

Universidade Federal de São Carlos
Programa de Pós-graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental

JÉSSICA CRISTINA DE ALMEIDA

**IMOBILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO EM FILMES AUTOMONTADOS
COMO SENSOES DE ÍONS CADMIO E COBRE**

Sorocaba
2018

Universidade Federal de São Carlos
Programa de Pós-graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental

JÉSSICA CRISTINA DE ALMEIDA

**IMOBILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO EM FILMES AUTOMONTADOS
COMO SENSORES DE ÍONS CADMIO E COBRE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar – campus Sorocaba, para obtenção do título de mestre.

Orientação: Prof.^a Dra. Marystela Ferreira

Sorocaba
2018

de Almeida, Jéssica Cristina

Imobilização de nanopartículas de ouro em filmes automontados como sensores de íons cádmio e cobre / Jéssica Cristina de Almeida. -- 2018.
99 f. : 30 cm.

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

Orientador: Marystela Ferreira

Banca examinadora: Daniela Branco Tavares Mascagni, Luciana Camargo de Oliveira, Marystela Ferreira

Bibliografia

1. Nanotecnologia. 2. Filmes finos. 3. Sensores eletroquímicos. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologia para Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental

Relatório de defesa de dissertação Candidata: Jéssica Cristina de Almeida

Aos 10 dias do mês de julho de 2018, às 9:00h, realizou-se na Universidade Federal de São Carlos, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental, a defesa de dissertação de mestrado sob o título: Imobilização de nanopartículas de ouro em filmes automontados como sensores de íons cádmio e cobre, apresentada pela candidata Jéssica Cristina de Almeida. Ao final dos trabalhos, a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento, tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da banca	Função	Instituição	Conceito
Prof. ^a Dra. Marystela Ferreira	Presidente	UFSCar	Aprovada
Prof. ^a Dra. Daniela Branco Tavares Mascagni	Titular	UNESP	Aprovada
Dra. Luciana Camargo de Oliveira	Titular	UFSCar	Aprovada

Resultado Final: Aprovada

Parecer da comissão julgadora:

“ A comissão julga a candidata aprovada pela excelente arguição e apresentação”.

Encerrada a sessão reservada, a presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar, eu, MARYSTELA FERREIRA, representante do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental, lavrei o relatório, assinado por mim e pelos membros da banca examinadora e entreguei à secretaria do Programa.

Dedicado aos familiares e colegas cujas palavras proporcionaram consolo e perseverança; aos cafés e copos de água que despontaram a minha frente sem que fossem requeridos, provenientes das mesmas mãos que me levantaram a cada queda; à orientação e supervisão daquela que acompanhou cada falha e cada complicação, me guiando ao esclarecimento e compreensão, além de bons momentos de risos e descontração; e por fim, não me esqueço de dedicar este trabalho também àquele que foi o primeiro a me orientar, pessoa bondosa e iluminada, que permitiu o despertar desta grande satisfação e felicidade que sinto por trabalhar na área de pesquisa. Obrigada a todos pelo apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos às agências de fomentos CAPES, FAPESP, CNPQ e INEO networks, ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental (PPGBMA), ao laboratório de física da USP- campus São Carlos, ao Professor Leonardo Fernandes Fraceto, Jhones Luiz de Oliveira e Estefânia Vangelie Ramos Campos pela colaboração e auxílio ao presente projeto. Agradecimentos especiais à orientadora Marystela Ferreira e à colaboradora Anerise de Barros.

RESUMO

Hoje, com o desenvolvimento industrial, as concentrações de materiais tóxicos produzidos e descartados por resíduos fabris e domésticos vêm aumentando rapidamente. Os metais potencialmente tóxicos são parte destes contaminantes que, acabam por poluir solos e lençóis freáticos, ameaçando a saúde de todos os seres vivos, sendo assim, o monitoramento destes metais em amostras ambientais se faz cada vez mais relevante. Neste trabalho foi avaliado o desenvolvimento de sensores eletroquímicos a partir de filmes automontados fabricados pela técnica “Layer by Layer” (LbL) com diferentes arquiteturas e materiais, visando a detecção e quantificação dos metais cádmio (Cd) e cobre (Cu) em fontes hídricas contaminadas. A técnica LbL utiliza soluções de cargas opostas para formar camadas automontadas de espessura nanométrica através da adsorção espontânea sobre substratos sólidos. A argila montmorilonita (MMT) e a β -ciclodextrina (β -CD) são materiais cujas estruturas proporcionam a capacidade de adsorção de íons metálicos e, por este motivo, foram selecionadas para serem imobilizadas nos filmes automontados. Além destes materiais também foi testado o uso de nanopartículas de ouro (AuNPs) visando a verificação da melhora na sensibilidade dos filmes aos analitos. As AuNPs foram sintetizadas em dois formatos: nanoesferas (AuNEs) e nanobastões (AuNBs). Desta forma, foram construídos filmes nas arquiteturas (PAH/MMT)₁₀, (AuNEs/MMT)₁₀, (AuNBs/MMT)₅ e (PAH/sb-CD)₅. Os filmes automontados foram caracterizados por análises espectroscópicas e voltamétricas para verificação do crescimento de suas camadas e de sua eficiência na detecção dos metais Cd e Cu em solução. As respostas eletroquímicas para todas as arquiteturas testadas foram obtidas com sucesso, sendo que os filmes construídos com argila MMT apresentaram potencial para utilização na quantificação dos metais em águas residuais segundo os padrões estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Já os resultados obtidos na detecção dos íons metálicos pelos filmes construídos com β -CD se mostraram ainda mais sensíveis, permitindo a quantificação de metais nas concentrações máximas permitidas para águas potáveis segundo as diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS).

