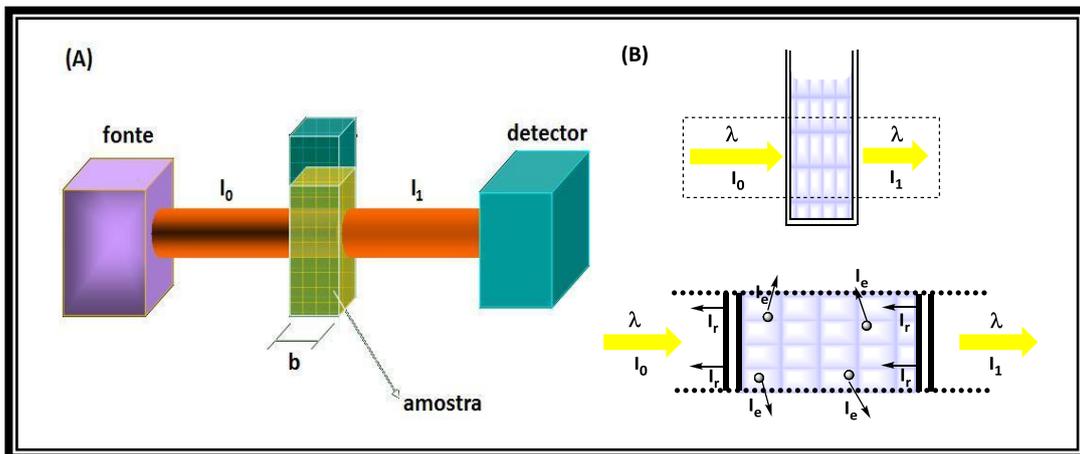


Figura 6. (a) Representação esquemática do mecanismo de um espectrofotômetro UV-vis. (b) Representação esquemática de uma cubeta recebendo um feixe de intensidade I_1 ao detector. Imagem extraída da Ref.60.

A espectroscopia na região do UV-vis permite obter características fundamentais dos materiais utilizados, como, por exemplo a identificação das bandas características de cada material em solução, que posteriormente são comparadas às bandas encontradas nos filmes nanoestruturados de PANi e argila MMT- Na^+ depositados em substratos de quartzo limpos como descrito no tópico 2.1.6 deste capítulo.

Além da identificação das bandas de absorbância para cada material em solução e imobilizados na forma de filmes nanoestruturados, a técnica permitiu

estudar diferentes arquiteturas para os filmes e definir a arquitetura mais viável para a fabricação dos filmes de PAni-MMT-Na⁺, que posteriormente foram caracterizados por outras técnicas complementando aos resultados obtidos na espectroscopia de UV-vis.

O “*baseline*” para a caracterização de espectroscopia na região do UV-vis foi feito sobre a própria lâmina de quartzo antes da deposição dos filmes LbL. Os espectros UV-vis para os filmes nanoestruturados serão discutidos com mais detalhes no capítulo 3 desta dissertação.

2.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Para a caracterização de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*) as medidas foram realizadas em colaboração com o Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” da Universidade de São Paulo (USP – São Carlos). Para isso foi utilizado um espectrofotômetro Thermo Nicolet, modelo Nexus 470. A absorção na região do infravermelho consiste no estudo do efeito da vibração de grupamentos funcionais característicos da composição molecular pela absorção de radiação, sendo que cada tipo de grupamento funcional absorve em um determinado número de ondas de radiação do infravermelho^{59, 63}.

Visto que a radiação infravermelha pode ser absorvida na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm⁻¹, este processo também é quantizado e converte-se em energia de vibração molecular, entretanto, o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, pois cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional⁵⁹. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas denominadas de bandas de vibração-rotação que são particularmente mais usuais, ocorrendo entre 4.000 e 400 cm⁻¹. Podemos dizer que a frequência ou o comprimento de onda de uma absorção irá depender das massas relativas dos átomos, das constantes de ligações e da geometria dos átomos^{59, 63}. Os espectros observados para o infravermelho são

normalmente em intensidade de transmitância em função do número de ondas (cm^{-1}), na qual a transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide.

Existem dois tipos de vibrações moleculares que consistem em deformações axiais e deformações angulares. A vibração de deformação axial pode ser definida como um movimento rítmico que ocorre ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulo de ligação, seja internamente em um conjunto de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo. Os principais tipos de vibração moleculares estão ilustrados na Figura 7^{59, 63}.

A espectroscopia FTIR para os filmes LbL de polímero-argila foi realizada para identificar a presença dos materiais e o tipo de interação envolvida na fabricação dos filmes automontados, com os espectros comparados a partir do material puro na forma de pastilha de KBr. Para a caracterização dos filmes de PAni e argila MMT- Na^+ as camadas foram depositadas sobre substratos de silício compostos por 10 bicamadas. A discussão é embasada nos espectros obtidos e posteriormente complementada por espectroscopia Raman.

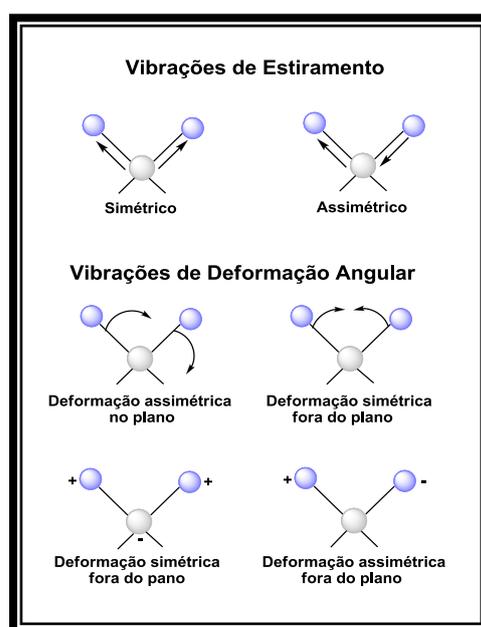


Figura 7. Tipos de vibração moleculares. Observe que o sinal + indica o movimento em direção ao leitor, e o sinal - indica o movimento do leitor em direção a página. Imagem adaptada da Ref.63.

2.3.3. Espectroscopia de RAMAN

A caracterização de espectroscopia de Raman foi realizada em colaboração com o Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino da Universidade Estadual Paulista (UNESP – Presidente Prudente). Para estas medidas foi utilizado um espectrofotômetro Renishaw, modelo In Via Raman Microscope Enclosure R02.

O espalhamento de Raman é resultante do mesmo tipo de alterações vibracionais quantizadas associadas com a absorção no infravermelho (IR). Os espectros Raman podem ser adquiridos irradiando-se a amostra com uma potente fonte de laser de radiação monocromática (luz com um valor exato de comprimento de onda, diferente da luz branca que apresenta vários comprimentos de onda acoplados) visível ou IR-próximo. Durante a irradiação, o espectro da radiação espalhada é medido a um ângulo, freqüentemente 90° , com um espectrômetro apropriado ⁵⁹. O fenômeno ocorre à medida que a radiação incidente de freqüência incide sobre a amostra como ilustrado na Figura 8, as moléculas da amostra são excitadas de um de seus estados vibracionais fundamentais para um estado de energia mais alta, chamado *estado virtual*. Quando as moléculas relaxam, elas podem retornar ao estado vibracional inicial, e emitir um fóton de energia. Alternativamente se a molécula está no primeiro estado vibracional, ela pode absorver um quantum da radiação incidente, ser excitada a um estado virtual e relaxar de volta para seu estado fundamental vibracional ⁵⁹.

A intensidade radiante de uma banda Raman dependerá da polarizabilidade da molécula, da intensidade da fonte e da concentração do grupo ativo. As intensidades de Raman são, em geral, diretamente proporcionais à concentrações da espécie ativa ⁵⁹.

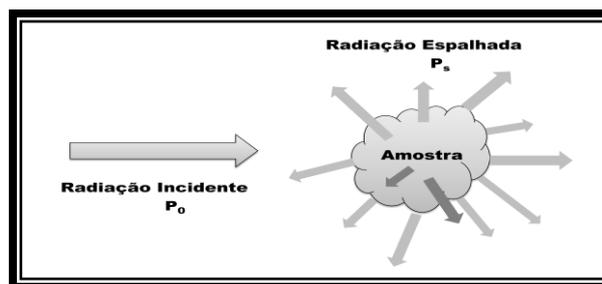


Figura 8. Representação esquemática de espalhamento de radiação na espectroscopia de Raman.

Imagem adaptada da Ref. 59.

A espectroscopia de Raman é complementar a espectroscopia de FTIR, pois para ambas as técnicas o mecanismo é dependente do mesmo modo vibracional, porém originados de processo mecanicamente diferente. A absorção no IR requer que exista uma variação no momento de dipolo ou na distribuição de carga durante a vibração, somente então a radiação de mesma frequência pode interagir com a molécula e promovê-la para um estado vibracional excitado^{59, 63}. Em contraste, o espalhamento de Raman envolve uma distorção momentânea dos elétrons distribuídos em torno de uma ligação na molécula, seguida por uma re-emissão da radiação quando a ligação retorna ao seu estado normal. Na sua forma distorcida a molécula está temporariamente polarizada, isto é, desenvolve momentaneamente um dipolo induzido que desaparece na relaxação e reemissão. Devido a essa diferença fundamental no mecanismo, a atividade de Raman pode diferir sensivelmente de sua atividade IR⁵⁹.

A espectroscopia de Raman foi utilizada para complementar os resultados de FTIR, a fim de verificar o tipo de interação que ocorre entre os materiais empregados na fabricação dos filmes nanoestruturados. Para isto, os de PAni e argila MMT-Na⁺ foram depositados sobre substratos de silício compostos por 10 bicamadas.

2.3.4. Espectroscopia de Difração de Raio-X

A caracterização de difração de raio-X (do inglês, *X-Ray Diffraction*) (*XRD*) dos filmes LbL de PAni e MMT-Na⁺ foi realizada em colaboração com a Profa. Dra. Mariselma Ferreira da Universidade Federal do ABC (UFABC – Santo André) com um Raio-X da marca Bruker modelo D8 Discover com um passo 0,05, tempo de exposição de 3 s, tensão 40 kV e uma corrente de 30 mA.

O mecanismo de espectroscopia de raio-X ocorre quando os raios ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raio-X após a colisão com o elétron muda sua trajetória mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Podemos dizer, portanto, que a onda eletromagnética é

instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida, onde cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raio X ^{59,61}.

As condições para que ocorra a difração de raio-X (interferência construtiva ou numa mesma fase) irão depender da diferença do caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação, essa condição é expressa pela lei de Bragg de acordo com a Equação 2 abaixo

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

2

λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “ n ” a um número inteiro (ordem de difração), “ d ” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina, e θ ao ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos). Essa representação pode ser observada na Figura 9 ^{59,61}.

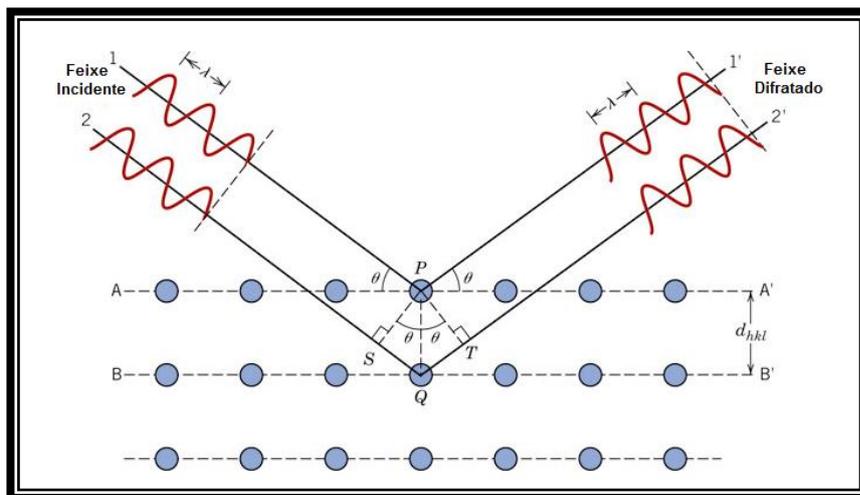


Figura 9. Esquema da difração de raio-X. Ref.61.

A intensidade difratada, entre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo e, adicionalmente, de como os átomos são distribuídos no espaço de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para diversos planos cristalinos ^{59,61}. A técnica de DRX será utilizada neste trabalho para verificar o ordenamento molecular dos filmes

LbL de polímero-argila, e ainda se o polímero é intercalado nos espaços interlamelares da argila para obter um nanocompósito. Esses resultados serão apresentados no capítulo 3.

2.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para as análises de microscopias do material e dos filmes, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em colaboração com a Profa. Dra. Mariselma Ferreira da Universidade Federal do ABC (UFABC – Santo André), para obtenção destas imagens foi utilizado um MEV-FEG da marca Zeiss modelo supra 35, sem recobrimento de ouro.

O mecanismo para obtenção de uma imagem por microscopia eletrônica de varredura funciona através de um feixe de elétrons finamente focalizado, que varre e penetra na superfície da amostra sólida, interagindo com átomos da superfície e produzindo diferentes sinais, oriundos de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raio-X, elétrons Auger, e luz visível, que podem ser capturados por detectores. A Figura 10(a) e (b) ilustra as interações dos elétrons com a amostra e os sinais gerados pela interação de feixe de elétrons^{8, 59}.

Os elétrons secundários são elétrons de baixa energia (menor que 50 eV), normalmente fracamente ligados aos átomos da amostra dos quais são ejetados a partir da colisão com os elétrons incidentes. Como esses elétrons possuem baixa energia, podem se originar somente do ponto de impacto do elétron incidente, permitindo que informações topográficas precisas e de boa resolução sejam obtidas. Sendo assim, essas informações são utilizadas para formação da imagem da superfície das amostras, essenciais para verificar a uniformidade dos materiais quando imobilizados em uma superfície.

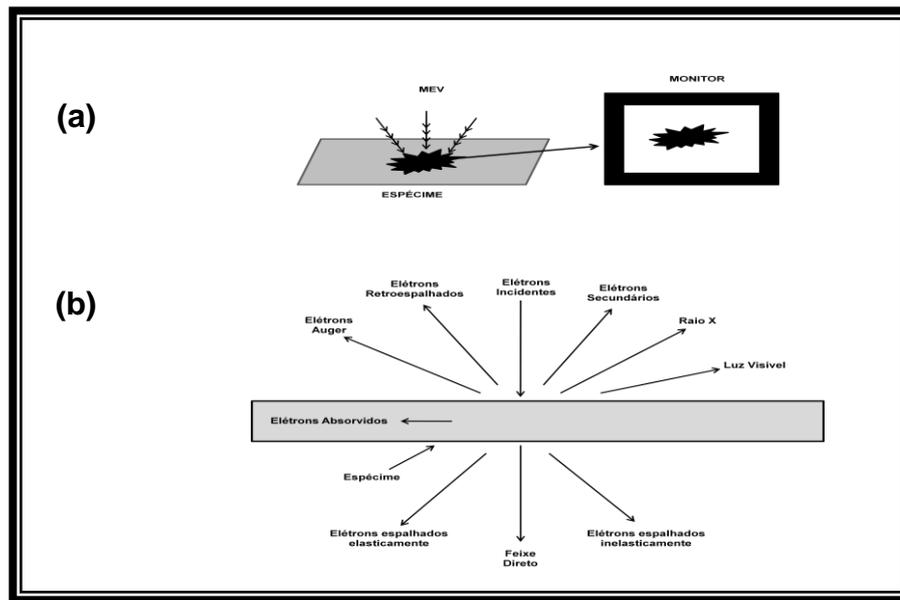


Figura 10. (a) Representação esquemática das interações dos elétrons com a amostra em microscopia eletrônica de varredura, e (b) Sinais gerados pela interação de feixe de elétrons de alta energia. Imagem adaptada da Ref. 8.

2.3.6. Medidas Eletroquímicas a partir de Voltametria Cíclica e Voltametria de Redissolução por Onda-Quadrada

Os filmes LbL compostos de nanocompósito polímero-argila foram avaliados eletroquimicamente em um potenciostato/galvanostato da AutoLab, modelo PGSTAT30. A medida de voltametria cíclica é baseada na medida de corrente que surge em um eletrodo quando são satisfeitas condições que viabilizem a polarização do sistema devido à concentração de amostra, sendo um eletrodo polarizado definido como aquele que possui um potencial maior que o previsto pela equação de Nernst para que ocorra uma oxidação ou redução⁵⁹. Uma vantagem em se utilizar medidas de voltametria cíclica é o consumo mínimo do analito empregado.

Para realização de tais medidas um potenciostato baseado em amplificadores operacionais é utilizado acoplado a uma célula eletroquímica contendo o analito, três eletrodos, cujo sistema é responsável pela aquisição final de dados. Na célula eletroquímica os eletrodos possuem funções individualmente importantes, conjuntamente com um eletrólito inerte (*eletrólito suporte*). No eletrodo de trabalho o potencial é linearmente variado com o tempo, e suas dimensões são suficientemente

pequenas para aumentar a tendência em se polarizar. Para o eletrodo de referência, nesse caso um eletrodo de calomelano saturado composto por cloreto de mercúrio I (Hg_2Cl_2), o potencial permanece constante durante o experimento. O contra eletrodo, confeccionado por placa de platina com uma área de $1,0 \text{ cm}^2$, tem por função permitir o transporte de corrente entre a fonte de sinal e o eletrodo de trabalho através da solução em estudo. Uma representação esquemática do sistema pode ser visualizada na Figura 11. Para este trabalho o sistema para as medidas eletroquímicas consistiu na utilização de uma solução eletrolítica de HCl 0,1 M. Os analitos envolvidos no sistema foram soluções aquosas contendo os metais pesados, Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} em concentrações de 5 e 6 ppm (partes por milhão), e o eletrodo de trabalho estudados foram os filmes nanoestruturados de PAni e argila MMT- Na^+ .

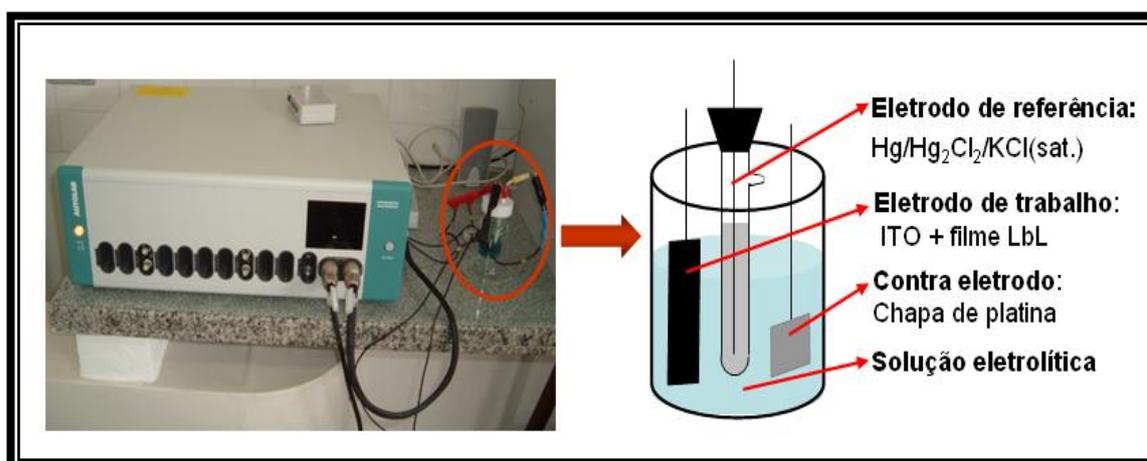


Figura 11. Representação esquemática do potenciostato acoplado a uma célula eletroquímica e os eletrodos imersos em solução para medidas de voltametria.

Para avaliação das unidades sensoriais dois métodos de medidas eletroquímicas foram utilizados, a voltametria cíclica (VC) e a voltametria de redissolução anódica por onda-quadrada (SWASV), sendo esta última empregada para obtenção de resultados com maior rapidez e eficácia. A voltametria cíclica é amplamente utilizada para investigar um sistema que envolve espécies eletroativas, como por exemplo, o comportamento de um eletrodo modificado, e a voltametria de onda quadrada oferece como vantagens grande velocidade na varredura e alta sensibilidade e seletividade na investigação dos analitos envolvidos.

Na voltametria cíclica o fenômeno envolvido pode ser brevemente descrito, inicialmente uma rampa de potencial linear é aplicada versus o eletrodo de calomelano saturado (ECS). A varredura da amostra analisada inicia-se em um determinado potencial que pode ser positivo ou negativo, e vai até um potencial final (positivo ou negativo). A faixa de potencial de varredura irá depender da composição da amostra⁵⁹. Quando o valor de potencial final é alcançado, ocorre uma inversão na direção de varredura, retornando a seu potencial inicial fechando o ciclo da voltametria. Esses potenciais extremos no qual ocorre a mudança de direção de varredura de potencial são denominados *potenciais de inversão*. A faixa de inversão, para um dado experimento, é selecionada de forma que se possa observar a corrente controlada por difusão para a oxidação e a redução de um ou mais analitos envolvido no sistema. A velocidade de varredura dada em mV/s pode ser variada, e o ciclo de excitação da voltametria pode ser repetida várias vezes.

A voltametria de onda quadrada dividi-se em dois métodos, o de redissolução anódica e a catódica. Para o método de redissolução anódica o eletrodo se comporta como um cátodo durante a etapa de deposição do analito, enquanto como um anodo durante a etapa de redissolução, com o analito sendo reoxidado para sua forma original. Para o método de redissolução catódico, o eletrodo de trabalho se comporta como um anodo durante a etapa de deposição e como um catodo durante a etapa de redissolução.

A etapa de deposição pode ser definida como uma pré-concentração do analito, isto é, a concentração do analito na superfície do eletrodo de trabalho é muito maior que a sua concentração no seio da solução. O resultado da etapa de pré-concentração empregada em métodos de redissolução obtém-se os mais baixos limites de detecção de todos os processos voltamétricos.