Palavras chave: β -ciclodextrina, LbL, sensor eletroquímico, cádmio, cobre.

ABSTRACT

Nowadays, with industrial development, the concentrations of toxic materials produced and dumped by factory and domestic waste are increasing. The heavy metals are part of these contaminants which currently contaminate soil and groundwater, threatening the health of all living creatures. For this reason, the environmental monitoring of these metals is increasingly relevant. This work evaluated the development of electrochemical sensors in different architectures and materials, aiming at the detection and quantification of cadmium (Cd) and copper (Cu) metals in contaminated water sources. These electrochemical sensors were constructed by the Layer by Layer (LbL) technique. The LbL uses opposite charge solutions to form self-assembled layers of nanometric thickness by spontaneous adsorption on solid substrates. Sodium montmorillonite clay (MMT-Na⁺) and β -cyclodextrin (β -CD) are materials whose structure provides adsorption capacity of metal ions. Therefore, they were selected to be immobilized in the self-assembled films. Besides these materials, will also be tested the use of gold nanoparticles (AuNPs) to verify the improved sensitivity to the analytes. These AuNPs were synthesized in two shapes: nanospheres (AuNEs) and nanorods (AuNBs). In this way, films were constructed in the (PAH/MMT)₁₀, AuNEs/MMT₁₀, (AuNBs/MMT)₅ and (PAH/ β -CD)₅ architectures. The self-assembled films were characterized by spectroscopic and voltammetric analyzes, to verify the growth of their layers and their detection efficiency through the Cd and Cu metals in solution. The electrochemical responses for all tested architectures were successfully obtained. The films built with MMT-Na⁺ clay presented potential for quantification of metals in wastewater, according to the standards established by the Environment National Council (CONAMA). However, the results obtained at the detection of metallic ions by the β -CD films were more sensitive, allowing the quantification of metals in the maximum permitted concentrations for drinking water according to the guidelines of the World Health Organization (WHO).

Keywords: β -cyclodextrin, LbL, electrochemical sensor, cadmium, copper.

SIMBOLOGIA E SIGLAS

A: Absorbância

α -CD: Alfa-ciclodextrina

AuNBs: Nanobastões de ouro

AuNEs: Nanoesferas de ouro

AuNPs: Nanopartículas de ouro

b: Caminho óptico

β : Largura integral das linhas de difração

β -CD: Beta-ciclodextrina

c: Concentração da espécie absorvente

CaCO₃: Carbonato de cálcio

CD: Ciclodextrina

CH₃CO₂H: ácido acético

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

E: Potencial

ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado

γ -CD: Gama-ciclodextrina

H₂O₂: Peróxido de hidrogênio

H₄BNa: Borohidreto de sódio

HAuCl₄: Ácido cloroáurico

HCl: Ácido clorídrico

H₂SO₄: Ácido sulfúrico

i: Corrente elétrica

K: Constante de Scherrer

KCl: Cloreto de potássio

KH₂PO₄: Fosfato monopotássico

LbL: *Layer by Layer*

MMT: Montmorilonita

MMTNa⁺: Montmorilonita sódica

Na_2HPO_4 : Fosfato dissódico

NaCl : Cloreto de sódio

NH_4OH : Hidróxido de Amônio

nm: Nanômetros

NPs: Nanopartículas

PAH : poli(alilamina hidrocloreada)

ppb: Partes por bilhão

ppm: Partes por milhão

OMS: Organização Mundial da Saúde

PSS: Poli(4-estirenosulfonato de sódio)

PVC: Policloreto de vinila

PVS: Poli(vinilsulfonato de sódio)