O mecanismo se baseia na aplicação de um determinado potencial ao eletrodo de trabalho, resultando na redução e na deposição simultânea dos analitos envolvidos, o eletrodo é mantido neste potencial por vários minutos sob agitação até que uma quantidade significativa dos metais tenha sido acumulada no eletrodo. A agitação é, então, interrompida por 30 s mantendo-se o potencial do eletrodo. O potencial de eletrodo é, então, reduzido linearmente para valores menos negativos, enquanto a corrente na célula é registrada com uma função do tempo ou do potencial. À medida que o potencial de eletrodo é reduzido para valores menos negativos, inicia-se o processo de oxidação do metal, causando um aumento

pronunciado de corrente, e à medida que o metal depositado é consumido, o pico de corrente diminui até voltar ao seu valor original. A altura do pico é proporcional à massa depositada sob a superfície do eletrodo ⁵⁹.

A atividade sensorial dos filmes nanoestruturados de Pani e argila MMT-Na⁺ foram avaliados através dos métodos de voltametria discutidos anteriormente. Para isto, foram utilizados soluções de metais pesados de cádmio, chumbo e cobre, a fim de obter a detecção dos metais na menor concentração possível. Os resultados para estas medidas estão discutidos detalhadamente nos tópicos 3.1.6 e 3.1.7 no capítulo 3.

CAPÍTULO 3

3.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1.1. Caracterização Espectroscópica na Região do UV-vís para os Filmes LbL de PAni e argila MMT-Na⁺

Os espectros de absorção UV-vis das soluções aquosas de PAni e argila MMT-Na⁺ foram feitos em um intervalo de comprimento de onda de 190 nm à 1000 nm para a solução aquosa de PAni, e de 190 à 500 nm para a solução aquosa de MMT-Na⁺, utilizando o solvente das amostras para o “*baseline*”. Verifica-se através da Figura 12 o espectro de absorção da suspensão de MMT-Na⁺, no qual se observa uma banda em 244 nm com o máximo de absorbância, sendo característico da argila MMT-Na⁺. A presença desta banda de absorção em 244 nm é proveniente da excitação de elétrons de um orbital fundamental para um orbital de maior energia, entretanto não foi possível confirmar o tipo de transição eletrônica que ocorre para a argila, uma vez que, a transição π - π^* ocorre quando há presença de grupos cromóforos, que não é o caso da argila a qual possui uma estrutura cristalina composta por componentes inorgânicos.

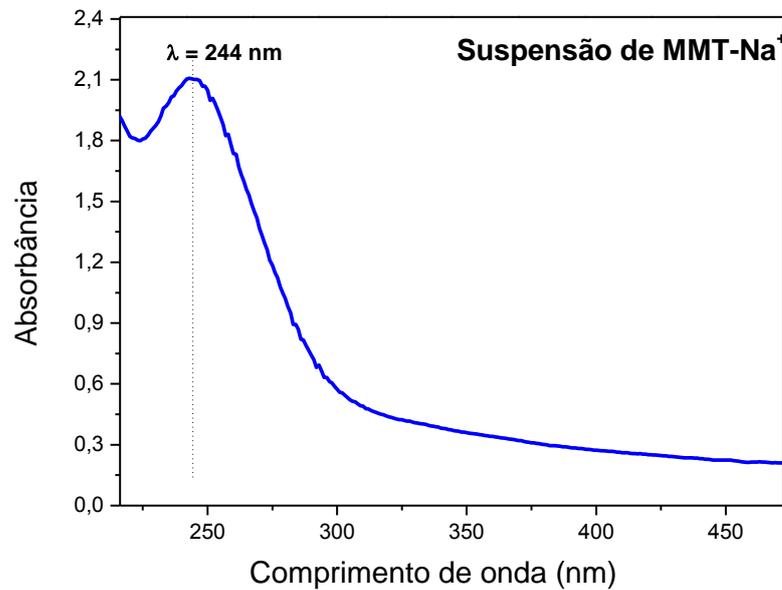


Figura 12. Espectro UV-vis para a suspensão de argila MMT- Na^+ .

Posteriormente, verifica-se na Figura 13 o espectro de absorção para a solução aquosa de PANi obtido a partir de uma diluição 1:1 (v:v). Observa-se neste caso a presença de bandas com máximos de absorção em 346 nm e em 770 nm. A primeira corresponde ao estado de transição do elétron do orbital ligante (π) para orbital anti-ligante (π^*), sendo essa transição proveniente da excitação do anel benzênico, incluindo as aminas^{27, 62}. A banda em 770 nm corresponde ao estado dopado da PANi, resultante da funcionalização gerada a partir de HCl, convertido para forma condutora do sal esmeraldina, e sendo interpretada como excitação da banda polarônica. A banda polarônica é gerada a partir da formação de níveis de energia polarônicos, que proporcionará mobilidade dos portadores de carga na cadeia polimérica, aumentando desta forma a condutividade elétrica²⁷.

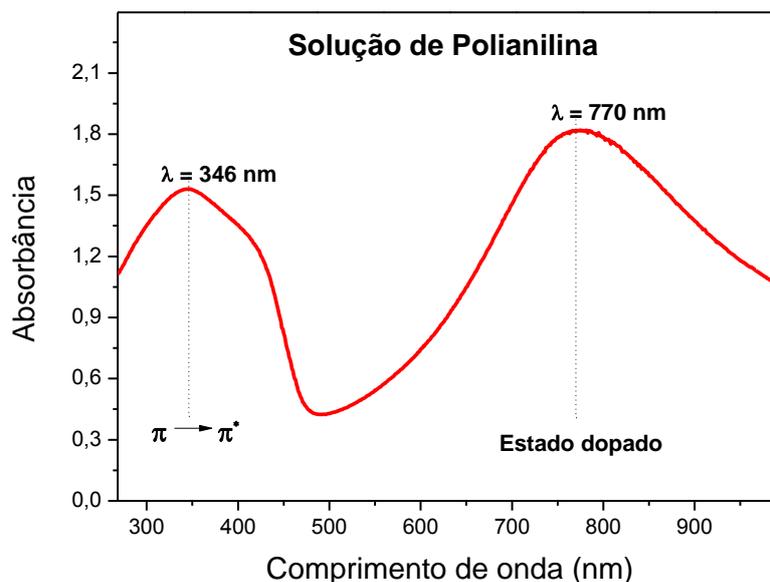


Figura 13. Espectro Uv-VIS para a solução aquosa de PAni.

A caracterização espectroscópica feita para as soluções de PAni e argila MMT- Na^+ foram essenciais para verificar as bandas características de cada material em solução aquosa, e, posteriormente, compará-las aos filmes LbL fabricados de polímero e argila.

Após as medidas espectroscópicas das soluções aquosas, foram feitas as cinéticas de crescimento para determinar o tempo ideal de deposição de cada material, e assim posteriormente fabricar e caracterizar os filmes de PAni e argila MMT- Na^+ . Para isso foram fabricados filmes de PAni/PVS e PEI/MMT- Na^+ com um tempo fixo de 3 minutos para os polieletrólitos PVS e PEI, e tempo variáveis para a deposição de PAni e argila MMT- Na^+ .

Para o filme PEI/MMT- Na^+ observa-se através da cinética de crescimento ilustrada na Figura 14 que próximo a 600 s ocorre a saturação da adsorção para o filme LbL de PEI/MMT- Na^+ . Optou-se por utilizar um tempo de deposição das camadas de MMT- Na^+ de aproximadamente 603 s, indicado na Figura 14, visto que a partir deste ponto inicia-se a saturação de material que já não está fortemente adsorvido na superfície.

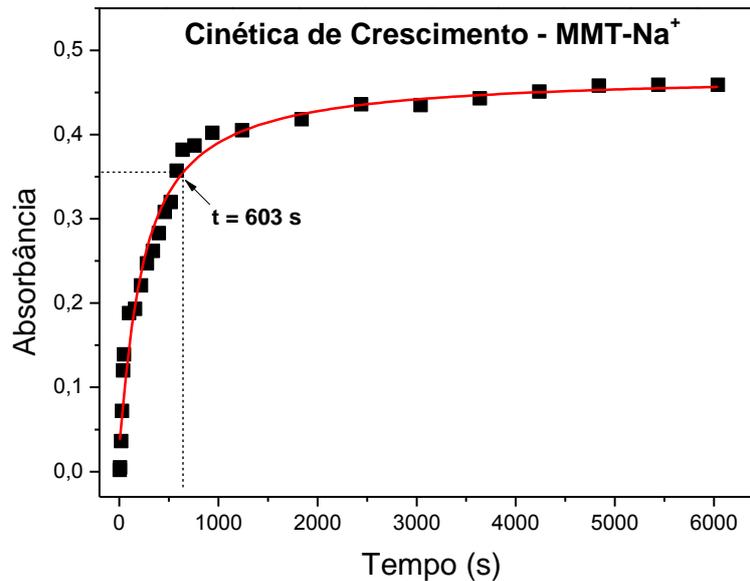


Figura 14. Cinética de crescimento a partir da absorbância em função do tempo para o filme LbL PEI/MMT-Na⁺ em comprimento de onda equivalente à 240 nm.

O tempo determinado na cinética realizada coincide com o apresentado na literatura em um trabalho relatado por *Kotov et al*⁵⁵, entretanto, no qual os autores apresentaram o crescimento de vários filmes de PEI/MMT-Na⁺ em diferentes tempos de imersão, com o tempo de adsorção equivalente à 10 minutos apresentando maior absorbância para as camadas de argila. Posteriormente, os filmes nanoestruturados de PANi e argila MMT-Na⁺ foram fabricados no tempo determinado a partir desta cinética para a argila MMT-Na⁺.

O mesmo procedimento de cinética foi repetido para determinar o tempo ideal de deposição das camadas de PANi, sendo posteriormente utilizado esse tempo na fabricação dos filmes PANi e argila MMT-Na⁺. Através da cinética de crescimento ilustrada na Figura 15 observa-se que a PANi apresenta um crescimento contínuo ao longo do tempo, indicando que não há um processo nítido de saturação. Neste caso optou-se por utilizar um tempo de 270 s, como indicado na Figura 15.

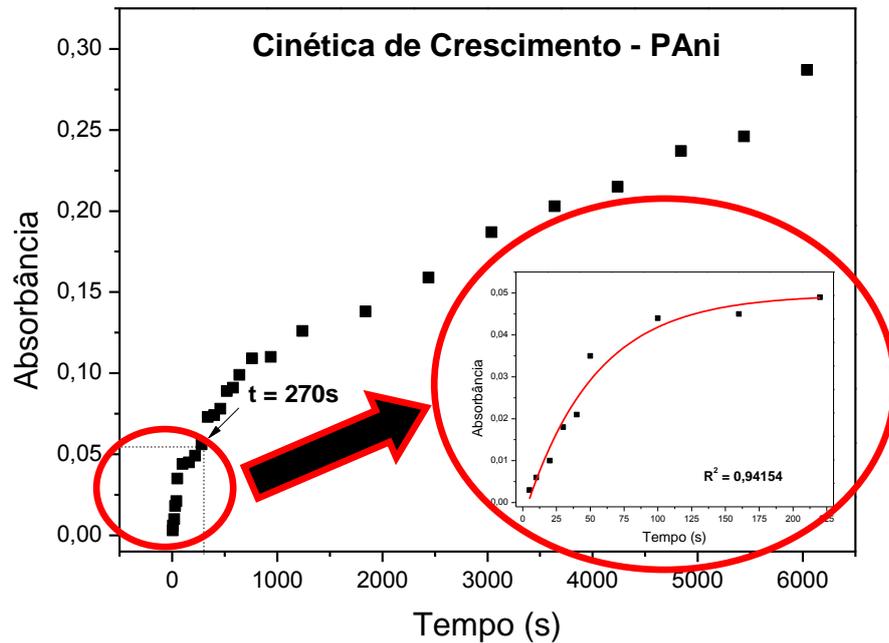


Figura 15. Cinética de crescimento a partir da absorbância em função do tempo para o filme LbL de PANi/PVS, em comprimento de onda equivalente à 858 nm. O gráfico inserido na figura representa a cinética de crescimento equivalente ao tempo determinado por 270 s, indicado pela flecha.

Através destes pontos é possível visualizar no “inset” apresentado na Figura 15 que a determinação do tempo em 270 s apresenta um indício de saturação. Como a PANi apresenta uma boa eletroatividade e o intuito deste trabalho é verificar a influência das nanopartículas de argila sob as propriedades da PANi, o tempo determinado é suficiente para a junção dos materiais na fabricação dos filmes nanoestruturados de PANi e argila MMT- Na^+ .

Após a determinação do tempo de adsorção para cada material, como apresentado anteriormente nas Figuras 14 e 15, filmes LbL de polímero e argila intercalado com seus respectivos polieletrólitos (PVS e PEI) foram fabricados para verificar o crescimento do filme de acordo com o tempo determinado através da cinética de crescimento. Portanto, filmes LbL de MMT- Na^+ intercalados com PEI foram depositados em substratos de quartzo até a 10ª bicamada, como descrito no tópico 2.1.6, retirando um espectro a cada bicamada depositada. Vale ressaltar que

antes de retirar o espectro de cada bicamada o filme foi seco cuidadosamente com N_2 . A Figura 16 ilustra esquematicamente a fabricação do filme PEI/MMT- Na^+ .

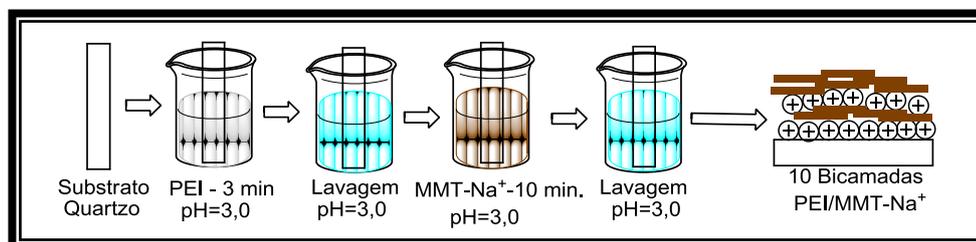


Figura 16. Disposição dos béqueres para fabricação do filme LbL MMT- Na^+ / PEI, 10 bicamadas.

Através da Figura 17 observa-se que os espectros obtidos para cada bicamada do filme PEI/MMT- Na^+ apresentam uma banda em 220 nm, que corresponde à banda característica da argila. Comparando os espectros do filme PEI/MMT- Na^+ na Figura 17 ao espectro da solução aquosa de MMT- Na^+ na Figura 12 verifica-se que ocorre um deslocamento na banda característica da argila de 244 nm para a argila em suspensão para 220 nm para a argila imobilizada na forma de filme nanoestruturado, isso ocorre devido à mudança de conformação na estrutura molecular do material, que possivelmente ocorre devido à formação de agregados do filme.

A partir dos espectros de absorção para o filme PEI/MMT- Na^+ , ilustrado na Figura 17, foi acompanhado o crescimento do filme através da banda de absorção em 220 nm em função do número de bicamadas. O melhor ajuste para os pontos foi obtido através de uma reta com coeficiente de correlação equivalente à 0,90, ilustrado na Figura 18. Verifica-se através deste que é possível fabricar filmes nanoestruturados de argila.

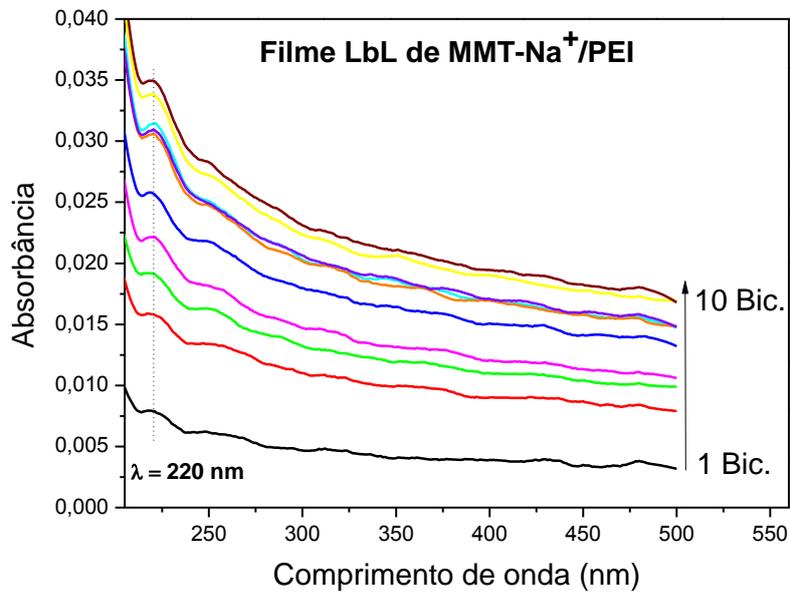


Figura 17. Espectros de absorção para cada bicamada do filme PEI/MMT-Na⁺.

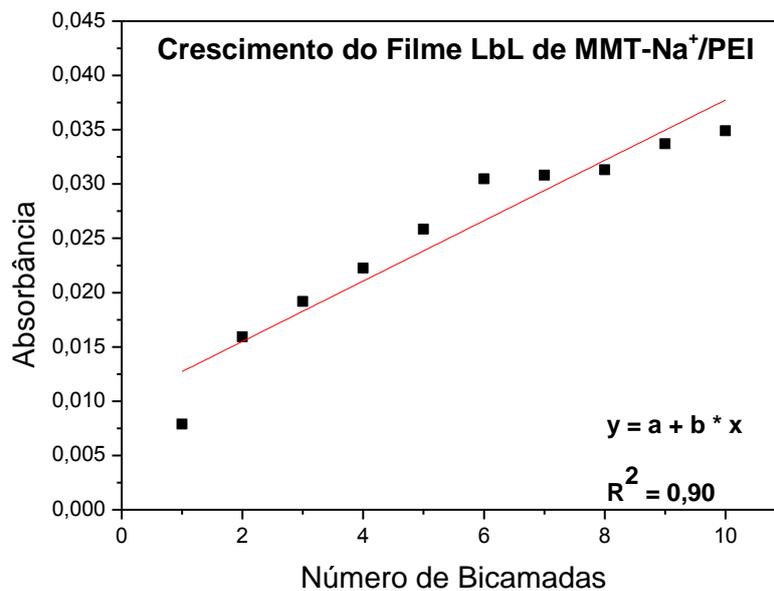


Figura 18. Crescimento em função do número de bicamadas para o filme PEI/MMT-Na⁺ em comprimento de onda equivalente à 220 nm.

Os filmes LbL de PANi intercalados com PVS foram depositados em substratos de quartzo até a 10^a bicamada como descrito no tópico 2.1.6, sendo que para cada bicamada foi retirado um espectro. A Figura 19 ilustra a representação esquemática para fabricação deste filme nanoestruturado.

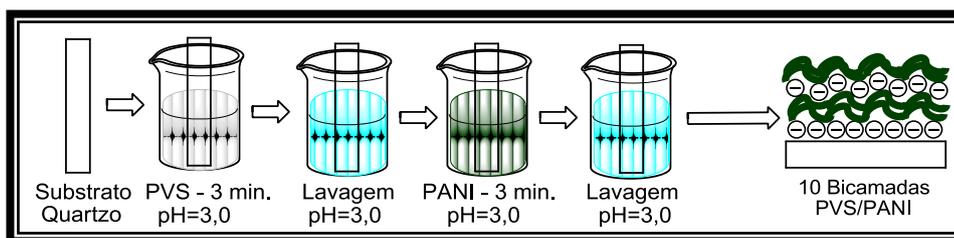


Figura 19. Disposição dos béqueres para fabricação do filme LbL Pani / PVS, 10 bicamadas.

Os espectros obtidos para cada bicamada do filme PANi/PVS estão ilustrados na Figura 20, no qual verifica-se a presença das principais bandas características da PANi em 310 nm e 855 nm.

Observa-se nos espectros da Figura 20 que há um deslocamento nessas bandas comparado ao espectro na Figura 13 para a solução aquosa da PANi, de 346 nm encontrado para a banda de absorção da PANi em solução aquosa para 310 nm da PANi imobilizada na forma de filme nanoestruturado, e para a banda em 770 nm encontrado na solução aquosa de PANi há um deslocamento identificado em um banda de absorção em 855 nm para a PANi imobilizada. Isso ocorre devido à mudança na conformação da estrutura do polímero, que para o filme encontra-se agregado na superfície do substrato. Outra observação para estes espectros é a presença da banda de absorção em 855 nm, que corresponde ao estado condutor da PANi, portanto, a presença desta banda significa que não há alteração no estado de dopagem da polianilina. Nota-se que ocorre um deslocamento para a banda de absorção em 310 nm que corresponde à transição $\pi-\pi^*$, devido à mudança de conformação da molécula para o estado sólido.

A partir dos espectros de absorção ilustrados na Figura 20 é possível acompanhar o crescimento em função do número de bicamadas do filme PANi/PVS através da banda de absorção em 855 nm, que corresponde à uma das bandas características da PANi. O melhor ajuste de pontos para o gráfico ilustrado na Figura 21 foi obtido através de uma reta com coeficiente de correlação equivalente à 0,97, no qual é verificado que a cada deposição das bicamadas uma mesma quantidade de material é adsorvida na superfície do substrato, caracterizando um bom crescimento para o filme de PANi.

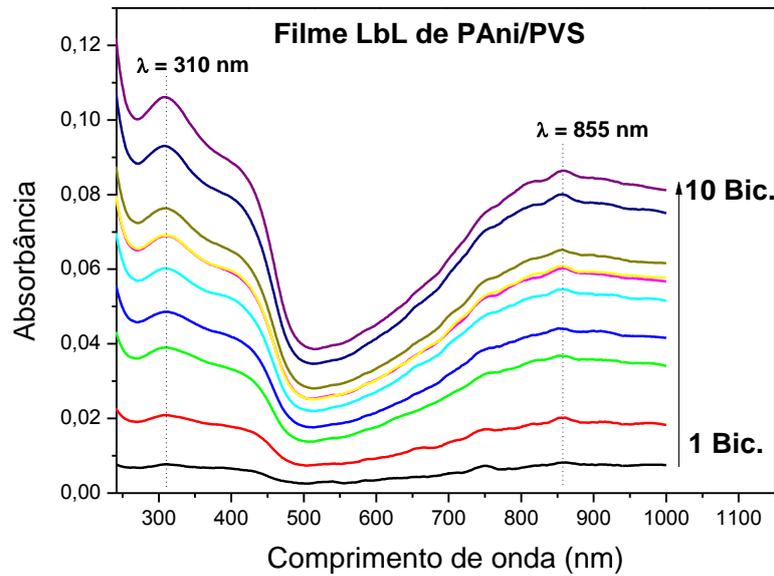


Figura 20. Espectros de absorção para cada bicamada do filme PANi / PVS.