β -CD: Beta-ciclodextrina sulfatada

u: Unidade de massa atômica

UV: Ultravioleta

Vis: Visível

ϵ : Absortividade molar

Θ : Ângulo de Bragg

λ : Comprimento de onda

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da formação dos filmes LbL automontados por interações eletrostáticas.	27
Figura 2: Estrutura da argila montmorilonita.	30
Figura 3: Representação esquemática e estrutura química da α -CD (n=6) β -CD (n=7) e γ -CD (n=8).	31
Figura 4: Dimensões moleculares das ciclodextrina em nm.	31
Figura 5: Representação de uma célula eletrolítica.	32
Figura 6: Exemplo de aplicação do potencial por tempo na voltametria cíclica.	33
Figura 7: Exemplo da aplicação de potencial por tempo na voltametria de onda quadrada.	34
Figura 8: Esquema da montagem das camadas de colchão para os filmes de (PAH/argila MMT) ₁₀ e (AuNEs/argila MMT) ₁₀	39
Figura 9: Esquema da montagem dos filmes de PAH e argila MMT.	40
Figura 10: Esquema da montagem dos filmes de AuNEs e argila MMT.	41
Figura 11: Esquema da montagem do colchão para o filme de AuNBs e MMT,	41
Figura 12: Esquema da montagem das bicamadas para o filme de AuNBs e MMT. ...	42
Figura 13: Espectros UV-vis das dispersões de argila MMT, AuNEs e AuNBs.	48
Figura 14: (a) Espectros UV-Vis do filme (PAH/MMT); (b) Absorção das bicamadas filme em $\lambda = 244$ nm.	49
Figura 15: (a) Espectros UV-Vis do filme (AuNEs/MMT) (b) Absorção das bicamadas em $\lambda = 244$ nm; (c) Crescimento do filme em $\lambda = 532$ nm.	50
Figura 16: (a) Espectros UV-Vis dos filmes (AuNBs/MMT) (b) Absorção das bicamadas do filme em $\lambda = 244$ nm; (c) Absorção das bicamadas do filme em $\lambda = 526$ e 676 nm.	52
Figura 17: Espectros de FTIR dos filmes cast de PAH, PVS, argila MMT e AuNEs e do filme automontado com (AuNEs/MMT) ₁₀	54
Figura 18: Espectros de FTIR dos filmes cast de PAH, PSS, argila MMT e AuNBs e do filme automontado construído na arquitetura (AuNBs/MMT) ₅	56
Figura 19: Difractogramas para os filmes (AuNEs/MMT) ₁₀ (A) e (AuNBs/MMT) ₅ (B).	58

Figura 20: Voltamogramas cíclicos em HCl pH 3 antes e após a adição de Cd ²⁺ nos eletrodos modificados nas arquiteturas (PAH/argila MMT) ₁₀ (a); (AuNEs/argila MMT) ₁₀ (b); e (AuNBs/argila MMT) ₅ (c).	60
Figura 21: Voltamogramas cíclicos em HCl pH 3 antes e após a adição de Cu ²⁺ nos eletrodos modificados nas arquiteturas (PAH/argila MMT) ₁₀ (a); (AuNEs/argila MMT) ₁₀ (b); e (AuNBs/argila MMT) ₅ (c).	62
Figura 22: Voltamograma de onda quadrada do ITO em 10 mL de solução aquosa de HCl pH 3,0 com amplitude de 50 mV, frequência de 30 Hz e em passos de 1 mV.....	64
Figura 23: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo modificado com filme (PAH/MMT) ₁₀ , em concentrações de 11,3 a 67,3 ppm de Cd ²⁺ em solução aquosa de HCl pH 3,0 (a); e curva analítica da detecção (b).	65
Figura 24: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo modificado com filme (AuNEs/MMT) ₁₀ em concentrações de 42,0 a 111,6 de Cd ²⁺ em solução aquosa de HCl pH 3,0 (a); e curva analítica da detecção (b).	66
Figura 25: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo modificado com filme (AuNBs/MMT) ₅ , em concentrações de 0 a 78,2 ppm de Cd ²⁺ em solução aquosa de HCl pH 3,0 (a); e curva analítica da detecção (b).	67
Figura 26: Curvas analíticas dos filmes construídos nas três arquiteturas.....	68
Figura 27: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo modificado com filme (PAH/MMT) ₁₀ , em concentrações de 0,2 a 3,4 ppm de Cu ²⁺ em solução aquosa de HCl pH 3,0 (a); e curva analítica da detecção (b).	69
Figura 28: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo modificado com filme (AuNEs/MMT) ₁₀ , em concentrações de 1,1 a 6,7 ppm de Cu ²⁺ em solução aquosa de HCl pH 3,0 (a); e curva analítica da detecção (b).	70
Figura 29: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo modificado com filme de arquitetura 2, em concentrações de 0,2 a 5,6 ppm de Cu ²⁺ em solução aquosa de HCl pH 3,0 (a); e curva analítica da detecção (b).	71
Figura 30: Curvas analíticas de detecção de Cu para os filmes construídos nas três arquiteturas.	72
Figura 32: Esquematização de construção dos filmes LbL de (PAH/sβ-CD) ₅	78
Figura 33: Espectroscopia FTIR da β-CD, sβ-CD sintetizada e da sβ-CD comercial... ..	81

Figura 34: Espectros obtidos por espectroscopia FTIR do filme LbL (PAH/s β -CD)₅ e dos filmes cast de PAH e sbCD. 82