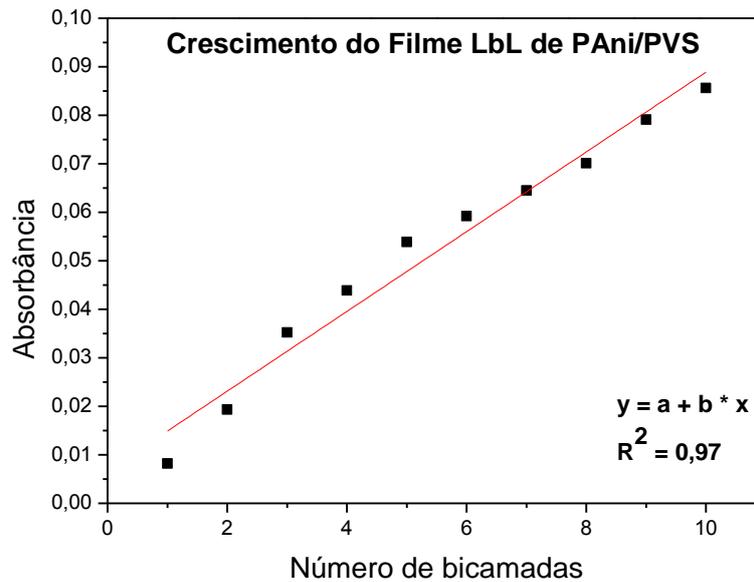


Figura 21. Crescimento em função do número de bicamadas, em comprimento de onda equivalente à 855 nm.

O crescimento dos filmes de PANi/PVS e PEI/MMT- Na^+ , observado anteriormente nas Figuras 18 e 21, é essencial para iniciar a fabricação e caracterização dos filmes de PANi com argila MMT- Na^+ . Para fabricação dos filmes

naoestruturados de PANi e argila MMT- Na^+ diferentes arquiteturas foram estudadas, a fim de obter uma estrutura que melhor proporcione aderência ao substrato.

A primeira arquitetura estudada para este filme consiste na imersão do substrato de quartzo primeiramente na solução aquosa de MMT- Na^+ e posteriormente na solução aquosa de PANi, este ciclo é repetido até a 10^a bicamada como ilustrado na Figura 22.

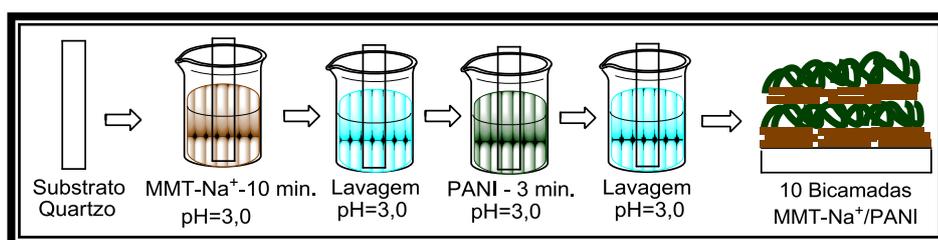


Figura 22. Disposição dos béqueres para fabricação do filme LbL de MMT- Na^+ /PANi, 10 bicamadas.

A partir da Figura 23 pode ser visualizado os espectros de absorção para cada bicamada do filme MMT- Na^+ /PANi, no qual é possível identificar que as bandas de absorbância características da PANi são dominantes para estas estruturas e aparecem em comprimento de onda em 302 nm e 890 nm.

Observa-se nos espectros da Figura 23 que ocorre um aumento na intensidade de absorbância de aproximadamente 31%, quando comparado aos espectros de PANi/PVS apresentados na Figura 20, influenciados pela presença de argila na estruturação do filme.

Nota-se também um deslocamento nas bandas características da PANi em 310 nm identificado no filme de PANi/PVS para 302 nm para o filme de MMT- Na^+ /PANi e para a banda em 855 nm identificado no filme de PANi/PVS há um deslocamento para 890 nm para o filme de MMT- Na^+ /PANi, isso ocorre devido a alguma alteração na conformação da estrutura molecular, causada, possivelmente, pela formação de agregados que podem ter sido influenciados pela presença da argila. Embora ocorra o deslocamento nas bandas características da PANi, nota-se que o estado de dopagem da PANi não é influenciado pela presença de argila MMT- Na^+ , observado através da banda de absorção em 890 nm. Para a banda de absorção em 302 nm, que corresponde à transição do elétron do orbital ligante (π) e

anti-ligante (π^*), o deslocamento desta banda ocorre tanto pela influência da argila MMT- Na^+ , que pode alterar a conformação molecular da Pani pela formação de agregados.

Os espectros de absorção para o filme MMT- Na^+ /PAni ilustrados na Figura 23 podem ser acompanhado por um gráfico de crescimento em função do número de bicamadas, através da banda de absorção em 890 nm, ilustrado na Figura 24. Através desta figura observa-se que o melhor ajuste para os pontos do gráfico foi obtido através de uma reta com coeficiente de correlação de 0,95, indicando que para algumas bicamadas adsorvidas na superfície do substrato é menor em relação às outras.

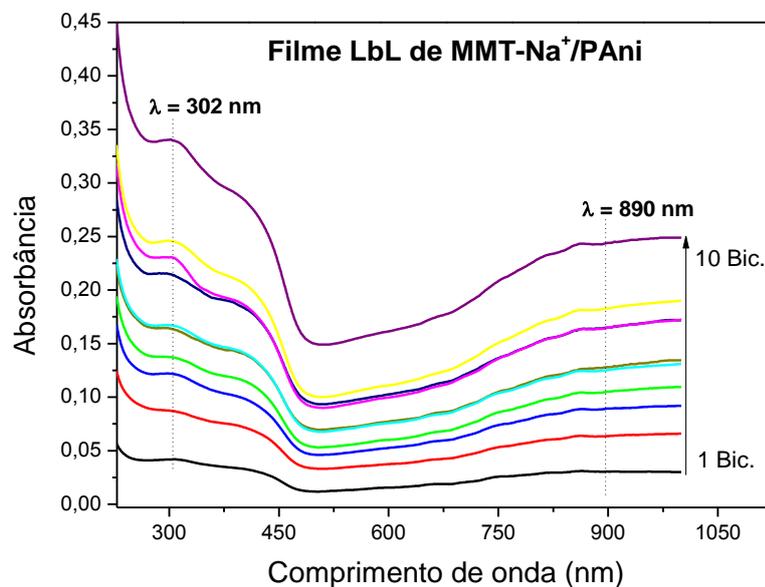


Figura 23. Espectros de absorção para cada bicamada do filme para arquitetura MMT- Na^+ /PAni 10 bicamadas.

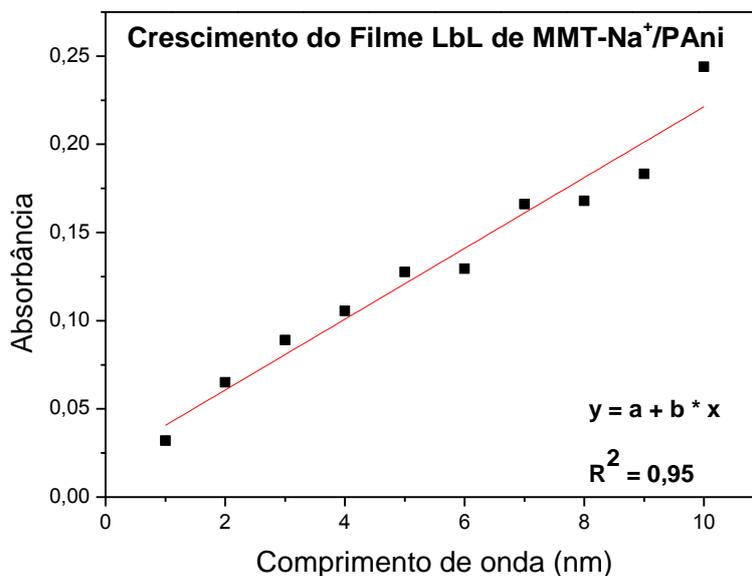


Figura 24. Crescimento em função do número de bicamadas do filme LbL de argila MMT-Na /PAni, 10 bicamadas. Comprimento de onda em 890 nm.

Para verificar se a arquitetura do filme MMT-Na⁺/PAni construída anteriormente é viável para a fabricação dos sensores eletroquímicos, o filme nanoestruturado foi submetido a um processo de lavagem. Para isso, o filme foi imerso em uma solução de lavagem sob agitação em 5 etapas, por um tempo fixo de 15 minutos, sendo retirado um espectro de absorvância a cada etapa de lavagem.

Através do gráfico de absorvância em função do tempo para o processo de lavagem ilustrado na Figura 25, observa-se que para esta arquitetura há uma perda de material adsorvido na superfície do substrato de 82%, calculado através do valor de absorvância referente à 10^a bicamada do filme dividido pelo último ponto correspondente à 5^a lavagem. Portanto, esta arquitetura mostrou-se inviável para a fabricação dos filmes, sendo necessário uma nova alternativa de arquitetura para o filme nanoestruturado.

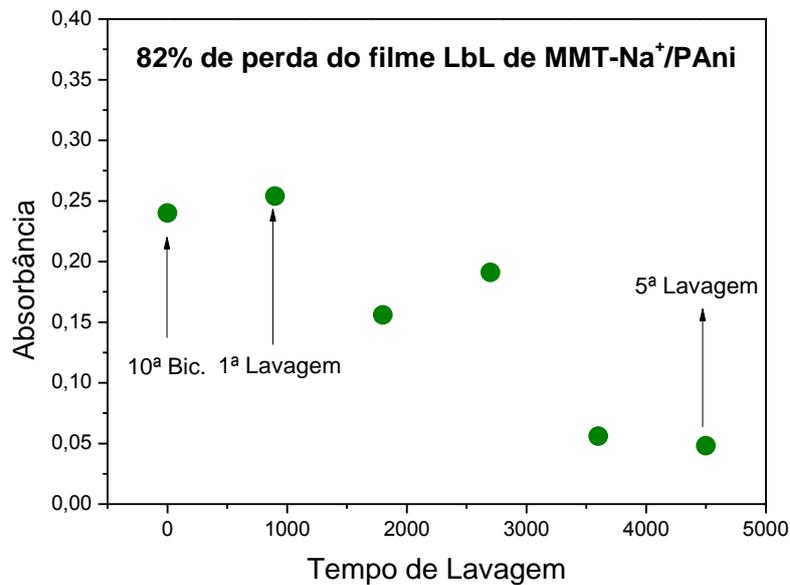


Figura 25. Gráfico de absorvância em função do tempo correspondente ao processo de lavagem para o filme LbL em uma arquitetura de MMT-Na⁺ intercalado com a PANi.

Na tentativa de obter uma aderência superior a arquitetura apresentada anteriormente foi construído um filme em uma nova arquitetura, consistindo na imersão do substrato de quartzo na solução aquosa de PANi e, posteriormente, na imersão em solução aquosa de argila MMT-Na⁺, como ilustrado na Figura 26.

O filme de PANi/MMT-Na⁺ foi fabricado até a 10^a bicamada, sendo que para cada bicamada fabricada foi retirado um espectro de absorção que pode ser observado através da Figura 27.

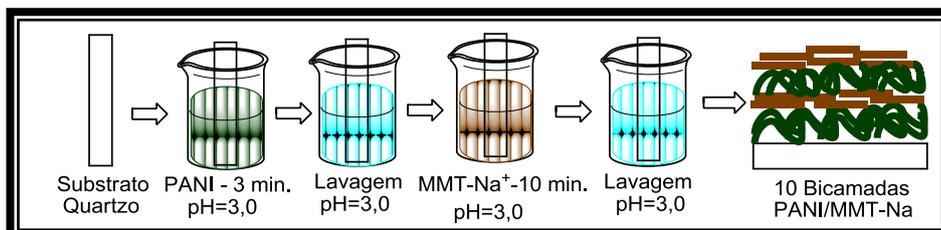


Figura 26. Disposição dos béqueres para fabricação do filme LbL de PANi e MMT-Na, 10 bicamadas.

A partir dos espectros de absorvância para o filme PAni/MMT-Na⁺ ilustrado na Figura 27 é possível identificar a presença da banda de absorção característica da argila MMT-Na⁺ em comprimento de onda de 293 nm, e ainda as bandas de absorvância da PAni em comprimento de onda equivalente à 391 nm e 859 nm.

Nota-se através dos espectros na Figura 27 que há um deslocamento nas bandas de absorvância características de cada material quando comparados aos espectros de absorvância dos materiais individualmente apresentados nas Figuras 16 e 19. Para a argila MMT-Na⁺ nota-se um deslocamento na banda de absorção do filme PEI/MMT-Na⁺ de 220 nm para 293 nm identificado no filme de PAni/MMT-Na⁺, e para as bandas características da PAni, observa-se um deslocamento nas bandas de absorção em 310 nm e 855 nm do filme de PAni/PVS para 391 nm e 859 nm identificado nos espectros para o filme de PAni/MMT-Na⁺, isso ocorre devido à alteração na conformação da estrutura molecular para cada um deles. Sendo assim, há uma influência das nanopartículas de argila MMT-Na⁺ sob o empacotamento molecular do filme PAni/MMT-Na⁺ observado principalmente pela modificação na banda de absorvância da PAni em comprimento de onda de 391 nm. Embora ocorra o deslocamento nas bandas de absorvância características da PAni, nota-se que o estado de dopagem da PAni em comprimento de onda de 859 nm não é influenciado pela presença da argila na fabricação do filme.

O crescimento do filme em função do número de bicamadas de PAni/MMT-Na⁺ ilustrado na Figura 28, foi acompanhado através da banda de absorção em 890 nm. Através desta figura verifica-se que o melhor ajuste para os pontos no gráfico foi obtido através de uma reta com coeficiente de correlação equivalente à 0,99, indicando que a cada bicamada de PAni/MMT-Na⁺ fabricada uma mesma quantidade de material é adsorvida na superfície do substrato.

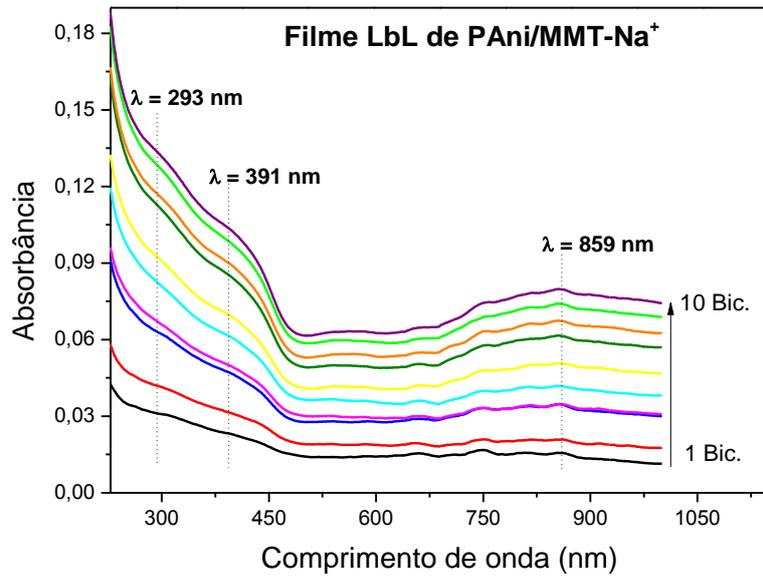


Figura 27. Espectros de absorção para cada bicamada do filme PANi/MMT-Na⁺, 10 bicamadas.

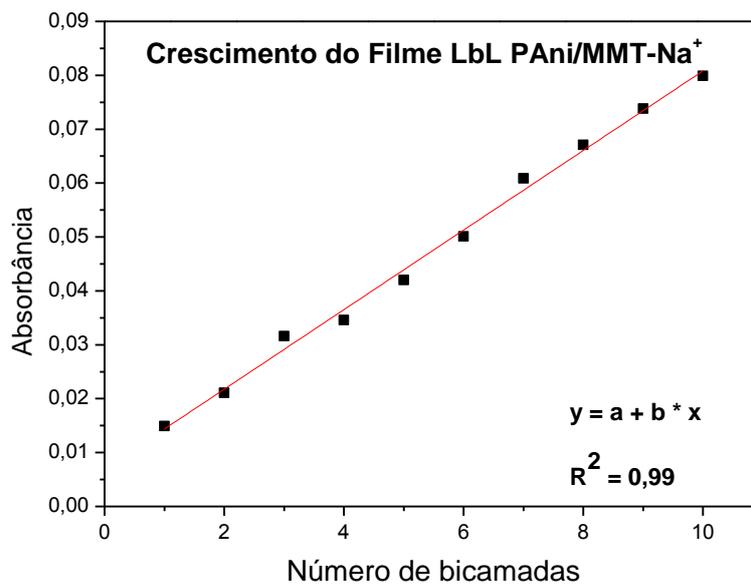


Figura 28. Crescimento de absorbância em função do número de bicamadas do filme LbL PANi/MMT-Na⁺. Comprimento de onda em 859 nm.

Para verificar se a arquitetura do filme PANi/MMT-Na⁺ é viável na fabricação de sensores eletroquímicos, o mesmo processo de lavagem feito para o filme MMT-Na⁺/PANi anteriormente é realizado. Para isso, o processo foi feito em 5 etapas, sendo que para cada etapa o filme PANi/MMT-Na⁺ foi imerso em uma solução de

lavagem sob agitação por um tempo fixo de 15 minutos, a cada etapa deste processo foi retirado um espectro e acompanhado através de um gráfico de absorvância em função do tempo ilustrado na Figura 29.

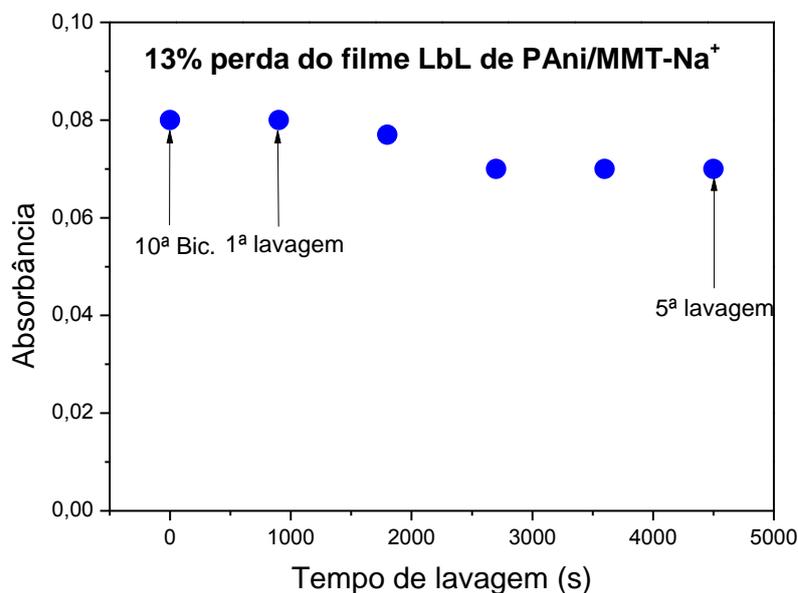


Figura 29. Gráfico de absorvância em função do tempo corresponde ao processo de lavagem para o filme LbL em uma arquitetura de PAni intercalado com argila MMT- Na^+ .

Observa-se na Figura 29 que para esta arquitetura de filme ocorre uma perda de material adsorvido na superfície do substrato de quartzo de aproximadamente 13%, calculado através do valor de absorvância referente à 10ª bicamada dividido pelo valor de absorvância do último ponto correspondente a 5ª lavagem. Comparando a Figura 29 com a Figura 25, há uma perda de material adsorvida na superfície do substrato muito menor para esta arquitetura em relação à apresentada anteriormente.

Portanto, a construção dos filmes em diferentes arquiteturas moleculares foi essencial para determinação de uma arquitetura mais viável na fabricação do sensor eletroquímico. Neste caso a arquitetura do filme PAni/MMT- Na^+ apresentou uma aderência do material na superfície do substrato superior à arquitetura do filme MMT- Na^+ /PAni. Posteriormente, o filme PAni/MMT- Na^+ foi caracterizado por espectroscopias de FTIR, Raman e DRX para complementar os resultados de UV-vis.

3.1.2. Caracterização Espectroscópica na Região do Infravermelho com transformada de Fourier

Os materiais puros na forma de pó de PANi e MMT- Na^+ foram caracterizados por espectroscopia de FTIR e comparados com os materiais depositados na forma de filmes LbL sobre substrato de silício, para identificar a presença das bandas características dos materiais individualmente quando imobilizados na forma de filmes nanoestruturados. Os espectros referentes a estes materiais podem ser visualizados na Figura 30.

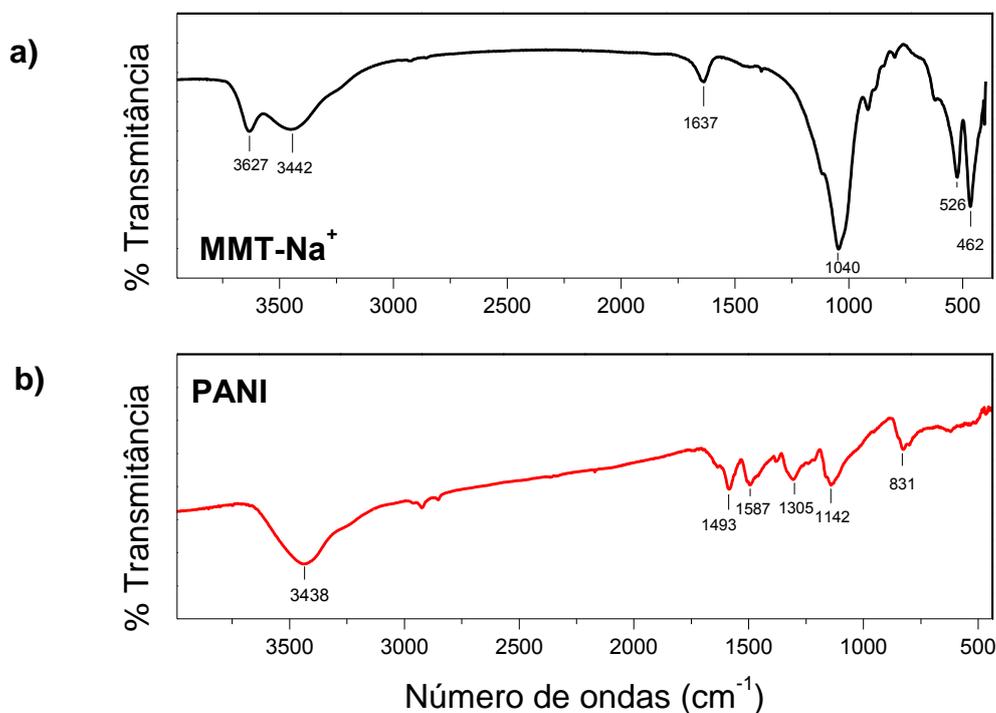


Figura 30. Espectros de FTIR para os materiais puros em pastilha de KBr, **(a)** corresponde a argila MMT- Na^+ e **(b)** corresponde a PANi na forma base esmeraldina.

A caracterização individual desses materiais é essencial para compará-los posteriormente aos espectros dos filmes nanoestruturados. Na Figura 30 (a) têm-se as bandas características da argila MMT- Na^+ pura na região de 1110-830 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento de Si-O, que neste espectro é observado em 1040 cm^{-1} , as vibrações de deformação axial de O-H do grupo Si-OH, que ocorrem na mesma

região dos alcoóis em $3700-3200\text{ cm}^{-1}$, que aqui são observados em 3442 e 3627 cm^{-1} , respectivamente. As vibrações da deformação O-H aparecem em 1637 cm^{-1} , enquanto as bandas que aparecem em 462 e 526 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de deformação de Si-O e Al-O ^{63, 64, 65}. A Tabela 1 refere-se às atribuições das bandas de FTIR para a argila MMT-Na⁺ na forma de pó comparada aos filmes nanoestruturados de PEI/MMT-Na⁺ e PANi/MMT-Na⁺.

No espectro apresentado na Figura 30 (b) tem-se as bandas características da PANi na forma de base esmeraldina. Para compostos polinucleares aromáticos como a PANi a absorção mais característica é resultante da deformação angular C-H fora do plano na região de $900-675\text{ cm}^{-1}$, que neste espectro observa-se em 831 cm^{-1} , que pode ser correlacionada ao número de átomos de hidrogênio adjacentes nos diferentes anéis. A banda apresentada em 1142 cm^{-1} é relativa à vibração de ligação N=Anel aromático, e a banda em 1305 cm^{-1} é devida ao estiramento das aminas secundárias. A banda que aparece em 1493 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-C aromático na forma benzenóide, e a banda em 1587 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-C na forma quinóide ⁶³. A banda larga que aparece em 3438 cm^{-1} corresponde a base esmeraldina da PANi, ou seja, não condutora ⁶³. A Tabela 2 refere-se às atribuições das bandas de FTIR para a PANi na forma de pó comparado aos filmes nanoestruturados de PANi/PVS e PANi/MMT-Na⁺.

Após a caracterização dos espectros característicos dos materiais puros na forma de pó, passou-se a compará-los aos espectros dos filmes nanoestruturados de PANi/PVS, PEI/MMT-Na⁺ e PANi/MMT-Na⁺, depositados em substratos de silícios e contendo 10 bicamadas cada um.

Os espectros na região do infravermelho para os filmes de PANi e MMt-Na⁺ podem ser visualizados na Figura 31. Na Figura 31 (a) tem-se o filme nanoestruturado de PEI/MMT-Na⁺, na qual observa-se as principais bandas características da argila imobilizada no substrato de silício, quando comparado ao espectro da argila pura na forma de pó ilustrado na Figura 30 (a). As principais bandas características da argila aparecem em 1039 cm^{-1} , 3927 cm^{-1} e em 455 e 515 cm^{-1} , respectivamente. O deslocamento que ocorre nas bandas para os filmes em relação à argila pura deve-se, possivelmente, à formação de agregados, que podem alterar a conformação na estrutura da molécula.

Observa-se no espectro do filme nanoestruturado de PANi/PVS da Figura 31 (b) a presença das principais bandas características da PANi pura, ilustrado na

Figura 30 (b). As bandas características para compostos polinucleares como a PANi aparece em 807 cm^{-1} , 1159 cm^{-1} , em 1321 cm^{-1} , em 1492 e 1593 cm^{-1} , respectivamente.

Por fim, na Figura 31 (c) está apresentado o espectro para o filme de PANi/MMT- Na^+ , onde identifica-se as principais bandas características para ambos materiais. As bandas que aparecem em 462 , 518 , 1038 e 3637 cm^{-1} correspondem a argila MMT- Na^+ , e as bandas que aparecem em 1151 , 1311 , 1502 e 1593 cm^{-1} correspondem as bandas características da PANi.

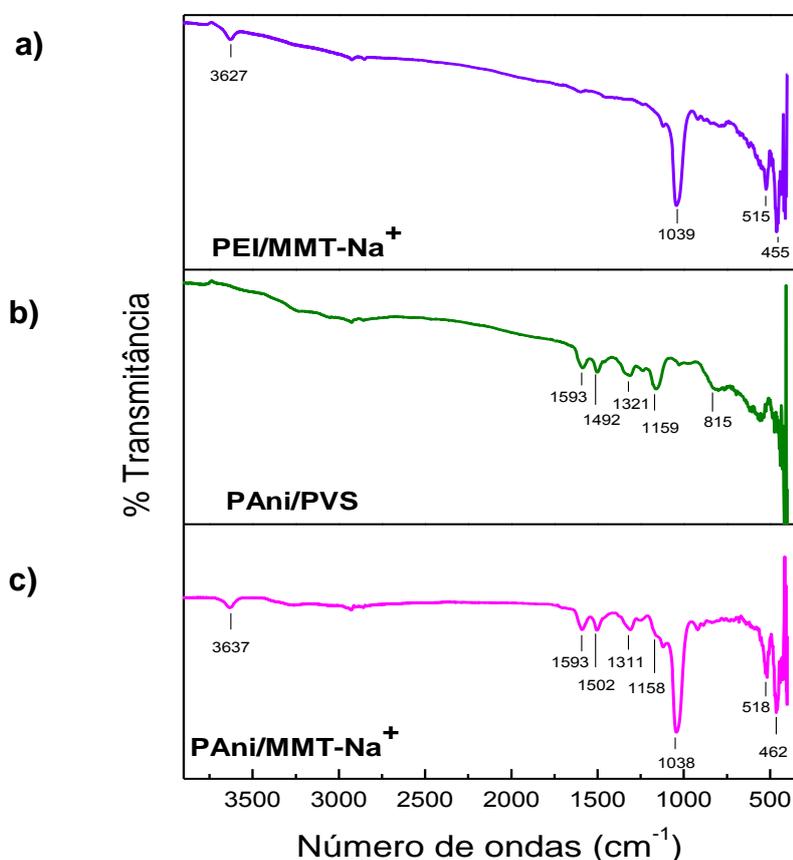


Figura 31. Espectros de FTIR para os filmes LbL de PANi/MMT- Na^+ depositados em substratos de silício até a 10ª bicamada, (a) corresponde ao filme de PEI/MMT- Na^+ , (b) corresponde ao filme de PANi/PVS e (c) corresponde ao filme de PANi/MMT- Na^+ .

As atribuições para os materiais puros podem ser comparadas aos filmes fabricados através da Tabela 1, que apresenta as atribuições das bandas do espectro FTIR para a argila MMT- Na^+ pura comparado ao filme LbL de MMT-

Na⁺/PEI e ao filme LbL de PAni/MMT-Na⁺. A Tabela 2 apresenta as atribuições de bandas correspondentes ao espectro de PAni pura comparada ao filme LbL de PAni/PVS e ao filme LbL de PAni/MMT-Na⁺.

Tabela 1. Atribuições das bandas de FTIR para a argila MMT-Na⁺ comparado aos filmes LbL PEI/MMT-Na⁺ e PAni/MMT-Na⁺.

Atribuições	Número de ondas (cm ⁻¹)			
	Montemorilonita Sódica (MMT-Na ⁺)	MMT-Na ⁺ (puro)	Filme LbL MMT-Na ⁺ /PEI	Filme LbL Pani/MMT-Na ⁺
Estiramento Si-O		1040	1039	1038
v _s Si-OH		3442	-----	-----
Estiramento OH		3627	3627	3637
δ _s HOH		1637	-----	-----
Deformação Si-O		462	455	462
Deformação Al-O		526	515	518

Tabela 2. Atribuições das bandas de FTIR para a PAni comparado aos filmes LbL PAni/PVS e PAni/MMT-Na⁺.

Atribuições	Número de ondas (cm ⁻¹)			
	Polianilina (Pani)	Pani (pura)	Filme LbL Pani/PVS	Filme LbL Pani/MMT-Na ⁺
Deformação fora do plano C-H		831	807	-----
Vibração de N=Anel		1142	1159	1158
Estiramento das aminas secundárias		1305	1321	1311
Estiramento C-C (benzenóide)		1493	1492	1502
Estiramento C-C (quinóide)		1587	1593	1593
Base esmeraldina (não condutora)		3438	-----	-----

Apesar da identificação de ambos materiais no espectro obtido para o filme PAni/MMT-Na⁺, não é possível afirmar o tipo de interação que ocorre entre eles quando os filmes LbL são fabricados, portanto, medidas de espectroscopia Raman foram realizadas para complementar os resultados de FTIR e confirmar o tipo de interação existente entre os materiais imobilizados na forma de filme ultrafino.

3.1.3. Caracterização Espectroscópica de RAMAN

Para as medidas de espectroscopia Raman filmes nanoestruturados de PEI/MMT- Na^+ fabricados até a 10^a bicamada foram depositados sobre substrato de silício. Observa-se na Figura 32 uma região com bastante agregados, na qual foi retirado um espectro Raman, verifica-se através deste espectro que não há sinal no Raman para o filme nanoestruturado de PEI/MMT- Na^+ , sendo observado apenas um background (“barriga”) referente à região de agregados de argila MMT- Na^+ .

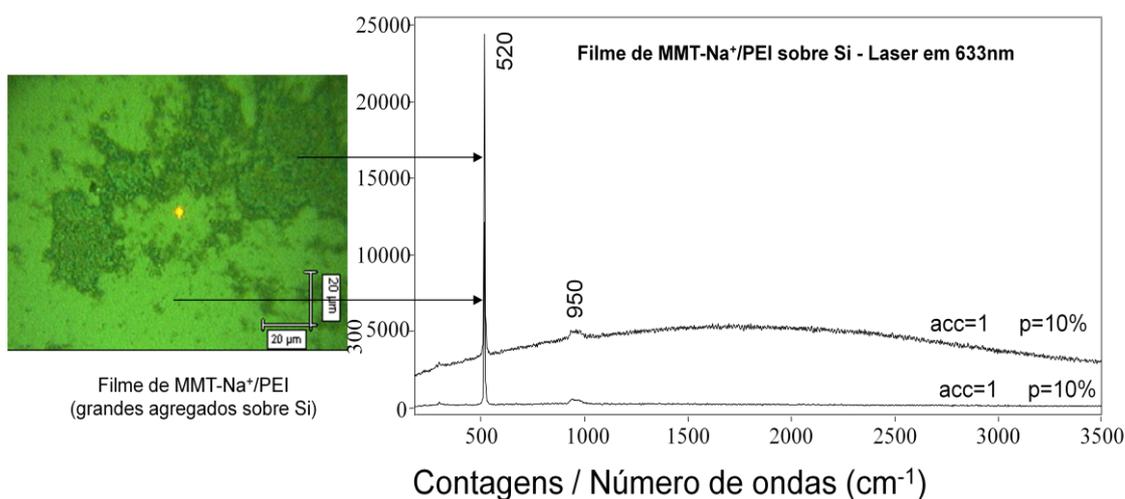


Figura 32. Espectros de Raman para o filme LbL de MMT- Na^+ /PEI composto por 10, depositadas em substrato de silício, **acc** corresponde ao número de acumulações que dá origem ao espectro e **p** corresponde a potência utilizada na amostra que é 10% da potência total do laser.

A microscopia Raman para o filme nanoestruturado de PAni/PVS (Figura 33) apresentou um aspecto morfológico aparentemente uniforme, com pequenas regiões de agregados. Através do espectro na Figura 33 identifica-se uma banda característica da PAni em 1335 cm^{-1} , que indica que a imobilização da PAni no filme nanoestruturado permanece com propriedades condutoras.

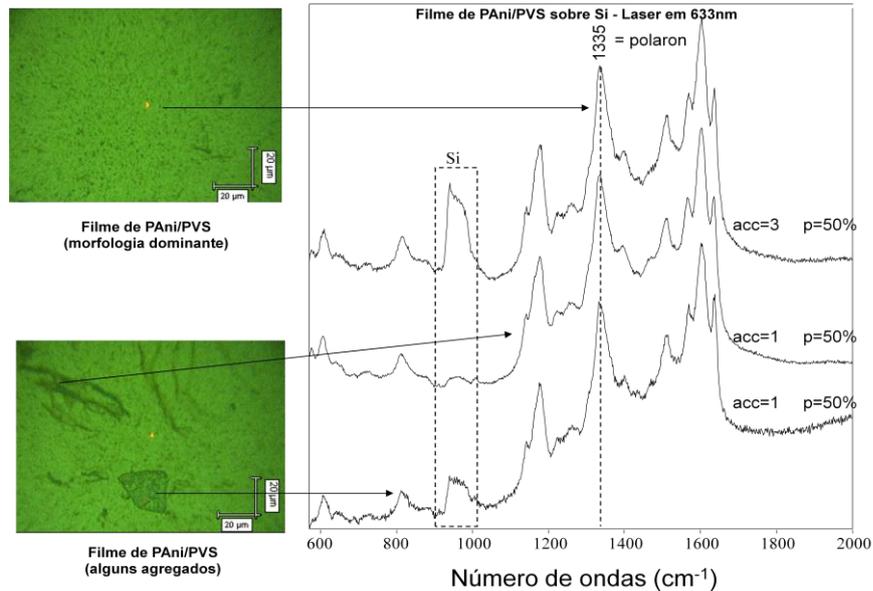


Figura 33. Espectros de Raman para o filme LbL de PANi/PVS composto por 10 bicamadas, depositados sobre substrato de silício, **acc** corresponde ao número de acumulações que dá origem ao espectro e **p** corresponde a potência utilizada na amostra que é 50% da potência total do laser.

Posteriormente, o filme nanoestruturado de PANi/MMT- Na^+ foi caracterizado em diversas regiões de agregados, como ilustrado na Figura 34 e comparado ao filme nanoestruturado de PANi/PVS.

Através do espectro ilustrado na Figura 34 observa-se que as bandas características da PANi são dominantes para o filme PANi/MMT- Na^+ , comparado ao filme de PANi/PVS na Figura 33, a partir destes espectros verifica-se que não ocorre deslocamento nestas bandas influenciado pela presença de argila, indicando que não existe nenhuma interação química entre os materiais PANi e MMT- Na^+ quando imobilizados na forma de filme nanoestruturado, portanto ocorre apenas adsorção física na nanoestruturação dos materiais. Embora não ocorra o deslocamento nas bandas de Raman verificado nos espectros da Figura 34, observa-se que há uma diminuição na intensidade das bandas para o filme composto de PANi/MMT- Na^+ comparado ao filme PANi/PVS, indicando que essa diminuição na intensidade relativa das bandas possivelmente ocorrem interações eletrostáticas na estruturação do filme PANi/MMT- Na^+ .

LbL PANi/MMT- Na^+ sobre Si - Laser em 633nm – espectros c/ linha de base

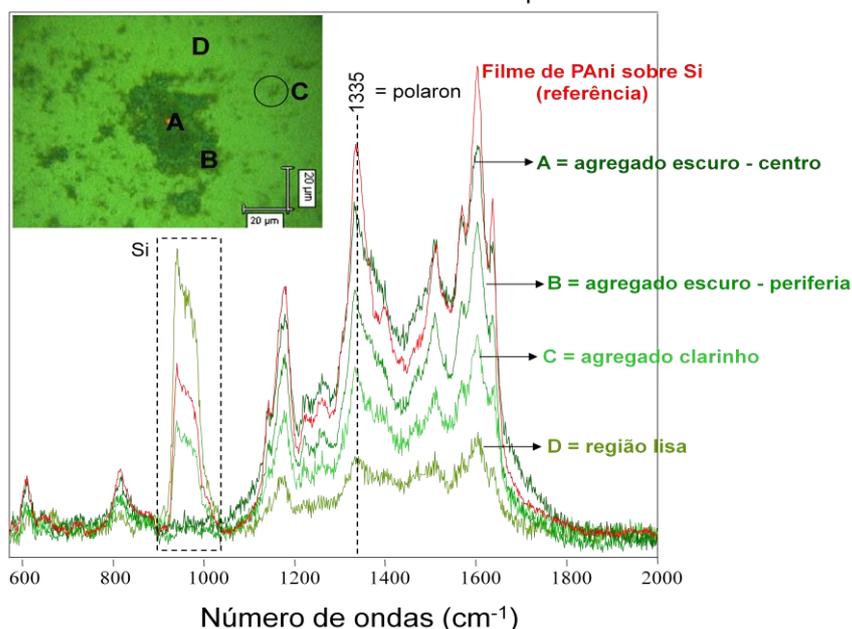


Figura 34. Espectros de Raman para o filme LbL de PANi/MMT- Na^+ comparado ao filme LbL de Pani/PVS, composto por 10 bicamadas depositadas em substratos de silício. *acc* corresponde ao número de acumulações equivalente à 1 que dá origem ao espectro, e *p* corresponde a potência utilizada na amostra que é 10% da potência total do laser.

3.1.4. Caracterização de Microscopia Eletrônica de Varredura

Os filmes nanoestruturados de PANi/MMT- Na^+ foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificar tanto o aspecto morfológico do filme, quanto verificar se ocorre a intercalação da PANi nos espaços interlamelares da argila. Para isso, foram depositadas 10 bicamadas do filme de PANi/MMT- Na^+ sobre substrato de ITO.

Inicialmente, foram caracterizados os materiais puros na forma de pó, e as imagens apresentadas na Figura 35 e 36 correspondem, respectivamente, a PANi na forma base esmeraldina e as nanopartículas de argila MMT- Na^+ .

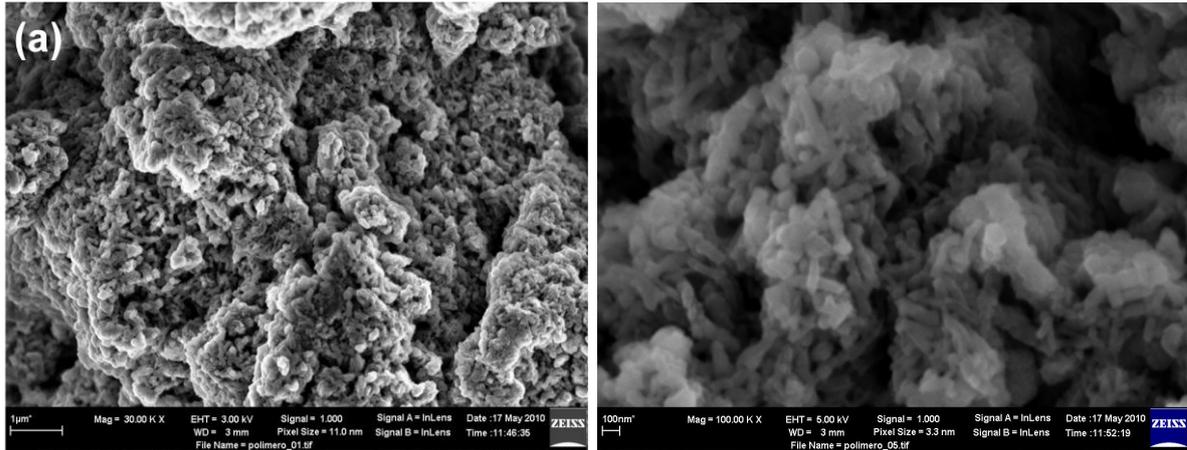


Figura 35. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para a polianilina base esmeraldina, (a) 30.000 x e (b) 100.000 x.