Figura 36: Voltamogramas de onda quadrada das adições de Cd²⁺ e Cu²⁺ (1:1) em ppb, com potencial de deposição de -1,0 V por 300 s em passos de 0,5 mV e frequência de 30 Hz (a); e curva analítica de detecção (b). 84

Figura 37: Voltamogramas de onda quadrada das adições de Cd²⁺ e Cu²⁺ (1:1) em ppm, com potencial de deposição de -1,0 V por 300 s em passos de 0,5 mV e frequência de 30 Hz (a); e curva analítica de detecção (b). 85

SUMÁRIO

CONSIDERAÇÕES INICIAIS	15
APRESENTAÇÃO	18
1 CAPÍTULO 1 – ASPÉCTOS TEÓRICOS	19
1.1 Contaminação Ambiental	19
1.2 Metais potencialmente tóxicos	19
1.2.1 Efeito bioacumulativo e biomagnificação	22
1.3 Monitoramento ambiental.....	23
1.3.1 Sensores químicos e eletroquímicos.....	24
1.4 Nanotecnologia	24
1.5 Técnica Layer by Layer (LbL).....	26
1.6 Nanopartículas de ouro (AuNPs)	27
1.7 Argila montmorilonita (MMT)	29
1.8 Ciclodextrinas (CDs).....	30
1.9 Análises eletroquímicas	32
2 CAPÍTULO 2 – SENSORES FABRICADOS E CARACTERIZADOS PARA OS FILMES LBL DE ARGILA	36
2.1 Preparo das soluções.....	36
2.2 Limpeza dos substratos para a fabricação dos filmes LbL.....	37
2.2.1 Substratos de quartzo, vidro e silício.....	37
2.2.2 Substratos de ITO	38
2.3 Metodologia de construção dos filmes LbL	38
2.3.1 Montagem dos filmes de PAH e MMT	39
2.3.2 Montagem dos filmes de AuNEs e MMT	40
2.3.3 Montagem dos filmes de AuNBs e MMT	41
2.4 Metodologia de caracterização dos filmes LbL.....	43
2.4.1 Espectroscopia UV-Vis.....	43
2.4.2 Espectroscopia de infravermelho FTIR	43
2.4.3 Espectroscopia de Difração de Raios X	44
2.4.4 Varredura de potencial por voltametria cíclica.....	44
2.4.5 Voltametria de onda quadrada	46
2.5 Resultados da espectroscopia UV-Vis.....	47
2.5.1 Crescimento do filme (PAH/MMT).....	49
2.5.2 Crescimento do filme (AuNEs/MMT)	50
2.5.3 Crescimento do filme (AuNBs/MMT)	51
2.6 Resultados da espectroscopia de infravermelho FTIR.....	53
2.7 Resultados da espectroscopia de difração de raios X	58
2.8 Análises eletroquímicas dos filmes LbL	59
2.8.1 Identificação dos íons Cd^{2+}	59
2.8.2 Identificação dos íons Cu^{2+}	61
2.8.3 Determinação dos íons Cd^{2+}	64
2.8.4 Determinação dos íons Cu^{2+}	68
2.9 Conclusão Parcial	74

3	CAPÍTULO 3 – SENSORES FABRICADOS E CARACTERIZADOS PARA OS FILMES LBL DE CICLODEXTRINA.....	76
3.1	Preparo das soluções.....	76
3.1.1	Sulfatação da β -CD.....	76
3.1.2	Eletrólito suporte.....	77
3.1.3	Soluções eletrostaticamente carregadas.....	77
3.1.4	Analitos.....	77
3.2	Metodologia de construção dos filmes LbL.....	78
3.3	Metodologia de caracterização dos filmes LbL.....	79
3.3.1	Espectroscopia de infravermelho FTIR.....	79
3.3.2	Medidas eletroquímicas.....	79
3.4	Resultados da espectroscopia de infravermelho FTIR.....	80
3.5	Análises eletroquímicas dos filmes LbL.....	83
3.6	Conclusão Parcial.....	87
4	CONCLUSÃO GERAL.....	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Atualmente, a poluição ambiental é globalmente considerada um dos mais perigosos fatores de risco à saúde não só dos seres humanos, mas de todos os seres vivos (Wang e Yu, 2013; Glotov, 2017). Dentre os poluentes mais comuns, estão os metais potencialmente tóxicos. Estes metais podem surgir como poluentes de forma natural, por intemperismo de rochas ou antrópica, em resíduos industriais e domésticos (Bradl, 2005; Sharma, 2014; Glotov, 2017).

A poluição ambiental por estes metais é considerada um grande problema, principalmente nos países em desenvolvimento. Na China, por exemplo, existe um alto índice de contaminação e muitos estudos estão surgindo a fim de monitorar ou remediar as contaminações (Fu e Wang, 2011; Sharma, 2014; Xu *et al.*, 2016). Por estes motivos, se faz de grande importância o desenvolvimento de novas técnicas capazes de promover o monitoramento de ambientes hídricos perante contaminantes, mantendo o controle das alterações de concentração destes agentes tóxicos de forma simples e rápida.