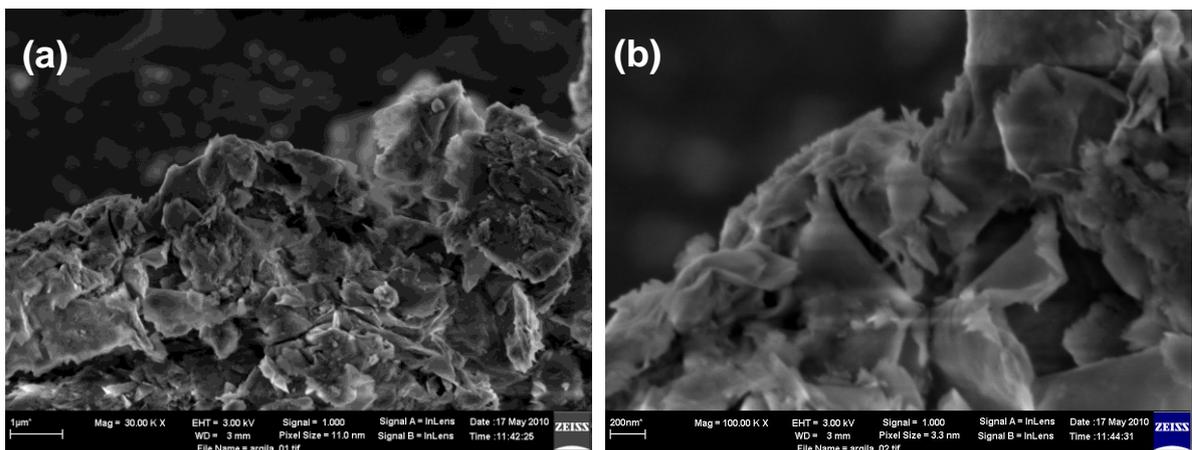


Figura 36. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para argila MMT- Na^+ pura, (a) 30.000 x e (b) 100.000 x.

Posteriormente, foram obtidas as imagens para o filme nanoestruturado de PAni/PVS, ilustrada na Figura 37. O filme ultrafino de PAni/PVS depositado sobre ITO apresenta uma boa uniformidade, entretanto, para as imagens do filme nanoestruturado de PEI/MMT- Na^+ , observadas na Figura 38, verifica-se regiões de agregados para as bicamadas depositadas sobre ITO.

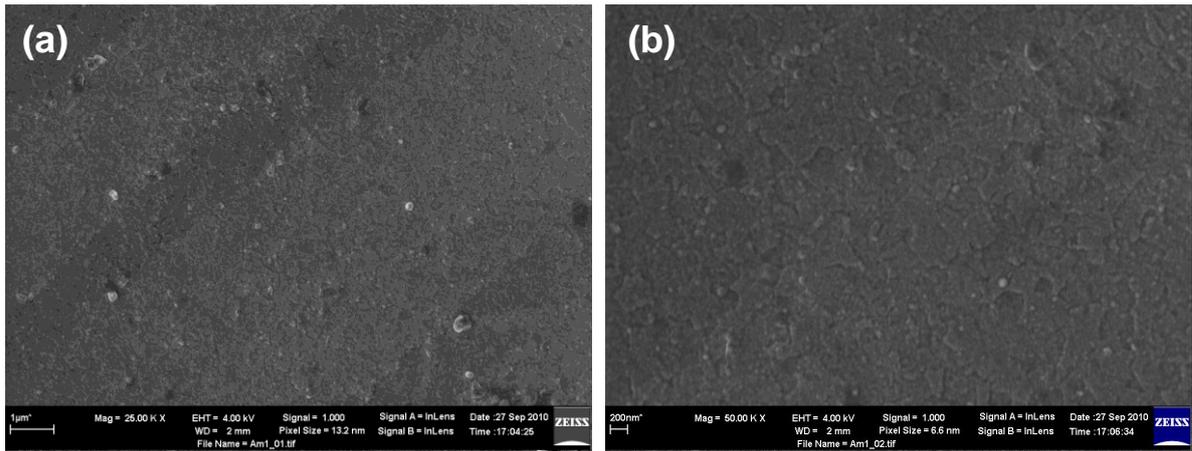


Figura 37. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o filme LbL de PANi/PVS, 10 bicamadas depositadas em substratos de ITO, (a) 25.000 x e (b) 50.000 x.

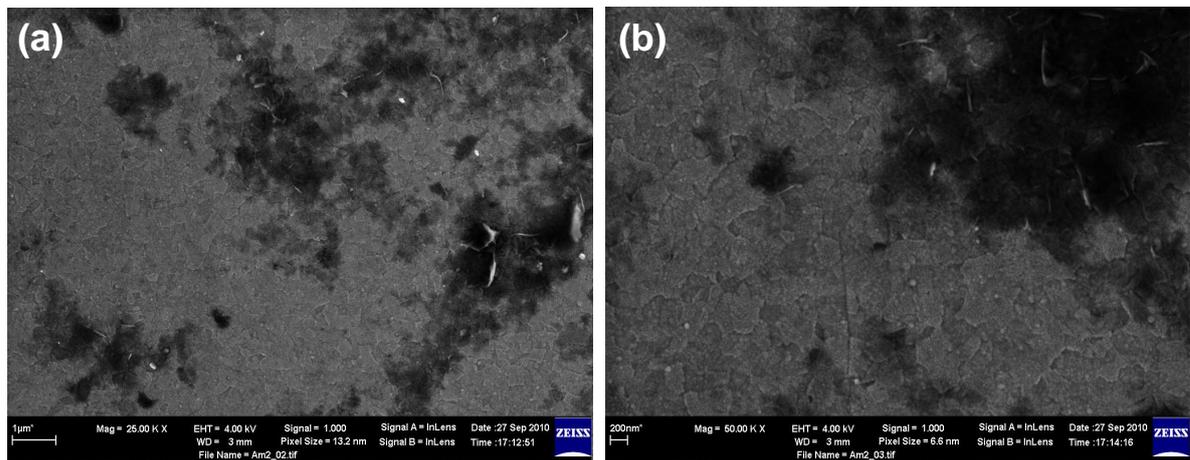


Figura 38. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o filme LbL de PEI/MMT-Na⁺, 10 bicamadas depositadas em substratos de ITO em (a) 25.000 x e (b) 50.000 x.

Finalmente, o filme nanoestruturado de PANi/MMT-Na⁺ foi caracterizado com intuito de verificar se ocorreu a intercalação da PANi nos espaços interlamelares da argila, porém, foi impossível verificar a intercalação do polímero na Figura 39. Entretanto, verifica-se através da Figura 39 uma região de muitos agregados para o filme de PANi/MMT-Na⁺, indicando que o filme não é tão uniforme quando depositado sobre ITO.

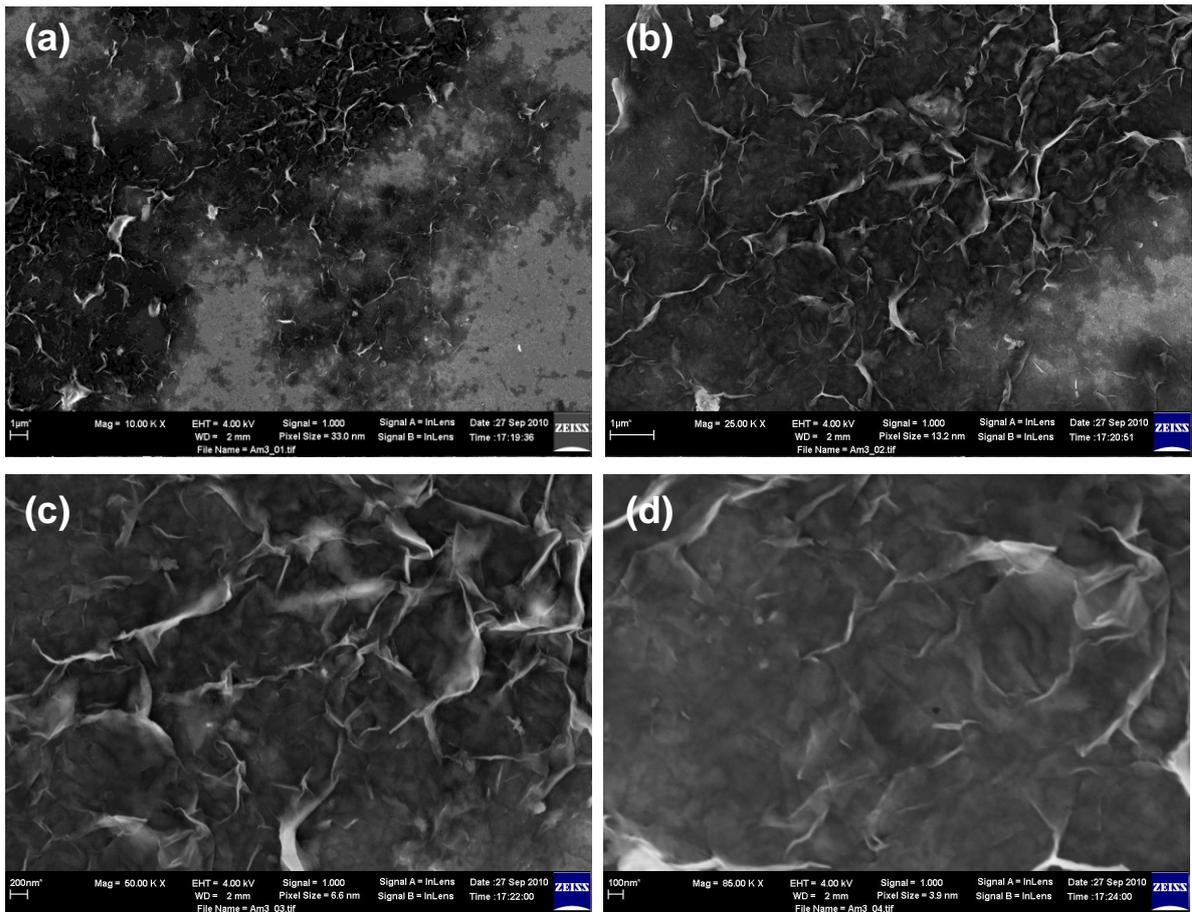


Figura 39. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para o filme LbL de PANi/MMT-Na⁺, 10 bicamadas depositadas em substratos de ITO em (a) 10.000 x, (b) 25.000 x, (c) 50.000 x e (d) 100.000 x.

Através das imagens nas Figuras 39 (c) e (d), observa-se rugosidade no aspecto morfológico do filme PANi/MMT-Na⁺, além de certa irregularidade na estruturação do filme, que ocorre possivelmente devido à esfoliação da argila, obtida a partir do preparo da solução, como encontrado na literatura^{48, 53, 54, 55}.

A partir das caracterizações microscópicas para os filmes nanoestruturados PANi e argila MMT-Na⁺, foi possível observar os aspectos morfológicos para as superfícies dos filmes LbL, porém não foi possível verificar se de fato ocorre a intercalação do polímero nos espaços interlamelares da argila, sendo assim, foi necessário submeter os filmes à uma caracterização mais específica realizada por espectroscopia de difração de raio-X, discutida na próxima seção.

3.1.5. Caracterização de Espectroscopia por Difração de Raio-X

A partir dos difratogramas de raio-X obtidos para os filmes nanoestruturados de PAni e argila MMT- Na^+ é possível definir o tipo de estrutura para o compósito fabricado através da técnica LbL. Essa comparação pode ser feita através das informações citadas no tópico 1.4 do capítulo 1, observado na Figura 4 os diferentes tipos de compósitos que podem ser obtidos para a intercalação de polímeros nos espaços interlamelares da argila. Portanto, os difratogramas a seguir são avaliados e comparados para determinar o tipo de estrutura obtida na fabricação do filme nanoestruturado de PAni/MMT- Na^+ .

Optou-se em apresentar os difratogramas separadamente, pois a visualização e comparação dos mesmos ficaram prejudicadas ao tentar representá-los em um único gráfico. Os resultados estão ilustrados nas Figuras 40 – 42. A Figura 40 ilustra os difratogramas para o filme PAni/PVS e PAni pura. A Figura 41 ilustra o difratograma para o filme PEI/MMT- Na^+ . Por fim, a Figura 42 ilustra o difratograma para o filme de PAni/MMT- Na^+ .

Observa-se nos difratogramas ilustrados na Figura 40 a presença de picos em $2\theta = 14,2^\circ$, $25,5^\circ$ e $30,0^\circ$ que correspondem aos picos característicos da PAni base esmeraldina como encontrado na literatura ⁶⁶. Nota-se que o pico encontrado aproximadamente em $2\theta = 25,5^\circ$ (200) é típico da estrutura da PAni base esmeraldina ⁶⁷.

Para o filme de PAni/PVS observa-se no difratograma ilustrado na Figura 40 a presença de picos em $2\theta = 13,5^\circ$ e $30,0^\circ$ que correspondem a PAni como comparado ao difratograma da PAni pura.

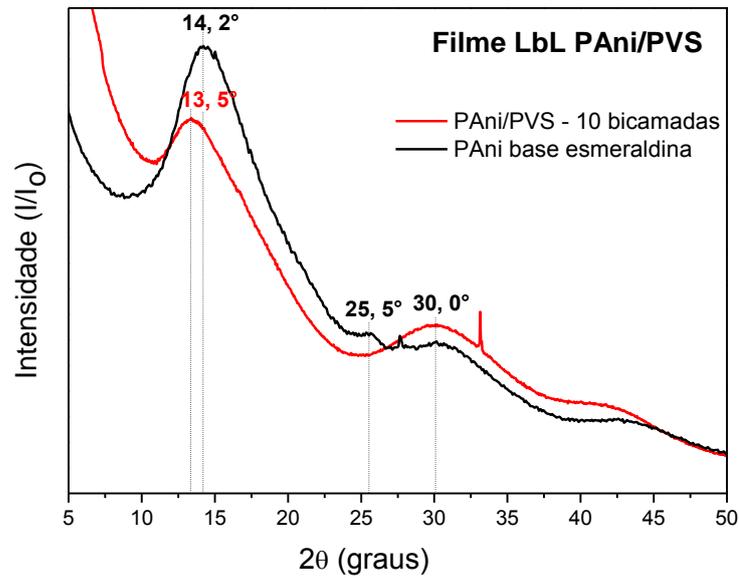


Figura 40. Espectros de difração de raio-X para o filme LbL de PANi/PVS, 10 bicamadas depositados em substratos de silício e PANi base esmeraldina.

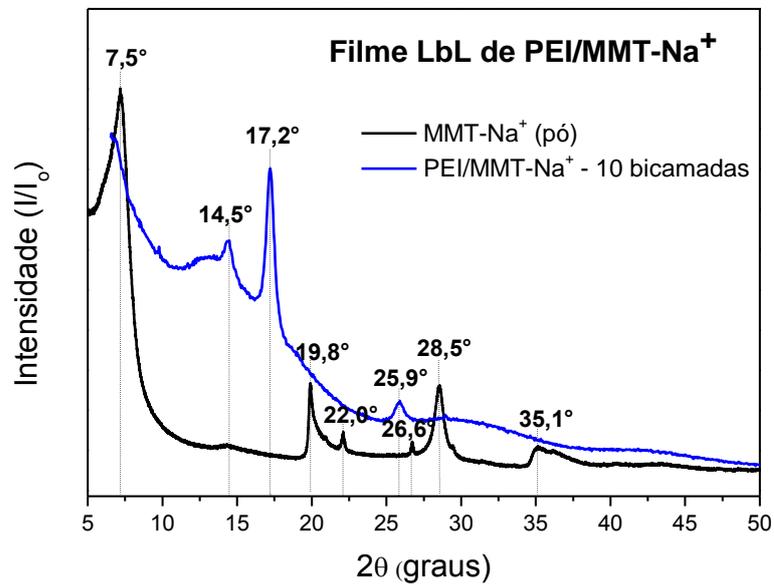


Figura 41. Espectros de difração de raio-X para o filme LbL de MMT-Na⁺/PVS, 10 bicamadas depositadas em substratos de silício e para a argila MMT-Na⁺ em pó.

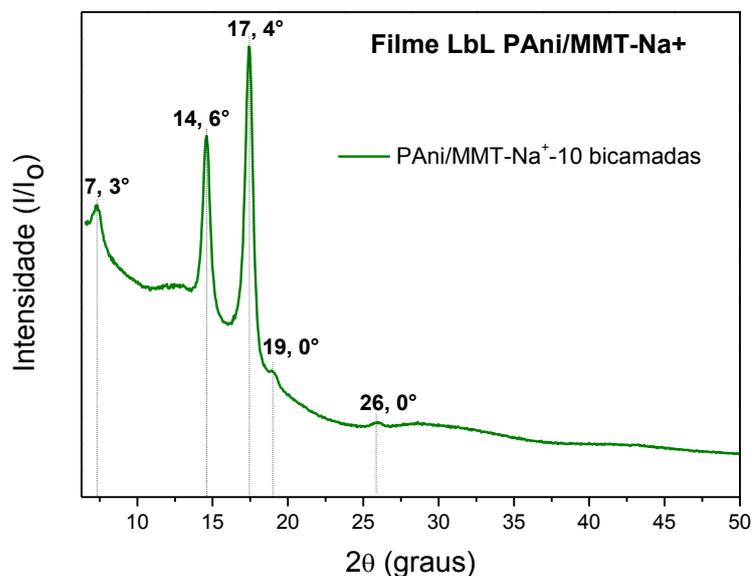


Figura 42. Espectros de difração de raio-X para o filme LbL de PANi/MMT-Na⁺, 10 bicamadas depositadas em substratos de silícios.

Observa-se nos difratogramas acima das Figuras 41 e 42 os picos referentes ao quartzo que são encontrados em argilas montmorilonitas em aproximadamente $2\theta = 17,2^\circ$ e $25,9^\circ$ para o filme de PEI/MMT-Na⁺, em $2\theta = 19,8^\circ$ e $26,6^\circ$ para a argila na forma de pó, e em $2\theta = 17,4^\circ$ e $26,0^\circ$ para o filme de PANi/MMT-Na⁺, além destes observa-se um pico característico da estrutura cristalina da argila montmorilonita em $2\theta = 7,5^\circ$ para argila na forma de pó e para o filme PANi/MMT-Na⁺ em aproximadamente $2\theta = 7,3^\circ$, além da presença do pico característico da PANi em aproximadamente $2\theta = 19,0^\circ$ ⁶⁷. Nota-se também que alguns picos característicos relatados na literatura tanto para a PANi quanto para a argila desapareceram ou ficaram deslocados nos difratogramas dos filmes LbL, possivelmente devido a algum efeito dos polieletrólitos na nanoestruturação desses filmes.

De forma generalizada, há picos característicos de ambos materiais no filme LbL de PANi/MMT-Na⁺, o deslocamentos identificados desses picos no filme PANi/MMT-Na⁺ indicam que, possivelmente, ocorreu a intercalação do polímero nas lamelas da argila, talvez não totalmente intercalado, de tal maneira que a argila pode estar envolvida pelo polímero nessas estruturas⁴³. Portanto, os resultados indicam que a estrutura obtida para os filmes nanoestruturados consiste na formação de um

nanocompósito como ilustrado na Figura 39 (b), no qual parte do polímero é intercalado nas lamelas da argila, enquanto outra parte está envolvendo a argila.

3.1.6. Avaliação dos Filmes como Unidades Sensoriais Voltametria Cíclica

Eletrodos modificados com filmes nanoestruturados compostos respectivamente, por 10 bicamadas de PAni/PVS, MMT-Na⁺/PEI e PAni/MMT-Na⁺, depositados sobre ITO, foram avaliados como sensores eletroquímicos na presença de metais pesados (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺) a partir de voltametria cíclica. Para tais medidas, soluções individuais de cada metal foram preparadas em uma faixa de concentração de 150 ppm – 6 ppm, na qual esta última foi a menor concentração possível para as análises. Inicialmente, testou-se os filmes de PAni/PVS, PEI/MMT-Na⁺ e PAni/MMT-Na⁺ em solução de Cu²⁺, e para efeito de comparação na solução do eletrólito de suporte HCl 0,1M. Para estas medidas o potencial foi varrido no intervalo de -0,4 à 0,6 V, com uma velocidade de varredura de 50 ppm com 3 ciclos de excitação a cada medida.

Observa-se as respostas para os diferentes filmes na presença da solução de Cu²⁺ com uma concentração de 5 ppm através dos voltamogramas na Figura 43.

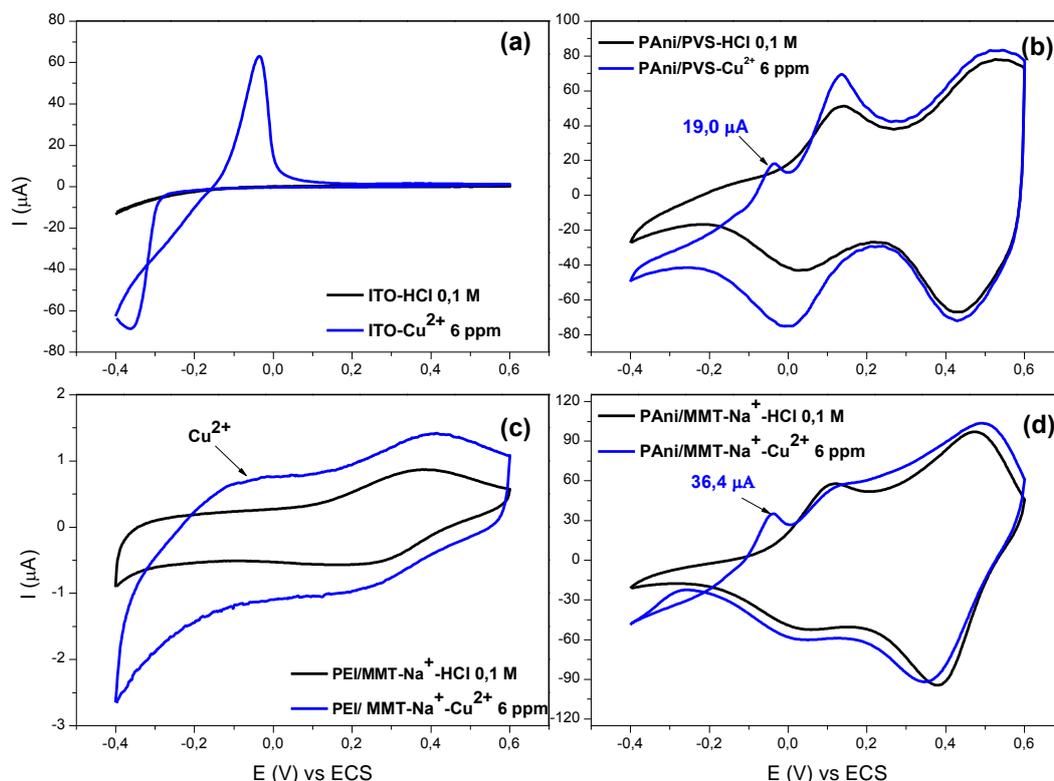


Figura 43. Voltamogramas cíclicos para os filmes compostos por 10 bicamadas, depositadas em substratos de ITO. (a) ITO puro, (b) PANi/PVS, (c) PEI/MMT- Na^+ e (d) PANi/MMT- Na^+ na presença de solução aquosa Cu^{2+} 6 ppm e solução eletrolítica de HCl 0,1 M. Eletrodo de referência (ECS).