Usualmente, a detecção e quantificação de metais em amostras ambientais é feita por espectroscopia de massa atômica, uma técnica analítica muito eficiente, mas com custo elevado e de difícil portabilidade. Desta forma, uma alternativa no monitoramento ambiental é a utilização de técnicas eletroquímicas.

Os sensores eletroquímicos são dispositivos capazes de mensurar de forma rápida, reações de oxidação e redução na interface de um eletrodo de trabalho. Este eletrodo pode ter sua superfície modificada para permitir melhor interação e especificidade perante um determinado analito. O tempo de duração de uma medida eletroquímica pode ser dada em segundos dependendo dos parâmetros utilizados, o que faz destes sensores métodos bastante interessantes de monitoramento ambiental (Gründler, 2007).

Para modificar a superfície do eletrodo de trabalho, diversas técnicas podem ser aplicadas, como *Langmuir-Blodgett*, *spray*, evaporação térmica a vácuo e a *Layer by Layer* (Ferreira *et al.*, 2016b). A técnica “*Layer by Layer*” (LbL) se baseia na deposição de camadas de espessura manométrica, que interagem entre si eletrostaticamente. Esta

técnica foi adaptada por Decher em 1992 e se destaca por não precisar de equipamentos sofisticados (Decher *et al.*, 1992).

Os materiais a serem imobilizados na superfície do eletrodo de trabalho pela técnica LbL devem melhorar a sensibilidade do eletrodo em resposta aos analitos, os quais, neste trabalho, são representados pelos metais cádmio (Cd) e cobre (Cu). Desta forma o material imobilizado deve ter boa interação com estes metais.

A argila MMT é um exemplo de material que possui boa interação com íons metálicos. Sua organização estrutural permite a adsorção de íons metálicos entre suas lamelas cristalinas nanométricas.(Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009) Este material também possui uma deficiência de cargas positivas em sua estrutura cristalina, resultando em um excesso de cargas negativas, o que facilita a interação eletrostática durante a construção do filme pela técnica LbL (De Barros *et al.*, 2014).

As nanopartículas de ouro (AuNPs) também vêm sendo utilizadas em aplicações sensoriais, em especial na eletroquímica, a fim de melhorar a sensibilidade das respostas eletroquímicas à adsorção de analitos como os íons metálicos e toxinas (De Barros, 2011; Alex e Tiwari, 2015). Estas AuNPs podem ser sintetizadas nos mais diversos formatos e tamanhos, variando assim as suas propriedades físicas e químicas.

A ciclodextrina (CDs) também é um material que apresenta relatos de boa interação com metais por sua capacidade de formação de complexos de inclusão (Landy *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2013). As CDs são oligossacarídeos cíclicos atóxicos e de fonte natural. Sua estrutura química apresenta formato de meio cone, composto por unidades de D-glicose(Akiba e Anzai, 2017). O número de unidades de D-glicose presentes em cada conformação determina o tamanho da cavidade do meio cone. As principais conformações das CDs são α , β , e γ contendo 6, 7 e 8 unidades respectivamente (Landy *et al.*, 2012; Szejtli, 2013).

O presente trabalho visa a modificação da superfície de eletrodos de trabalho compostos por uma fina camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO) sobre uma lâmina de vidro recobertos com filmes automontados pela técnica LbL em diferentes arquiteturas. Os materiais imobilizados nestes filmes foram a argila MMT e a β -ciclodextrina (β -CD). Nos filmes automontados com argila MMT, arquiteturas foram

testadas com a presença de AuNPs no formato esférico (AuNEs) e em bastão (AuNBs) visando melhorar a sensibilidade de detecção.

Para a fabricação de filmes automontados com a β -CD, a mesma foi sulfatada para a adição de grupos de carga negativa, permitindo a interação eletrostáticas da β -ciclodextrina sulfatada ($s\beta$ -CD), e o polímero poli(alilamina hidrocloreada) (PAH) (Sato *et al.*, 2003; Akiba e Anzai, 2017).

Desta forma o trabalho estuda a detecção e quantificação dos metais Cd e Cu em eletrodos modificados por filmes LbL de diversas arquiteturas a fim de realizar o monitoramento de fontes hídricas contaminadas por estes metais potencialmente tóxicos.

APRESENTAÇÃO

A motivação deste trabalho se dá pela situação ambiental vivenciada atualmente, principalmente em países em desenvolvimento, onde existe o aumento na proporção de contaminantes descartados de forma inadequada no meio ambiente. Conseqüentemente, vêm-se aumentando a importância do desenvolvimento de técnicas de sensoriamento ambiental capazes de detectar contaminantes como os metais potencialmente tóxicos Cd e Cu em fontes hídricas contaminadas, permitindo a obtenção de respostas de forma rápida e precisa.

Desta forma, o objetivo do trabalho é o desenvolvimento de filmes finos pela técnica LbL a fim de modificar eletrodos para detecção e quantificação dos metais Cd e Cu, visando aplicação no monitoramento ambiental de fontes hídricas contaminadas. Os materiais a serem imobilizados nestes filmes foram: a argila MMT na presença e ausência de AuNPs no formato esférico e em bastão; e a β -CD.

Este trabalho está dividido em três capítulos. O Capítulo 1 apresenta uma descrição dos aspectos teóricos dos materiais utilizados na fabricação dos sensores, uma breve descrição da técnica LbL, utilizada na construção destes filmes, e por fim, uma introdução às técnicas eletroquímicas utilizadas para avaliação da atividade sensorial dos eletrodos modificados.

O Capítulo 2 consiste na primeira parte do trabalho e refere-se à fabricação e caracterização dos sensores construídos com filmes LbL de argila MMT com PAH, AuNEs e AuNBs, nas arquiteturas (PAH/MMT)₁₀, (AuNEs/MMT)₁₀, (AuNBs/MMT)₅. Este capítulo apresenta metodologia, resultados e discussões e conclusões parciais referentes a esta etapa.

O Capítulo 3 consiste na segunda parte do trabalho e refere-se à fabricação e caracterização dos sensores construídos pela imobilização da $s\beta$ -CD em filmes LbL de β -ciclodextrina sulfatada ($s\beta$ -CD) e PAH, na arquitetura (PAH/ $s\beta$ -CD)₅. O capítulo apresenta metodologia, resultados e discussões e conclusões finais e gerais do trabalho.

1 CAPÍTULO 1 – ASPÉCTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão discutidos os aspectos teóricos da pesquisa, apresentando uma revisão bibliográfica sobre os analitos e sua importância perante a contaminação ambiental, técnicas de construção dos filmes, materiais selecionados para imobilização e técnicas utilizadas para caracterização dos filmes construídos pela técnica LbL.

1.1 Contaminação Ambiental

Atualmente, a contaminação ambiental é globalmente considerada um dos mais perigosos fatores de risco à saúde. Através da contaminação dos solos, ar, rios, lagos, lençóis freáticos e oceanos, os seres vivos são afetados por poluentes como toxinas, metais potencialmente tóxicos, compostos orgânicos e inorgânicos. Esta poluição, pode ocorrer por processos naturais e antropológicos (Wang e Yu, 2013). Apesar das causas naturais, as atividades antrópicas tem alta influência na dispersão e introdução dos poluentes químicos para regiões anteriormente não contaminadas, o que resulta no aumento da exposição dos seres a estes contaminantes (Silva *et al.*, 2005; Kopel *et al.*, 2016).

1.2 Metais potencialmente tóxicos

Os metais potencialmente tóxicos são elementos químicos cujo peso atômico se encontra entre 63,5 e 200,6 u e densidade específica acima de 5 g cm^{-3} (Fu e Wang, 2011). Também conhecidos por metais pesados, estes elementos possuem densidade relativamente alta, apresentando risco de envenenamento mesmo em baixas concentrações como em concentrações traço. A toxicidade destes metais faz de sua contaminação, um problema ecológico, evolutivo, nutricional e ambiental (Nagajyoti *et al.*, 2010; Sharma, 2014).

Estes metais têm sido usados há milhares de anos, e seus efeitos adversos à saúde têm sido percebidos ao longo do tempo (Jarup, 2003). Com o rápido desenvolvimento industrial, a contaminação do ambiente se mantém em ritmo crescente pelo despejo de poluentes em águas residuais, descartadas direta ou indiretamente por operações

mineradoras, indústrias de fertilizantes, baterias, entre muitas outras, e isso ocorre especialmente nos países em desenvolvimento (Nagajyoti *et al.*, 2010; Fu e Wang, 2011; Xu *et al.*, 2016). Alguns tipos de indústrias cujas operações liberam metais ao ambiente são relacionadas na Tabela 1 (Nagajyoti *et al.*, 2010).

Tabela 1: Relação de metais liberados em operações industriais.

Tipo de indústria	Metais												
	Al	Au	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Pb	Pd	Ni	Ti	Tl	Zn
Operações de mineração e processamento de minério	X		X				X	X					
Metalurgia e galvanoplastia			X	X	X		X	X		X			X
Indústrias Químicas	X		X	X	X	X	X	X			X		X
Corantes e pigmentos	X		X		X	X		X			X	X	
Fabricação de tinta					X	X	X			X			
Impressão				X				X			X		X
Fotografia		X	X	X					X				
Fábricas de papel	X			X	X		X		X		X		
Couro	X			X	X	X	X						X
Fármacos	X				X	X	X						
Texteis	X		X		X	X	X			X			
Tecnologia Nuclear			X										
Fertilizantes	X		X	X	X	X	X		X	X			X
Produção de cloro	X		X	X		X	X		X				X
Refinamento de petróleo	X		X	X		X	X	X		X			X

Fonte: Adaptado de (Nagajyoti *et al.*, 2010).