Para comparação dos filmes fabricados, o voltamograma na Figura 43 (a) refere-se ao ITO puro na presença de solução aquosa de Cu^{2+} 6 ppm, no qual verifica-se a presença de um pico de oxidação em aproximadamente -0,04 V, que corresponde ao potencial padrão deste metal. Para o ITO na presença da solução eletrolítica de HCl 0,1 M não foi observado nenhum pico de redox.

Para o filme PANi/PVS analisado na solução de Cu^{2+} verifica-se na Figura 43 (b) o pico de oxidação em aproximadamente -0,04V para o Cu^{2+} , e uma intensidade de corrente de 19,0 μA . Nos voltamogramas do filme de PANi/PVS, os pares de redox em 0,1 – 0,5 V (oxidação) e 0,04 – 0,4 V (redução) correspondem à transição

leucoesmeraldina da PANi (amarelo transparente, isolante) para o sal de esmeraldina da PANi (verde condutora)⁶⁸.

Nos voltamogramas da Figura 43 (c) observa-se apenas uma diferença na intensidade de corrente para o filme na presença do metal, havendo indício de detecção para o Cu^{2+} , que pode ser observada no voltamograma através de um ombro na faixa de potencial de -0,2 V à -0,04 V. Verifica-se também a presença de picos redox da argila MMT- Na^+ , entretanto, não foi possível encontrar na literatura ao que se refere esses picos redox da argila.

Entretanto, observa-se nos voltamogramas para o filme PANi/MMT- Na^+ na Figura 43 (d) a presença do pico de oxidação para o Cu^{2+} em um potencial de -0,04 V com uma intensidade de corrente de 36,4 μA . Para o filme na presença da solução de HCl 0,1 M não foi observado pico redox para o Cu^{2+} , apenas os picos característicos da PANi em 0,1 – 0,5 V e 0,04 – 0,4 V. Portanto, a intensidade de corrente é maior para o filme de nanocompósito de PANi/MMT- Na^+ , apresentando uma maior sensibilidade na presença deste metal. Ressalta-se que a concentração de Cu^{2+} em solução é relativamente baixa (6 ppm), e que os picos redox da argila observados na Figura 43 (c) em solução eletrolítica se sobrepõem aos picos de redox da PANi. Por este motivo, os voltamogramas do nanocompósito não mostram os picos da argila.

Os diferentes filmes de PANi e argila MMT- Na^+ testados em solução de Pb^{2+} em uma concentração de 6 ppm, os voltamogramas foram varridos em um intervalo de potencial de -0,8 à 0,6 V, entretanto, optou-se em deixar os voltamogramas em um intervalo de -0,4 à 0,6 V para uma melhor comparação dos filmes em relação à intensidade de corrente.

A partir dos voltamogramas na Figura 44 verifica-se que não foi possível identificar picos característicos do metal em um potencial de -0,4 V, que corresponde ao potencial padrão para o Pb^{2+} , entretanto, observa-se uma diferença na intensidade de corrente para os filmes de PANi e argila MMT- Na^+ na presença deste metal.

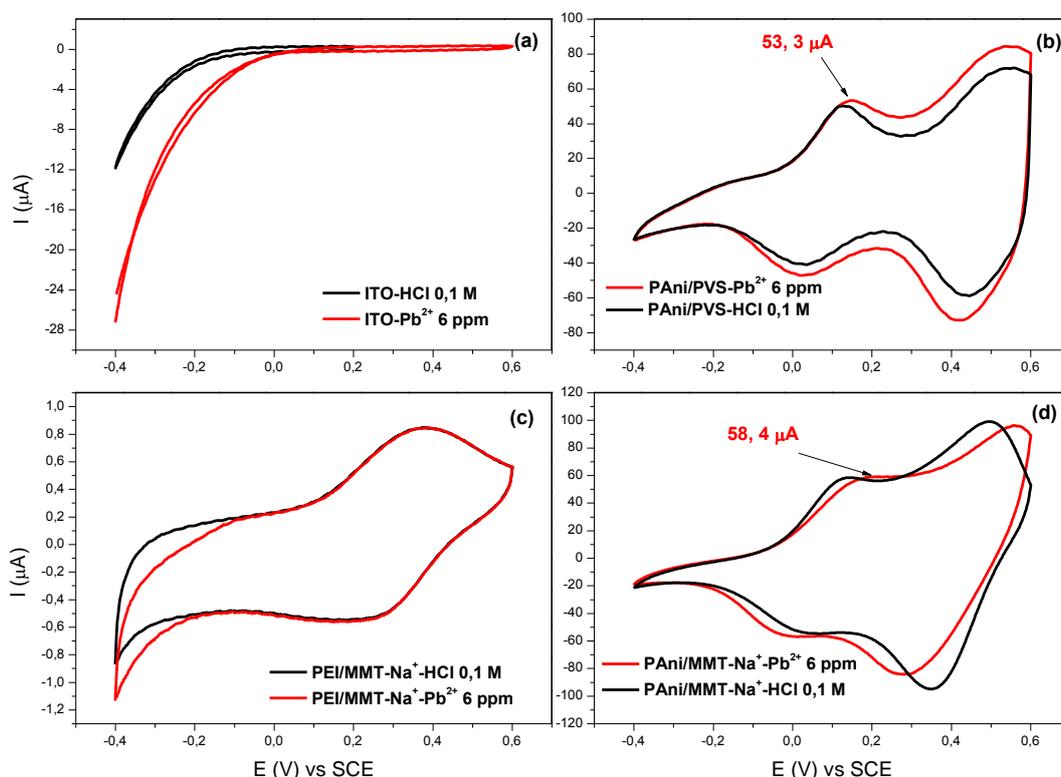


Figura 44. Voltamogramas cíclicos para os filmes compostos de 10 bicamadas, depositadas em substratos de ITO. (a) ITO puro, (b) PANi/PVS, (c) PEI/MMT- Na^+ e (d) PANi/MMT- Na^+ na presença de solução aquosa de Pb^{2+} 6 ppm e solução eletrolítica de HCl 0,1 M. Eletrodo de referência (ECS).⁷

Para comparação dos filmes fabricados, o voltamograma na Figura 44 (a) refere-se ao ITO puro na presença de solução aquosa de Pb^{2+} com uma concentração de 6 ppm, havendo apenas uma pequena modificação no voltamograma na solução de Pb^{2+} .

Para o filme PANi/PVS analisado na solução de Pb^{2+} observa-se na Figura 44 (b) apenas uma variação de corrente, indicada em 53,3 μA para os picos redox da PANi vistos em um potencial de 0,1 – 0,5 V e 0,04 – 0,4 V, na qual cada pico refere-se à transição do estado leucoesmeraldina da PANi (amarelo transparente, isolante) para o sal de esmeraldina da PANi (verde condutora)⁶⁸. Para os voltamogramas na Figura 44 (c) verifica-se que quase não há alteração na intensidade de corrente para

o filme PEI/MMT- Na^+ na solução aquosa de Pb^{2+} , sendo observados apenas os picos redox da argila. Nos voltamogramas da Figura 44 (d), para o filme PAni/MMT- Na^+ , não foi observado nenhum pico redox devido à presença do Pb^{2+} , entretanto, há uma pequena variação de corrente para os picos redox da PAni vistos nos voltamogramas.

Os diferentes filmes de PAni e argila MMT- Na^+ testados na presença de Cd^{2+} , na concentração de 6 ppm e na solução eletrolítica de HCl 0,1 M, foram analisados no intervalo de potencial de -0,8 à 0,6 V. Entretanto, optou-se em deixar os voltamogramas em um intervalo de -0,4 à 0,6 para uma melhor visualização da variação de intensidade de corrente entre os filmes ultrafinos.

A partir dos voltamogramas na Figura 45 verifica-se para o Cd^{2+} o mesmo comportamento analisado anteriormente para o Pb^{2+} . Em outras palavras, não foi possível identificar picos característicos do Cd^{2+} em um potencial de -0,7 V, que corresponde ao potencial padrão para este metal. Entretanto, observa-se que há uma variação na intensidade de corrente para os filmes de PAni e argila MMT- Na^+ na presença do Cd^{2+} . Para comparação dos filmes fabricados o voltamograma na Figura 45 (a) refere-se ao ITO puro na presença de Cd^{2+} , havendo novamente pequena modificação no voltamograma do eletrodo na presença da solução de Cd^{2+} .

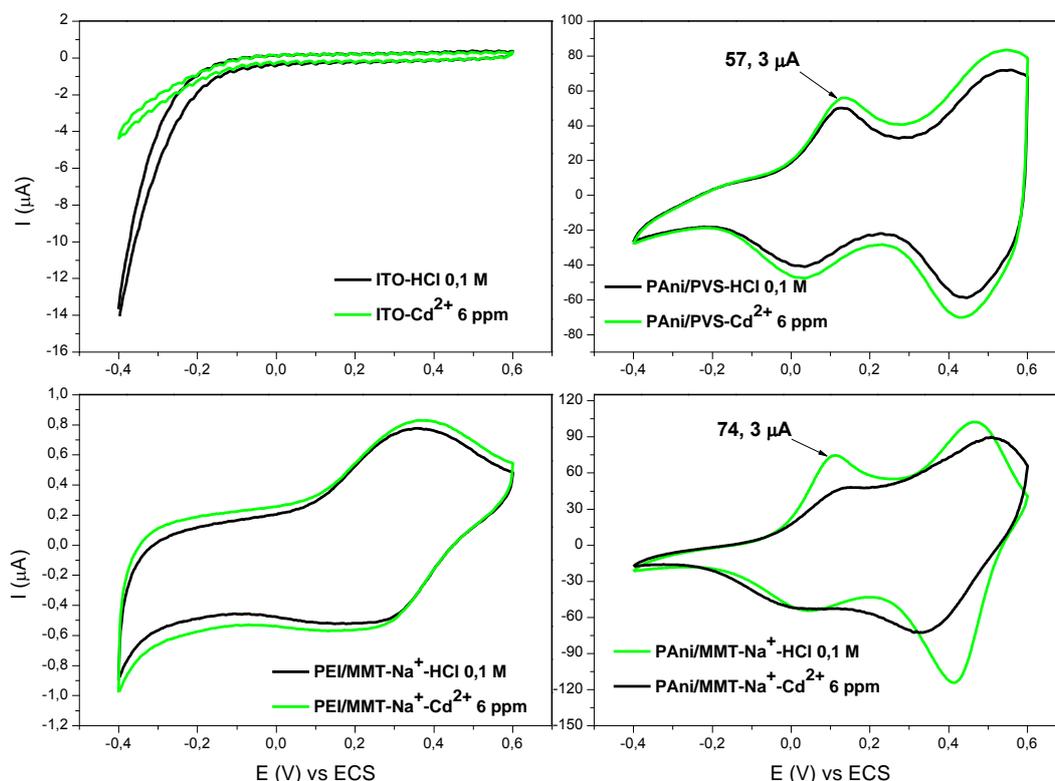


Figura 45. Voltamogramas cíclicos para os filmes compostos de 10 bicamadas, depositadas em substratos de ITO. (a) ITO puro, (b) PAni/PVS, (c) PEI/MMT- Na^+ e (d) PAni/MMT- Na^+ de PAni e MMT- Na^+ na presença de solução aquosa de Cd^{2+} 6 ppm e solução eletrolítica de HCl 0,1 M. Eletrodo de referência (ECS).

O filme PAni/PVS analisado na presença da solução aquosa de Cd^{2+} nos voltamogramas na Figura 45 (b) indica apenas uma variação na intensidade de corrente identificada através dos picos redox da PAni, vistos em um potencial de 0,1 – 0,5 V e 0,04 – 0,4 V, com um máximo de 57,3 μA . Na Figura 44 (c) verifica-se que quase não há mudança na intensidade de corrente para o filme PEI/MMT- Na^+ em solução de Cd^{2+} . Entretanto, observa-se na Figura 45 (d) um aumento na intensidade de corrente para os picos redox da PAni com um máximo de 74,3 μA , que possivelmente foi influenciado pela presença de argila. Portanto, os voltamogramas para os filmes de PAni e argila MMT- Na^+ , e para o filme de nanocompósito de PAni/MMT- Na^+ , não foi possível obter a detecção do metal de

Cd^{2+} , verifica-se nos voltamogramas apenas uma variação de corrente indicada pelos picos redox da PANi.

As medidas para os filmes de PANi e argila MMT- Na^+ avaliados por VC para obter a detecção dos metais pesados de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} foram iniciadas com soluções de concentração de 150 ppm, com intuito de obter a detecção para os metais em uma menor concentração possível. Verificou-se através dos voltamogramas apresentados anteriormente, que a menor concentração encontrada que permitiram visualizar a detecção para o metal de Cu^{2+} e a variação de corrente nos voltamogramas para o Pb^{2+} e Cd^{2+} foi de 6 ppm, para ambas soluções.

Observa-se nos voltamogramas apresentados nas Figuras 43 – 45 a modificação do ITO puro na presença dos metais, porém vale ressaltar que o ITO não é seletivo, portanto, a necessidade da modificação do eletrodo para uma melhor seletividade na aquisição dos resultados. Ressaltando que as medidas realizadas são reprodutíveis e os filmes de PANi e argila e MMT- Na^+ podem ser reutilizados mais de uma vez para obter as medidas anteriores com uma pequena diferença na intensidade de corrente em relação à primeira medida.

3.1.7. Avaliação dos Filmes LbL como Unidades Sensoriais por Voltametria Anódica de Redissolução por Onda-Quadrada

Filmes de PANi/MMT- Na^+ foram depositados em substrato de ITO compostos por 10 bicamadas foram avaliados na presença de metais pesados por medidas de voltametria de redissolução por onda quadrada (SWAS). O método SWAS foi utilizado a fim de obter respostas para o sensor que não foram possíveis a partir do método de VC realizado anteriormente. Inicialmente, as amostras de metais pesados foram caracterizadas individualmente pelo método de SWAS. Para isso, foram utilizadas soluções estoque dos respectivos metais em uma faixa de concentração de 50 ppm à 5 ppm, sendo esta última concentração de 5 ppm a menor encontrada para a detecção dos metais pesados, para tal análise foram adicionadas alíquotas de 10,0 μL a cada medida.

Para o sistema de análise tem-se uma célula eletroquímica com 5,0 mL de solução eletrolítica HCl 0,1 M. Posteriormente, foi adicionado a solução de metal na

faixa de 10 – 60 μL , e para aquisição dos dados o sistema foi mantido sob agitação durante 300 s de acumulação do metal sob a superfície do eletrodo de trabalho em estudo, com um potencial de deposição de -1 V, em uma frequência de 15 Hz e uma amplitude de 50 mV. Para todas as amostras varreu-se um intervalo de potencial de -1,0 à 0,2 V.

Inicialmente testa-se o eletrodo modificado com filme nanoestruturado de PAni/MMT- Na^+ em solução de HCl 0,1 M como pode ser observado na Figura 46, posteriormente o filme nanoestruturado foi testado com a adição de alíquotas de solução de Cu^{2+} com uma concentração de 5 ppm, os voltamogramas para detecção deste metal a cada alíquota adicionada estão ilustrados na Figura 47.

A partir da Figura 46 observa-se no voltamograma a presença de um pico em aproximadamente -0,6 V que corresponde possivelmente ao pico redox da PAni, esse teste feito para o filme de PAni/MMT- Na^+ em solução eletrolítica de HCl 0,1 M é essencial para compará-lo ao filme nanoestruturado na presença dos metais pesados, uma vez que só foi observado apenas um pico de oxidação na presença da solução eletrolítica, para qualquer outro pico de oxidação observado na presença dos metais a ser analisado é facilmente identificado ao compará-lo com este voltamograma.

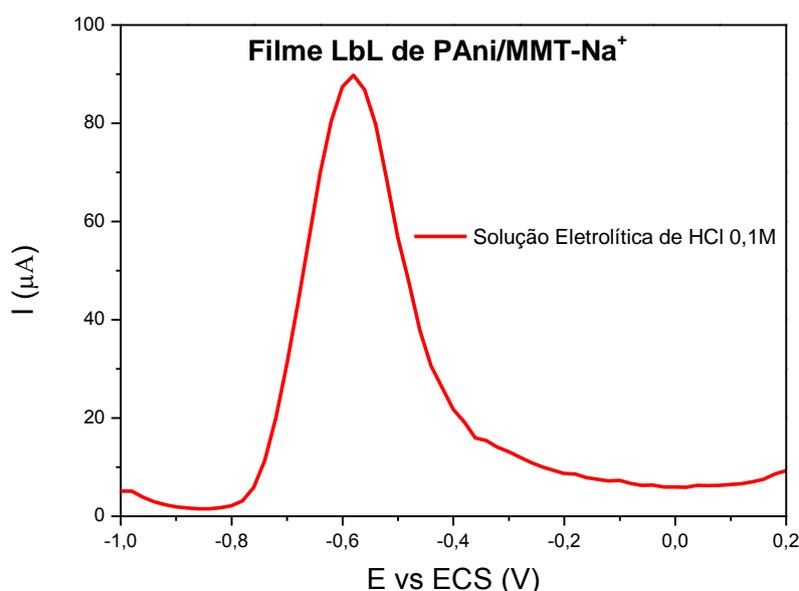


Figura 46. Voltamograma de SWAS obtido com o filme nanoestruturado de PAni/MMT- Na^+ na solução eletrolítica de HCl 0,1 M, composto por 10 bicamadas depositadas em substrato de ITO.

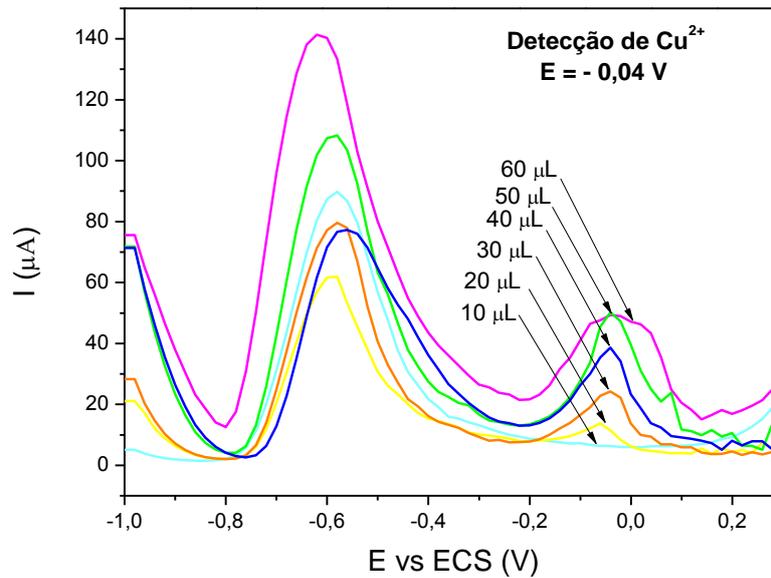


Figura 47. Voltamogramas de SWAS obtido com sensor composto por filme LbL de PANi/MMT- Na^+ 10 bicamadas depositado em substrato de ITO, para determinação de Cu^{2+} . Análise feita em potencial de deposição de -1 V, tempo de acumulação de 300 s, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz.

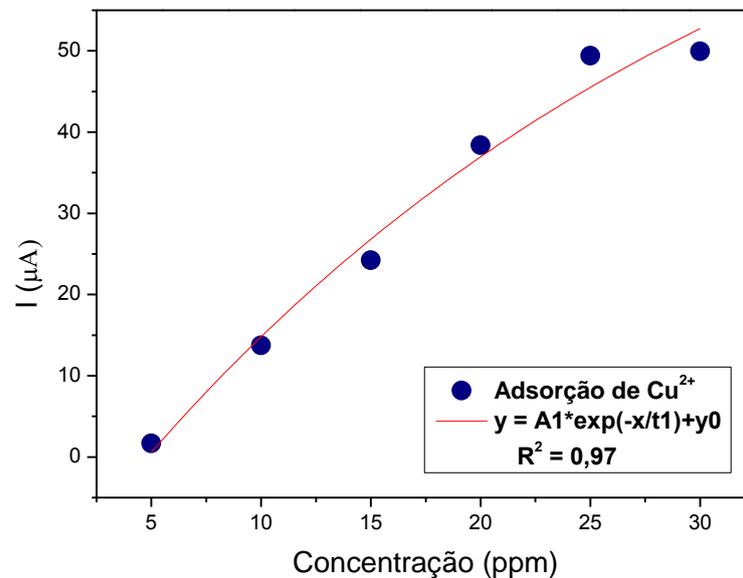


Figura 48. Gráfico de adsorção do metal de Cu^{2+} para a resposta de intensidade de corrente do filme nanoestruturado de PANi/MMT- Na^+ em função da concentração em ppm.

Observa-se na Figura 47 para o Cu^{2+} um potencial próximo à $-0,04\text{V}$, que corresponde exatamente ao potencial padrão do cobre. Verifica-se um aumento na intensidade de corrente à medida que são adicionadas alíquotas da solução de Cu^{2+} , observado através dos picos de oxidação correspondentes ao Cu^{2+} no voltamograma. O aumento na intensidade de corrente pode ser acompanhado através do gráfico ilustrado na Figura 48, no qual nota-se que quanto maior a concentração de Cu^{2+} na amostra analisada, maior a intensidade de corrente, ou seja, a cada medida uma maior quantidade de metal é adsorvida na superfície do eletrodo, portanto, maior será a intensidade de corrente medida. À medida que o metal é adsorvido pode ocorrer saturação do eletrodo, como observado no gráfico da Figura 48 através da exponencial dada pelo coeficiente de correlação equivalente a 0,97.