Esta contaminação é causada principalmente por fontes antrópicas, como as citadas na Tabela 1. Porém, além das contaminações industriais, as emissões domésticas e por emissão de gases veiculares também são consideradas grandes fontes de contaminação. As propriedades e concentrações destes elementos em solos urbanos, poeira de estradas urbanas e solo agrícola estão sendo bastante estudadas devido ao seu grau de risco à saúde pública, visto que estes metais podem se acumular no corpo

humano através da inalação direta, ingestão e absorção por contato (Cheng *et al.*, 2018; Jiang *et al.*, 2018; Qu *et al.*, 2018; Sakson *et al.*, 2018). O fato destes metais não serem degradáveis por microrganismos ou atividades químicas implica na persistência e acumulação do material no ambiente (Wei e Yang, 2010; Xu *et al.*, 2016).

Já as fontes naturais de metais potencialmente tóxicos são de origem geológica; metais presentes nas rochas que se soltam por processos de intemperismo (Cannon *et al.*, 1978; Moretto e Kalcher, 2014a). A composição e concentração do material dependem do tipo de rocha e das condições ambientais. Vegetais geológicos geralmente apresentam altas concentrações de metais como o cromo (Cr), manganês (Mn), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), cádmio (Cd) e chumbo (Pb). A formação do solo ocorre principalmente a partir de rochas sedimentares e, dentro da classe destas rochas, o xisto e o calcário possuem maiores concentrações de Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn (zinco), Cd, Hg (mercúrio) e Pb (Bradl, 2005; Nagajyoti *et al.*, 2010). A Tabela 2 apresenta uma relação entre as quantidades de cada metal em partes por milhão (ppm) encontradas em alguns tipos de solo ígneo e sedimentar (Cannon *et al.*, 1978).

Tabela 2: Concentração de metais em diferentes tipos de solo.

Metal	Concentração do metal (ppm)				
	Basalto	Granito	Xisto e argilas	Xisto negro	Pedras de areia
Cd	0,006–0,6	0,003–0,18	0,0–11	0,3–8,4	–
Cr	40–600	2–90	30–590	26–1.000	–
Co	24–90	1–15	5–25	7–100	–
Cu	30–160	4–30	18–120	20–200	–
Pb	2–18	6–30	16–50	7–150	1–31
Ni	45–410	2–20	20–250	10–500	–
Zn	48–240	5–140	18–180	34–1.500	2–41

Fonte: Adaptado de (Cannon *et al.*, 1978).

Apesar de sua toxicidade, alguns destes metais estão entre os elementos químicos encontrados em organismos vivos fazendo parte de funções bioquímicas ou fisiológicas e essenciais à vida. Ao todo existem menos que trinta destes elementos trabalhando no corpo dos organismos vivos, e os que são necessários em concentrações superiores a algumas centenas de miligramas ao dia, constituem os principais eletrólitos

e participam na manutenção da homeostase e/ou estrutura de corpo. Já os que são necessários em menor quantidade, apenas alguns miligramas por dia, participam de inúmeros processos bioquímicos que mantêm uma boa saúde. Porém, mesmo estes metais, em quantidades acima das ideais apresentam efeitos tóxicos (Nieboer e Richardson, 1980; Raskin e Ensley, 2000; Silva *et al.*, 2005; Sharma, 2014; Glotov, 2017).

Por estes motivos, órgãos governamentais e organizações apresentam diretrizes de limites de concentração destes contaminantes em águas residuais e potáveis. Segundo as resoluções número 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a concentração máxima permitida dos metais Cd e Cu, selecionados para estudo nessa dissertação, em águas residuais são de 0,2 e 1 ppm, respectivamente (Conama, 2011). De acordo com as diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS) para águas potáveis, as concentrações máximas permitidas dos metais são de 3 partes por bilhão (ppb) para o Cd e 2 ppm para o Cu (Organization, 2006).

1.2.1 Efeito bioacumulativo e biomagnificação

Locais de despejo de águas residuais acabam por poluir o ambiente aquático, e os metais ali presentes podem adentrar em peixes e outros organismos vivos por penetração ou ingestão acumulando a substância e acarretando o chamado efeito bioacumulativo. Dentro da cadeia alimentar, estes organismos vivos servirão de alimento para um animal maior que terá um maior acúmulo em seu organismo. Esta cadeia logo alcança os seres humanos, afetando sua saúde. Este efeito de se acumular no organismo a cada cadeia trófica é chamado de biomagnificação (Sharma, 2014; Dadar *et al.*, 2016). Além disso, solos urbanos, principalmente sob grandes cidades, acabam por possuir características físicas e químicas diferentes dos solos naturais, possuindo concentrações mais elevadas de substâncias como os metais potencialmente tóxicos (Kopel *et al.*, 2016). Estes metais, presentes na área urbana, entram no solo penetrando em tecidos vivos de plantas e animais que, posteriormente, poderão chegar aos seres humanos através da cadeia alimentar, podendo causar danos aos rins e fígado, câncer,

doenças respiratórias, neurológicas, cardiovasculares e de pele (Sharma, 2014; Mathur *et al.*, 2016).