Para detecção de Cd^{2+} o eletrodo modificado com filme nanoestruturado de PAni/MMT- Na^+ foi submetido em solução de Cd^{2+} de concentração de 5 ppm, os voltamogramas para detecção deste metal está demonstrada na Figura 49.

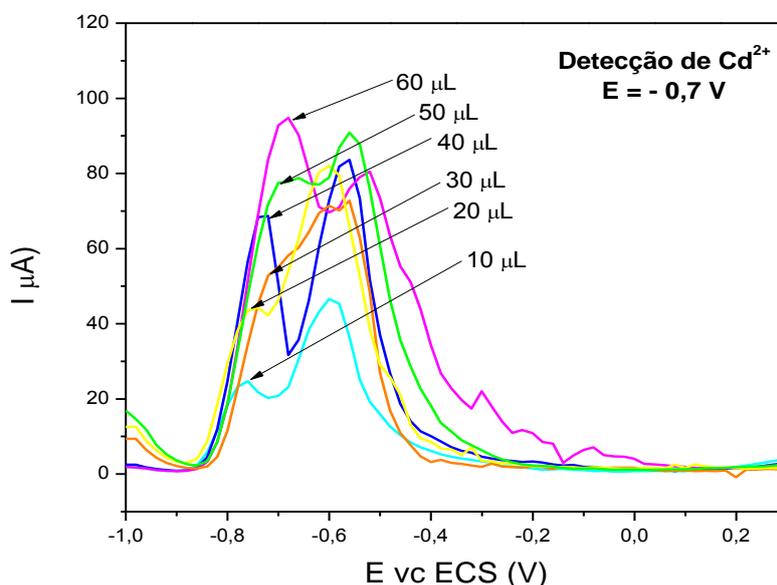


Figura 49. Voltamogramas de SWAS obtido com sensor composto por filme LbL de PAni/MMT- Na^+ 10 bicamadas depositado em substrato de ITO, para determinação de Cd^{2+} . Análise feita em um potencial de deposição de -1 V e um tempo de acumulação de 300 s, amplitude de 50 mV e frequência de 15 Hz.

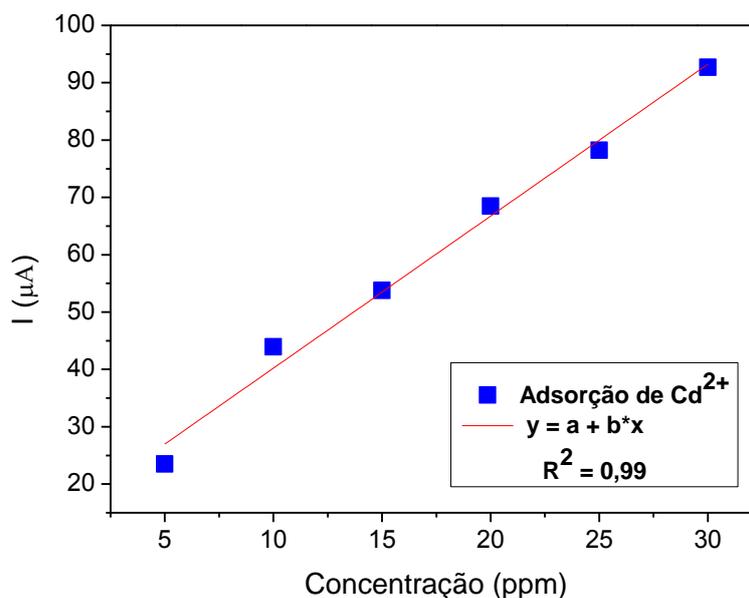


Figura 50. Gráfico de adsorção do metal de Cd^{2+} para a resposta de intensidade de corrente do filme nanoestruturado de PAni/MMT- Na^+ em função da concentração em ppm.

Verifica-se a detecção do cádmio em um potencial próximo à $-0,7$ V, que corresponde ao potencial padrão do Cd^{2+} , havendo aumento nos picos de oxidação correspondentes ao metal no voltamograma à medida que foi adicionada solução de cádmio. O aumento na intensidade de corrente pode ser acompanhado através do gráfico na Figura 50, ou seja, a cada medida uma maior quantidade de metal é adsorvida na superfície do eletrodo, portanto, maior será a intensidade de corrente medida, como observado através do coeficiente de correlação dado pela reta equivalente à 0,99. Para esta medida não houve saturação na superfície do eletrodo de trabalho, como observado anteriormente para o metal de Cu^{2+} até a concentração de 30 ppm, entretanto, a intensidade de corrente na detecção de Cd^{2+} é muito maior em relação ao Cu^{2+} .

Para detecção de Pb^{2+} o eletrodo modificado com filme nanoestruturado de PAni/MMT- Na^+ foi submetido a solução de Pb^{2+} com concentração de 5 ppm. Os voltamogramas para detecção deste metal estão ilustrados na Figura 51.

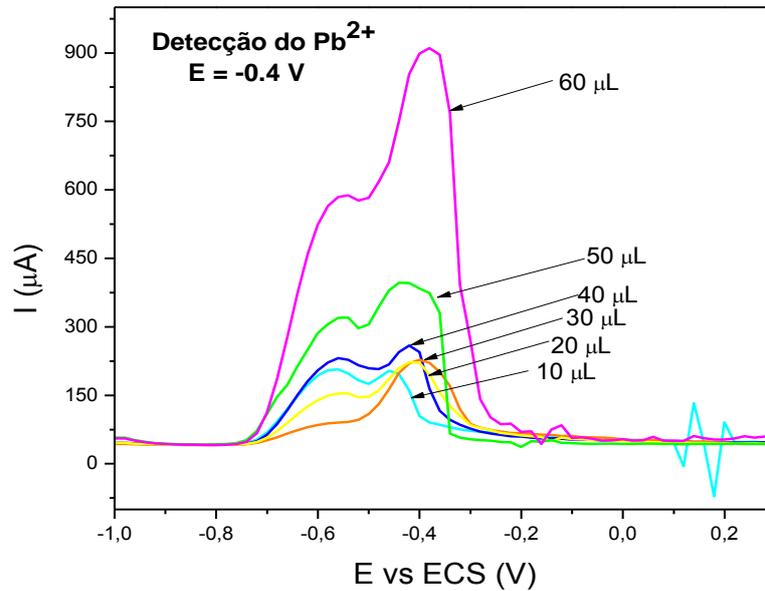


Figura 51. Voltamogramas de SWAS obtido com sensor composto por filme LbL de PANi/MMT- Na^+ 10 bicamadas depositado em substrato de ITO, para determinação de Pb^{2+} . Análise feita em um potencial de deposição de -1 V e um tempo de acumulação de 300 s, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz.

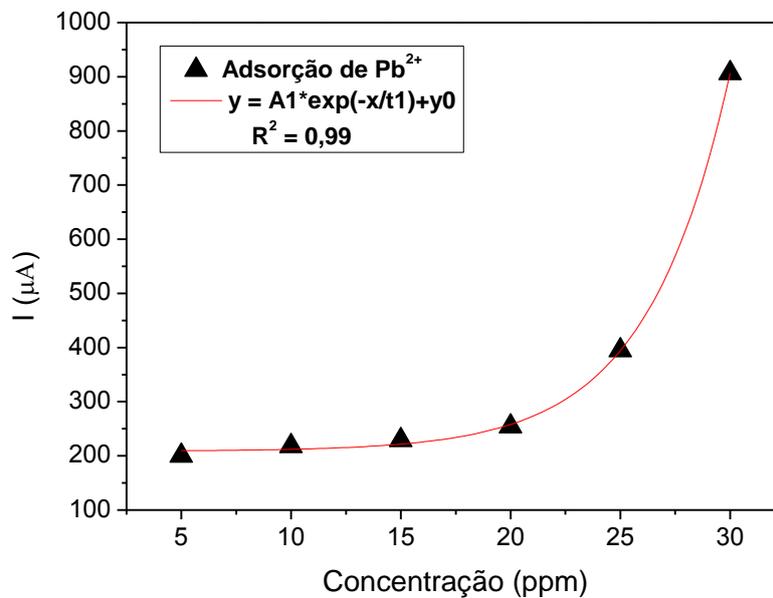


Figura 52. Gráfico de adsorção do metal de Pb^{2+} para a resposta de intensidade de corrente do filme nanoestruturado de PANi/MMT- Na^+ em função da concentração em ppm.

Verifica-se a detecção do chumbo em um potencial próximo à $-0,4V$, correspondendo exatamente ao potencial padrão esperado para o Pb^{2+} . À medida que foram adicionadas alíquotas de solução de Pb^{2+} verifica-se na análise SAWS um aumento na intensidade de corrente, observado através dos picos de oxidação correspondente ao Pb^{2+} nos voltamogramas da Figura 51. O aumento na intensidade de corrente pode ser acompanhado através do gráfico na Figura 52, ou seja, quanto maior a concentração de Pb^{2+} maior a intensidade de corrente medida. Novamente, a cada medida uma maior quantidade de metal é adsorvida na superfície do eletrodo, aumentando a intensidade de corrente, observa-se ainda na Figura 51 que a adsorção dos metais apresenta um aumento na intensidade de corrente relacionada a uma exponencial inversa, na qual obteve um coeficiente de correlação equivalente à 0,99 para os pontos. Nota-se que gráfico ilustrado na Figura 51 que não ocorre saturação do metal adsorvido na superfície do eletrodo até a concentração de 30 ppm, entretanto, para o último volume adicionado houve um aumento na intensidade de corrente muito maior em relação às outras adições, provavelmente devido à uma adsorção maior do metal de Pb^{2+} na superfície de eletrodo, explicaria a maior sensibilidade do sensor para o chumbo quando comparado ao cobre e cádmio.

A comparação da sensibilidade para o eletrodo modificado com filme LbL de PAni/MMT- Na^+ pode ser visualizado na Figura 52.

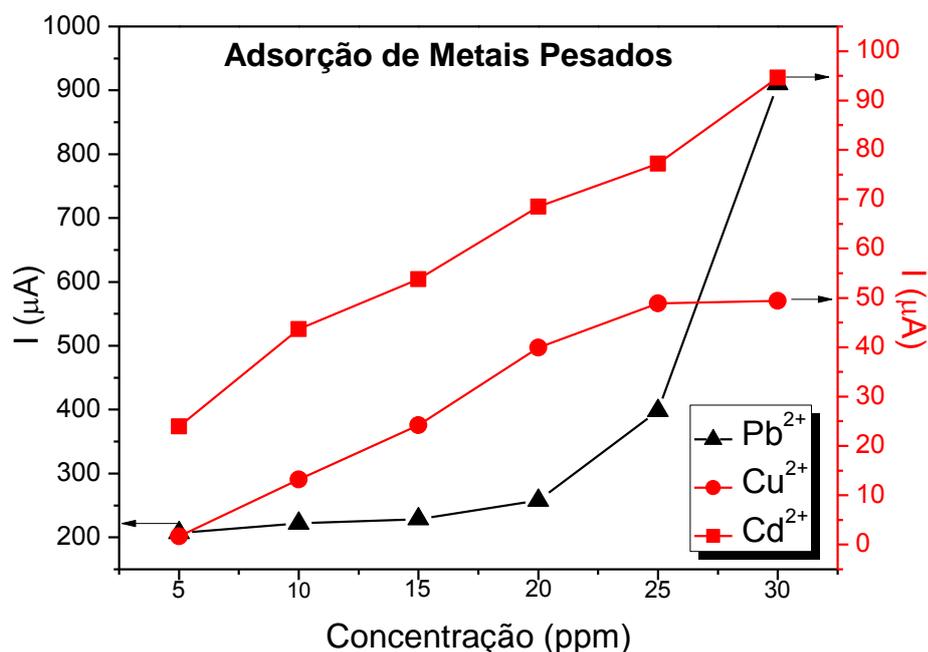


Figura 53. Comparação da sensibilidade do filme entre os metais pesados analisados e da adsorção dos metais na superfície do eletrodo modificado (PAni/MMT-Na⁺).

Através da Figura 53 observa-se que o eletrodo de PAni/MMT-Na⁺ analisado em solução de Cu²⁺ apresenta resposta para intensidade de corrente no intervalo de 0,9 µA até 49,8 µA para o volume total de amostra adicionada no sistema de análise. Para a última adição ocorre saturação de adsorção do metal sob a superfície do filme.

Para o Cd²⁺ nota-se uma sensibilidade melhor quando comparado ao Cu²⁺, observando uma resposta em intensidade de corrente no intervalo de 22,9 µA à 92,6 µA para a concentração total de amostra no sistema analisado. Além disso, verifica-se também que a adsorção do metal Cd²⁺ é maior que para o Cu²⁺, visto que a resposta para o sensor em relação à intensidade de corrente foi maior para este metal. Para o Pb²⁺ verifica-se que tanto a adsorção de metal sob a superfície do filme, quanto à resposta do sensor em relação à intensidade de corrente medida, foram muito maiores que aquelas observadas para Cu²⁺ e Cd²⁺, visto que a resposta para o sensor inicia-se em uma intensidade de corrente de 199,6 µA à 903,9 µA para última adição de amostra no sistema em análise. Através da Tabela 3 é possível

verificar uma melhor comparação para a resposta do eletrodo modificado na presença dos metais pesados.

Tabela 3. Comparação da resposta do sensor eletroquímico através da intensidade de corrente para adsorção dos metais de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} .

Metals	Intensidade de Corrente (μA)						
	Concentração	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm	30 ppm
Cobre		0,9	13,2	24,1	38,2	49,2	49,8
Cádmio		22,9	44,1	53,9	68,9	78,2	92,6
Chumbo		199,6	220,6	226,4	253,2	390,5	903,9

Nota-se que para os voltamogramas apresentados anteriormente tem-se um pico em aproximadamente -0,6 V, não há trabalhos na literatura que confirmem que este pico possa ser de um dos materiais que compõem o filme, portanto não é possível justificar a presença deste pico e porque é observado um aumento na intensidade de corrente quando uma maior quantidade de metal está presente na amostra.

A partir das respostas dos voltamogramas SWAS observadas nas Figuras 46 – 48 pode-se afirmar que a resposta para o eletrodo modificado em relação à intensidade de corrente é proporcional a quantidade de metal adsorvido sob a superfície do eletrodo, sendo melhor acompanhada através da Figura 49. Além da caracterização individual para cada metal, o método de SWAS permitiu a caracterização simultânea dos metais, a partir de uma solução contendo Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} em uma concentração de 5 ppm. Para cada medida realizada foi adicionado de 100 a 300 μL da solução de $Cu^{2+}/Pb^{2+}/Cd^{2+}$ ao voltamogramas para o eletrodo modificado, como ilustrado na Figura 50.

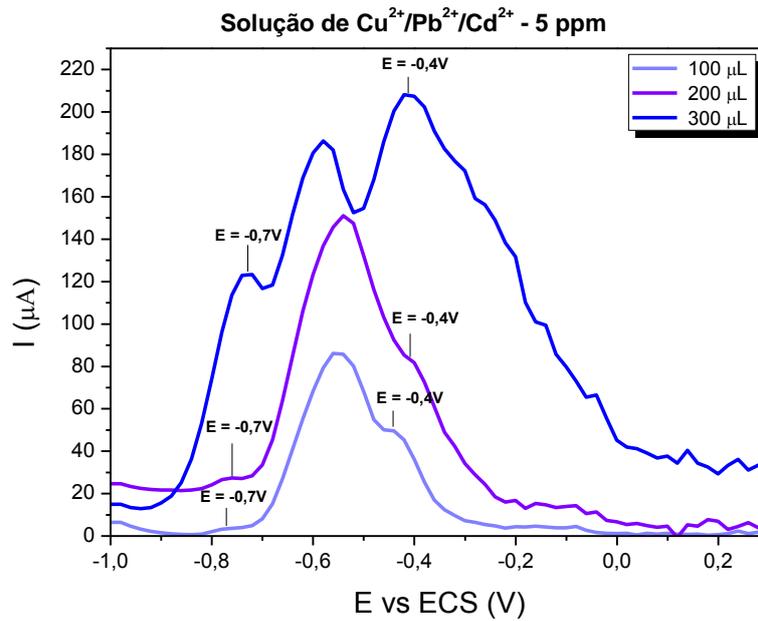


Figura 54. Voltamogramas de SWAS obtido com sensor composto por filme LbL de PANi/MMT- Na^+ 10 bicamadas depositado em substrato de ITO, para determinação de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} . Análise feita em um potencial de deposição de -1V e um tempo de acumulação de 300 s, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz. O gráfico menor ao lado esquerdo corresponde a resposta da intensidade da corrente em função da adição de solução de metal.

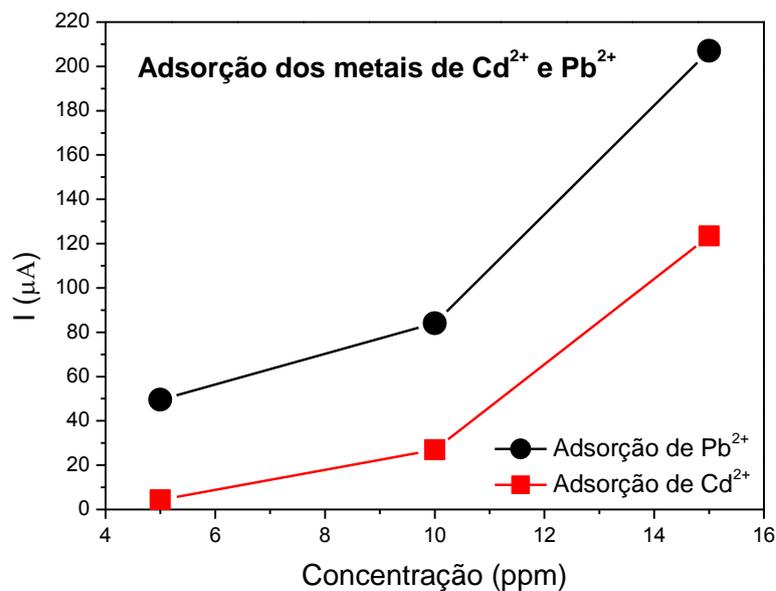


Figura 55. O gráfico corresponde à resposta da intensidade da corrente em função da concentração em ppm dos metais.

Observa-se nos voltamogramas da Figura 54 a identificação de picos de oxidação em potenciais de -0,7 V e -0,4 V, que correspondem aos metais Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. Entretanto, o Cu^{2+} não foi identificado nesta detecção simultânea, mesmo em concentrações maiores (até 200 ppm). Na Figura 55 verifica-se que a cada volume da solução composta pelos metais pesados há um aumento na intensidade de corrente, ou seja, o aumento da intensidade de corrente é proporcional a quantidade de metal adsorvida na superfície do eletrodo. Nota-se que as análises simultâneas dos metais realizadas para os filmes PAni/PVS e PEI/MMT- Na^+ foram prejudicadas durante as medidas, não sendo possível caracterizar os filmes por SWAS. Possivelmente isso ocorreu devido a alguns ajustes nos parâmetros envolvidos no sistema. Porém, tais caracterizações serão posteriormente realizadas para o desenvolvimento do artigo oriundo desta dissertação.

CAPÍTULO 4

4.1. Considerações Finais

Os resultados apresentados no capítulo 3 indicam que foi possível fabricar um nanocompósito intercalado de PANi nos espaços interlamelares da argila MMT através da técnica LbL e a partir destes filmes nanoestruturados aplicá-los como unidades sensoriais para controle ambiental na detecção de metais pesados. Medidas UV-vis confirmam a estruturação desses materiais em escala nanométrica, além de verificar uma boa interação entre os materiais quando imobilizados nesses filmes ultrafinos. Outra observação importante nessas caracterizações foi a presença da banda característica da PANi próxima à 800 nm, indicando que ela continua dopada, ou seja, condutora mesmo na presença da argila MMT. Através dessas medidas foi possível verificar que a arquitetura para o filme PANi/MMT- Na^+ foi mais viável do que a arquitetura MMT- Na^+ /PANi, pois há perda de filme muito maior para esta última arquitetura, que ocorre devido à características intrínsecas do material com a superfície da qual foi depositado. O tratamento de limpeza para o substrato (quartzo) permite que a superfície seja carregada negativamente e, desta forma, a argila que possui um excesso de carga negativa acaba não adsorvendo tão bem na superfície do eletrodo. A determinação da arquitetura do filme nesta etapa foi essencial para as caracterizações finais do filme aplicados como um sensor eletroquímico.

Embora tenha aparecido uma possível banda característica da argila nas medidas de UV-vis, medidas de FTIR confirmaram a presença de ambos materiais nos filmes LbL, sendo possível identificar as bandas características de cada um para a arquitetura PANi/MMT- Na^+ . Adicionalmente, verificamos por espectroscopia Raman para o filme de PANi/MMT- Na^+ que as bandas predominantes nos espectros são características da PANi, e que não são influenciadas pela presença da argila na construção do filme automontado, ou seja, não ocorre nenhum deslocamento nas bandas, e apenas variação de intensidade relativa, quando comparado ao filme de PANi/PVS. Sendo assim, foi possível definir que o tipo de interação que ocorre entre os materiais é apenas por atração eletrostática. Outra observação feita que

corroborar os espectros UV-vis é a permanência da condutividade da PANi, identificada pela banda polarônica em 1335 cm^{-1} , não sendo influenciada mesmo na presença da argila. As medidas Raman permitiram ainda imagens microscópicas da superfície do filme, e através destas foi observado que em algumas regiões havia formação de agregados.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram feitas para verificar o aspecto morfológico das superfícies dos filmes. Para o filme PANi/PVS revelam que há uma uniformidade do material depositado, enquanto que para o filme PEI/MMT- Na^+ é observado regiões de agregados, também observadas no filme PANi/MMT- Na^+ , que apresenta o mesmo aspecto morfológico de superfície. As imagens de MEV foram realizadas também com intuito de verificar a ocorrência da delaminação da argila e a possível intercalação de PANi nos espaços lamelares desta, porém, diante das imagens foi impossível fazer tal identificação, sendo necessário submeter os filmes a uma caracterização mais específica realizada por espectroscopia de raio-X.

Os difratogramas de raios-X para os filmes de PANi/PVS e PEI/MMT- Na^+ apresentaram os picos característicos dos materiais encontrados na literatura. Para o filme PANi/MMT- Na^+ observou-se que houve um deslocamento nas bandas características da argila, ocorrendo possivelmente a intercalação do polímero nos espaços interlamelares da argila, porém, há a possibilidade de parte deste polímero estar envolvendo a argila, formando um nanocompósito.

Finalmente, os filmes foram testados como unidades sensoriais na presença de metais pesados de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} . Os filmes LbL de PANi/MMT- Na^+ mostraram-se bastante propícios na aplicação como sensores ambientais, apresentando uma boa sensibilidade aos metais pesados em baixa concentração molar. O voltamograma cíclico para o Cu^{2+} apresentou pico oxidação característico padrão deste metal em aproximadamente $-0,04$, não sendo possível detectarmos picos correspondentes para o Pb^{2+} e o Cd^{2+} . Notou-se um aumento na intensidade de corrente indicando que o sensor apresenta sensibilidade mesmo na ausência de algum pico que caracterizasse os metais.

Na tentativa de melhorar a resposta do sensor optou-se em utilizar outro método para detecção dos metais pesados, nos quais os filmes LbL de PANi/MMT- Na^+ foram avaliados por SWAS. Através deste método foi possível identificar individualmente cada um dos metais pesados em baixas concentrações, de acordo

com os respectivos potenciais padrões. Além disso, verifica-se que a intensidade de corrente para a resposta do sensor é proporcional a quantidade de metal adsorvido na superfície do eletrodo. O método de SWAS permitiu ainda a detecção simultânea para dois metais envolvidos na análise, sendo caracterizados os metais pesados Cd^{2+} e Pb^{2+} .

De uma maneira geral, o desenvolvimento do sensor eletroquímico obtido através da fabricação de filmes nanoestruturados compostos por PANi e argila MMT- Na^+ mostraram-se bastante sensíveis na presença de metais em baixas concentrações molares. O método de voltametria de redissolução anódica por onda quadrada mostrou-se bastante propício para detecção dos metais individualmente, além de mostrar-se um método bastante seletivo na identificação simultânea para os metais de Cd^{2+} e Pb^{2+} , apesar de não ter sido possível a identificação do Cu^{2+} .

4.2. Conclusões

Através das caracterizações espectroscópicas foi possível verificar a presença de ambos os materiais na fabricação dos filmes de PANi e argila MMT- Na^+ , além de confirmar o tipo de interação envolvida entre os materiais quando imobilizados na forma de filme nanoestruturados, no qual consiste em interações eletrostáticas.

A partir das imagens de MEV observou-se o aspecto morfológico da superfície do filme, além de observar a esfoliação da argila, e através da espectroscopia de DRX foi possível verificar através dos picos característicos de cada material a intercalação parcial do polímero nos espaços interlamelares da argila.

A avaliação dos filmes como unidades sensoriais feitas através dos métodos de VC e SWAS foi possível identificar a presença dos contaminantes de metais pesados de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , sendo que o método de SWAS apresentou melhores resultados quanto à sensibilidade dos filmes nanoestruturados na presença dos metais pesados.

Portanto, os filmes nanoestruturados de PANi/MMT- Na^+ fabricados através da técnica LbL permitem que sejam obtidos nanocompósitos de polímero parcialmente intercalado nos espaços interlamelares da argila, e a partir destes sejam aplicados como sensores eletroquímicos no controle ambiental, no qual apresentaram uma boa sensibilidade à metais pesados.

4.3. Perspectivas Futuras

- Caracterização dos filmes LbL de PANi e MMT por medidas de impedância para compará-las com as medidas eletroquímicas de VC e SWAS.
- Fabricação e caracterização de filmes Langmuir-Blodgett compostos por PANi e argila MMT, com o intuito de verificar se os mesmos podem melhorar a resposta do sensor eletroquímico.
- Incluir nanopartículas de ouro (AuNPs) nas estruturas dos filmes LbL e LB de PANi e argila MMT, para verificar a influência das nanopartículas de ouro nas arquiteturas dos filmes.
- Verificar como a combinação do nanocompósito de PANi-argila-AuNPs, poderão contribuir para melhorar a resposta do sensor eletroquímico na presença de contaminantes ambiental.
- Complementar as caracterizações com microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de raio-X de baixo ângulo (SAXS).

Inicialmente, estava proposto no projeto de mestrado a fabricação de nanocompósito de polímero-argila através da técnica de LB para compará-los aos filmes LbL do nanocompósito e verificar qual das técnicas proporcionaria uma melhor resposta para o sensor eletroquímico na presença de metais

pesados, porém, devido à problemas de percurso não foi possível fabricar os filmes de LB neste trabalho. Desta forma, iremos dar continuidade no trabalho de doutorado inovando com novos materiais para fabricação de nanocompósito, a fim de melhorar as respostas para o sensor eletroquímico a ser desenvolvido.

4.4. Trabalhos Resultantes desta Dissertação

No decorrer dos dois anos de Mestrado os seguintes trabalhos na forma de pôster foram apresentados em congressos:

- i) *“Fabrication and Characterization of Multilayers using Cationic Polyelectrolytes and Anionic Clay for Sensor Application”*, autores – Anerise de Barros, Mariselma Ferreira e Marystela Ferreira. Apresentado em, IX Encontro SBPMat na cidade de Ouro Preto – MG, de 24 à 28 de outubro de 2010.
- ii) *“Thin Films of Polyaniline and Montmorillonite Clay for Environmental Sensor Application for Detection of Heavy Metals”*, autores – Anerise de Barros, Mariselma Ferreira e Marystela Ferreira. Apresentado em, 1º Workshop em Ciência e Tecnologia de Superfícies e Filmes Finos na cidade de Sorocaba – SP, de 18 à 22 de outubro de 2010.
- iii) *“Nanoclay and Polyaniline Layer-by-Layer Films: Sensors Applications”*, autores – Anerise de Barros, Mariselma Ferreira, Carlos José Leopoldo Constantino e Marystela Ferreira. Apresentado em, Workshop Materiales de Interes Tecnológico, na cidade de Presidente Prudente – SP, de 9 à 10 de setembro de 2010.
- iv) *“Montmorillonite Clay and Conducting Polymer Layer-by-Layer Films for Sensor Application”*, autores – Anerise de Barros, Mariselma Ferreira e Marystela Ferreira. Apresentado em, I Workshop da Rede de Nanobiotecnologia em Filme Finos, na cidade de Atibaia – SP, de 29 à 30 de março de 2010.

Artigo oriundo desta dissertação:

- i) *“Fabrication and Characterization of Multilayers from the Layer-by-Layer Technique using Polyaniline as a Cationic Polyelectrolytes and Anionic Clay for Sensor Application”*, autores – Anerise de Barros, Mariselma Ferreira, Carlos José Leopoldo Constantino e Marystela Ferreira. **Artigo em preparação.**

REFERÊNCIAS

-
- ¹ ARIGA, K.; NAKANISH, T.; MICHINOBU, T. Immobilization of biomaterials to nano-assembled films (self-assembled monolayers, Langmuir-Blodgett films, and Layer-by-Layer assemblies) and their related functions. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 8, p. 2278-2301, 2006.
- ² RUSLING, J. F.; HVAŠTKOVŠ, E. G.; HULL, D. O.; SCHENKAMAN, J.B. Biochemical applications of ultrathin films of enzymes, polyions and DNA. **Chemical Communications**, v.14, n. 2, p. 141-154, 2008.
- ³ DECHER, G.; HONG, J.D.; SCHIMITT, J. **Thin Solid Films**; v.210/211; p. 831-835, 1992.
- ⁴ LVOV, Y.; DECHER, G.; MÖHWALD, H.; **Langmuir**, v.9, p. 481-486, 1993.
- ⁵ DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. **Science**, v. 277, n. 5330, p. 1232-1237, 1997.
- ⁶ SHÖNHÖFF, M. Layered polyelectrolyte complexes: physics of formation and molecular properties. **Journal of Physics – Condensed Matter**, v. 15, n. 49, p. R1781-R1808, 2003.
- ⁷ CAO, G. Two dimensional nanostructure: thin films. In: _____. **Nanostructures & Nanomaterials: synthesis, properties & applications**. London: Imperial College Press, 2004. p. 173-207.
- ⁸ DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Introdução à nanotecnologia**. São Paulo: ArtLiber, 2006. p. 31-58, p. 101-108.
- ⁹ GRIESHABER, D.; MACKENZI, R.; VÖRÖS, J.; REIMHULT, E. **Sensors**, v. 8; p. 1400-1458, 2008.
- ¹⁰ SCHOENFISCH, M. H.; PRIVETT, B. J.; SHIN, J. H. Electrochemical sensors. **Analytical Chemistry**, v. 80, p. 4499-4517, 2008.
- ¹¹ JANATA, J.; JOSOWICZ, M.; VANYSEK, P.; DEVANEY, D. M. Chemical sensors. **Analytical Chemistry**, v. 70, p. 179R-208R, 1998.
- ¹² SCHÖNING, M. J.; KLOOCK, J. P. About 20 years of silicon-based thin-films sensors with chalcogenide glass materials for heavy metal analysis: technological aspects of fabrication and miniaturization. **Electroanalysis**, v. 19, n. 19-20, p. 2029-2038, 2007.
- ¹³ ADHIKRI, B.; MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 699-766, 2004.

- ¹⁴ LIEBERZCIT, P. A.; DICKERT, F. L. Sensor technology and its application in environmental analysis. **Analytical and Bioanalytic of Chemistry**, v. 387, p. 237-247, 2007.
- ¹⁵ SHTYKOV, S. N.; RUSANOVA, T. Y. U. Nanomaterials and nanotechnologies in chemical and biochemical sensors: capabilities and applications. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 78, n. 12, p. 2521-2531, 2008.
- ¹⁶ BARCELÓ, D.; MOZAS-RODRIGUES, S.; ALDA, M. J. L.; MARCO, M. P. Biosensors for environmental monitoring. **Talanta**, v. 65, p. 291-297, 2005.
- ¹⁷ EMADI, T. A.; SHAFAI, C.; FREUND, M. S.; THOMSON, D. J.; JAYAS, D. S.; WITH, N. D. G. Development of a polymer-based gas sensor – humidity and CO₂ sensitivity.
- ¹⁸ EL KHAKANI, M. A.; SILVA, P. R. M.; CHAKER, M.; DUFRESNE, A.; COURCHESNE, F. Simultaneous determination of Cd, Pb and Cu metal trace concentrations in water certified samples and soil extracts by means of Hg-electroplated-Ir microelectrode array based sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 76, p. 250-257, 2001.
- ¹⁹ FUNGARO, D. A. Determinação voltamétrica de Cd e Pb usando eletrodo modificado com polianilina sulfonada. **Eclética Química**, v. 29, n. 1, p. 63-69, 2004.
- ²⁰ LUO, H. Q.; WU, Y.; LI, N. B. Simultaneous measurement of Pb, Cd, and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly (aminobenzene sulfonic acid) film electrode. **Sensors and Actuators B**, v. 133, p. 677-681, 2008.
- ²¹ QUIN, W.; LOW, T.; CHEN, Z.; WANG, Y.; PAN, D. Nanomaterial/Ionophore-Based Electrode for anodis stripping voltammetry determination of lead: an electrochemical sensing platform toward heavy metals. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 12, p. 5088-5094, 2009.
- ²² FERREIRA, M.; TORRES, B. M.; BARROS, A., BALOGH, D. T. Poly-3-Thiophenes Layer-by-Layer films: sensors applications. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ADVANCED MATERIALS (ICAM). 11., 2009, Rio de Janeiro. **Abstract**. Rio de Janeiro: ICAM and International Union of Materials Research Societies, 2009. 1 CD-ROM.
- ²³ LUO, L.; WANG, X.; DING, Y.; LI, Q.; JIA, J.; DENG, D. Voltammetric determination of Pb²⁺ and Cd²⁺ with montmorillonite-bismuth-carbom electrodes. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 1, p. 154-157, September 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science>>. Acesso em: 12 agosto 2010.
- ²⁴ TESAROVA, E.; BALDRANOVA, L.; HOCEVAR, S. B.; SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; OGORVC, B. Anodic stripping voltametric measurement of trace heavy metals at antimony film carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 1506-1510, 2009.

- ²⁵ MEUCI, V.; LASCHI, S.; MINUNNI, M.; PRETTI, C.; INTORRE, L.; SOLDANI, G.; MASCINI, M. Na optimized digestion method coupled to electrochemical sensor for the determination of Cd, Cu, Pb and Hg in fish by square wave anodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 77, p. 1143-1148, 2009.
- ²⁶ KONG, B.; TANG, B.; LIU, X.; ZENG, X.; DUAN, H.; LUO, S.; WEI, W. Kinetic and equilibrium studies for the adsorption process of cadmium (II) and copper (II) onto pseudomonas aeruginosa using square wave anodic stripping voltammetry method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 455-460, 2009.
- ²⁷ C
- ²⁸ MACDIARMID, A. G.; HUMPHRY, B. D.; HUANG, W-S. Polyaniline, a novel conducting polymer. **Journal of Chemical Society**, v.82, n. 1, p. 2385-2400, 1986.
- ²⁹ MELO, P. C. Polímeros condutores. **Ciência Hoje**, v.6, n. 36, p. 38-47, 1987.
- ³⁰ SCOTT, J. C. Conducting polymers: from novel science to new technology. **Science**, v. 278, p. 2071-2072, 1997.
- ³¹ SHI, H. B. G. Gas sensors based on conducting polymers. **Sensors**, v. 7, p. 267-307, 2007.
- ³² KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. **Progress in Polymer Science**, v. 23; p. 277, 1998.
- ³³ MACDIARMID, A. G. **Angew Chemical International**, Ed. 40, p. 2581, 2001.
- ³⁴ LI, X.; DAI, N.; PAN, S.; WANG, G. Surface modification of polyaniline using tetraethyl orthosilicate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 322, p. 429-433, 2008.
- ³⁵ ROBESON, L. M.; PAUL, D. R. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, v. 49, 3187-3204, 2008.
- ³⁶ YEH, J.-M.; LIOU, S.-J.; LAI, C.-Y.; WU, P.-C. Enhancement of corrosion protection effect in polyaniline via the formation of polyaniline-clay nanocomposite materials. **Chemical Materials**, v. 13, p. 1131-1136, 2001.
- ³⁷ YEH, J.-M., CHANG, K.-C., LAI, M.-C., PENG, C.-W., CHEN, Y.-T., LIN, C.-L., YANG, J.-C. Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na⁺-MMT and organophilic organo-MMT clay platelets. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 5645-5653, 2006.
- ³⁸ YEH, J.-M.; CHANG, K.-C.; JANG, G.-W.; PENG, C.-W.; LIN, C.-Y.; SHIE, J.-C.; YANG, J.-C.; LI, W.-T. Comparatively electrochemical studies at different operational temperatures for the effect of nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of

DBSA-doped polyaniline/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5191-5200, 2007.

³⁹ SUDHA, J. D.; SASIKALA, T. S. Studies on the formation of self-assembled nano/microstructured polyaniline-clay nanocomposite (PANICN) using 3-pentadecyl phenyl phosphoric acid (PDPPA) as a novel intercalating agent cum dopant. **Polymer**, v. 48, p. 338-347, 2007.

⁴⁰ ANUAR, K.; MURALI, S.; FARIZ, A.; EKRAMUL, M. Conducting Polymer/Clay Composites: Preparation and Application, v. 10, No. 3, p. 255-258, 2004.

⁴¹ HAMMOND, P. T.; LUTKENHAUS, J. L.; OLIVETTI, E. A.; VERPLOEGEN, E. A.; CORD, B. M.; SADOWAY, D. R. Anisotropic structure and transport in self-assembled layered polymer-clay nanocomposites. **Langmuir**, v. 23, p. 8515-8521, 2007.

⁴² BANDARA, W.M.A.T. et al. **Journal of Composite Materials**, v. 39; No. 9; p. 758-775, 2005.

⁴³ COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais quimicamente modificadas: uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

⁴⁴ TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

⁴⁵ ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Materials Science Engenary**, v. 28, p. 1, 2000.

⁴⁶ RAY, S. S.; OKAMOTO, M. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539, 2003.

⁴⁷ KOTOV, N. A.; MELDRUM, F. C.; FENDLER, J. H. Spreading of clay organocomplexes on aqueous solutions: construction of Langmuir-Blodgett clay organocomplex multilayer films. **Langmuir**, v. 10, p. 3797-3804, 1994.

⁴⁸ UMEMURA, Y.; ONODERA, Y.; YAMAGISHI, A. Layered structure of hybrid films of an alkylammonium cation and clay mineral as prepared by the Langmuir-Blodgett method. **Thin Solid Films**, v. 426, p. 216-220, 2003.

⁴⁹ SCHOONHEYDT, R. A.; RAS, R. H. A.; NÉMETH, J.; JOHNSTON, C. T.; DIMASI, E.; DÉKÁNY, I. Hybrid Langmuir-Blodgett monolayers containing clay minerals: effect of clay concentration and surface charge density on the film formation. **Journal of Physical Chemistry**, v. 6, p. 4174-4184, 2004.

⁵⁰ YAMAMOTO, T.; UMEMURA, Y.; SATO, O.; EINAGA, Y. Photoswitchable magnetic films: prussian blue intercalated in Langmuir-Blodgett films consisting of amphiphilic azobenzene and clay mineral. **Chemical Material**, v. 16, p. 1195-1201, 2004.

- ⁵¹ YAMAGISHI, A.; YOSHIDA, J.; SARUWATARI, K.; KAMEDA, J.; SATO, H.; SUN, L.; CORRIEA, M.; VILLEMURE, G. Electron transfer through clay monolayers films fabricated by the Langmuir-Blodgett technique. **Langmuir**, v. 22, n. 23, p. 9591-9597, 2006.
- ⁵² KOO, J.; KOGA, T.; PARK, S.; SATIJA, S.; TIKHONOV, A.; SOKOLOV, J. C.; RAFAILOVICH, M. Characterization of Langmuir-Blodgett organoclay films using X-ray reflectivity and atomic force microscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, p. 103-109, 2008.
- ⁵³ KOTOV, N. A.; DÉKÁNY, I.; FENDLER, J. H. Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte – semiconductor nanoparticle composite films. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 13065-13069, 1995.
- ⁵⁴ KOTOV, N. A.; HARASZTI, T.; TURI, L.; ZAVALA, G.; GEER, R. E.; DKNY, I.; FENDLER, J. H. Mechanism of and defect formation in the self-assembly of polymeric polycation-montmorillonite ultrathin films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 29, p. 6821-6832, 1997.
- ⁵⁵ KOTOV, N. A.; PODSIADLO, P.; MICHEL, M.; LEE, J.; VERPLOEGEN, E.; KAM, N. W. S.; BALL, V.; LEE, J.; QI, Y.; HART, A. J.; HAMMOND, P. T. Exponential growth of LbL films with incorporated inorganic sheets. **Nano Letters**, v. 8, n. 6, p. 1762-1770, 2008.
- ⁵⁶ KIM, D. W.; BLUMSTEIN, A.; KUMAR, J.; SAMUELSON, L. A.; KANG, B.; SUNG, C. Ordered multilayer nanocomposites prepared by electrostatic layer-by-layer assembly between aluminosilicate nanoplatelets and substituted ionic polyacetylenes. **Chemical Material**, v. 14, p. 3925-3929, 2002.
- ⁵⁷ HUANG, S.; CEN, X.; PENG, H.; GUO, S.; WANG, W.; LIU, T. Heterogeneous ultrathin films of poly(vinyl alcohol)/layered double hydroxide and montmorillonite nanosheets via layer-by-layer assembly. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, 15225-15230, 2009.
- ⁵⁸ CHEUNG, J.H.; STOKTON, W.B.; RUBNER, M.F. Molecular-level processing of conjugated polymers: Layer-by-Layer manipulation of polyaniline via electrostatic interactions. **Macromolecules**, v. 30, p. 2712, 1997.
- ⁵⁹ HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. p. 350-376.
- ⁶⁰ MIYAZAKI, C. M. **Estudo de filmes automontados de látex de borracha natural, carboximetil-quitosana e nanopartículas magnéticas**. 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado em Nanociência e Materiais Avançados) - Universidade Federal do ABC, Santo André, 2010.
- ⁶¹ CALISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

-
- ⁶² TAKA, T.; LAAKSO, J.; LEVON, K. Conductivity and structure of DBSA protonated polyaniline. **Solid State Communications**, v. 29, p. 393, 1994.
- ⁶³ SILVERSTEIN R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C., Spectroscopy identification of organic compounds. 5th ed. Toronto: John Wiley and Sons, 1991.
- ⁶⁴ PAIVA, L.B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-256, 2008.
- ⁶⁵ CHEM, H.; ZHOU, L.; JIANG, X.; LU, F.; ZHOU, Y.; YIN, W.; JI, X. Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic Gemini surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 332, p. 16-21, 2009.
- ⁶⁶ THOMAS, P.; DWARAKANATH, K.; VARMA, K. B. R. In situ synthesis and characterization of polyaniline-CaCu₃Ti₄O₁₂ nanocrystal composites. **Synthetic Metals**, 159, p. 2128-2134, 2009.
- ⁶⁷ VILELA, S. O.; FARIAS, E. D.; SOTO-OVIEDO, M. A.; ALBRES, A. P. F.; FAEZ, R. Compósitos condutor de polianilina/argila: obtenção e caracterização. X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino de Pós-graduação – Universidade do Vale do Paraíba.
- ⁶⁸ FERREIRA, M.; DINELLI, L. R.; WOHNATH, K.; BATISTA, A. A.; OLIVEIRA JR., O. N. Langmuir-Blodgett films polyaniline /ruthenium complexes as modified electrodes for detection of dopamine. **Thin Solid Films**, n. 446, p. 301-306, 2004.