Além das atividades urbanas, na agricultura, a fertilização excessiva do solo e seu manejo também são considerados importantes fontes de contaminação sendo que estas implicam na absorção dos metais por plantas, vegetais e raízes, contaminando os alimentos, transferindo a contaminação para suas sementes e novamente chegando ao ponto da bioacumulação e biomagnificação (Zhang *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2016; Glotov, 2017). Por estes motivos, torna-se necessário o monitoramento dos ambientes a fim de obter um controle dos danos causados por estes poluentes.

1.3 Monitoramento ambiental

O monitoramento ambiental se relaciona ao estado, ao longo do tempo, dos componentes biológicos, hidrológicos, do solo da superfície terrestre e sua atmosfera, visando à proteção ambiental (Price, 1989).

Como consequência das contaminações citadas anteriormente, se torna crescente o número de iniciativas legislativas para o controle da poluição ambiental, tendo estas, seu principal foco sobre a qualidade da água. Juntamente a estas iniciativas, cresce também a conscientização social a respeito do assunto (Rodriguez-Mozaz *et al.*, 2006). Na última década muitos esforços foram aplicados para o desenvolvimento de dispositivos capazes de efetuar o monitoramento de forma fácil e rápida. Existem casos em que organizações da sociedade civil têm distribuído ferramentas como baldes e *kits* de fotografia infravermelha para que a comunidade capture evidências de pontos de poluição desconhecidos e assim fazer um mapeamento dos mesmos (Girotti *et al.*, 2008; Dosemagen *et al.*, 2011; Jalbert e Kinchy, 2016).

A fim de realizar o monitoramento ambiental, pesquisas utilizam as mais variadas técnicas e meios, que vão desde o uso de satélites até bioindicadores para monitorar alterações ambientais (Price, 1989; Girotti *et al.*, 2008; Bidmanova *et al.*, 2016; Cerveny *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016). Desta forma, dentre tantos meios de monitoramento, este trabalho tem o foco no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, cujas principais características são apresentadas no próximo item.

1.3.1 Sensores químicos e eletroquímicos

Os sensores químicos podem ser definidos como dispositivos que transformam uma informação química em um sinal elétrico. De uma maneira ideal, um sensor químico fornece um certo tipo de resposta em intensidade diretamente proporcional à quantidade da espécie química específica a ser detectada. Todos os sensores químicos consistem em um transdutor, o qual transforma a resposta em um sinal detectável em um instrumento ou equipamento, e um receptor, que é uma camada quimicamente seletiva que isola a resposta do analito presente em seu ambiente imediato (Stradiotto *et al.*, 2003; Gründler, 2007). Estes sensores podem ser classificados em diferentes grupos de acordo com seu princípio operacional sendo eles: ópticos, eletroquímicos, elétricos, sensíveis a massa, magnéticos, termoelétricos, entre outros. Eles também podem ser projetados em diversas arquiteturas, a fim de detectar um analito no estado líquido, sólido ou gasoso (Hulanicki *et al.*, 1991; Stradiotto *et al.*, 2003; Gründler, 2007).

Os sensores eletroquímicos são dispositivos que transformam a resposta eletroquímica resultante da interação do analito com o eletrodo de trabalho em um sinal mensurável. Estes efeitos podem ser estimulados eletricamente ou podem resultar em uma interação espontânea na condição de corrente igual a zero (Bard *et al.*, 1980; Hulanicki *et al.*, 1991).

Dentre tantas possíveis arquiteturas para a fabricação de sensores eletroquímicos, as técnicas nanotecnológicas se destacam pelo uso de materiais em pequenas quantidades e obtenção maiores áreas superficiais, ampliando e alterando as propriedades físicas e químicas dos materiais.

1.4 Nanotecnologia

O conceito de nanotecnologia foi proposto em 1959, por Feynman, físico vencedor do Prêmio Nobel o qual afirmou que nenhuma das leis da física nos impedia de organizar os átomos da maneira que quiséssemos. Nos últimos anos, a nanotecnologia tem avançado significativamente, apresentando grande impacto em diversas áreas da ciência especialmente para a química, biologia e engenharia (Zhu *et al.*, 2004). A nanotecnologia pode ser definida como a habilidade de criar novas estruturas em

pequena escala, usando ferramentas e técnicas que permitem o entendimento e manipulação da matéria em nanoescala, geralmente de 1 a 100 nm (Zhu et al., 2004; Silvestre et al., 2016).

Um nanômetro é o mesmo que um bilionésimo de um metro, isso é, oitenta mil vezes menor do que o diâmetro médio de um fio de cabelo humano (Zhu et al., 2004). A importância do controle sobre a matéria em nanoescala se deve ao fato de que nesta escala, parte das leis da física clássica não podem ser aplicadas, enquanto que novas leis da física quântica se aplicam, como a existência do *quantum* de matéria. Na escala nanométrica, materiais como metais e cerâmicas mostram propriedades bastante melhoradas quando comparadas à micro e macroescala, além de novas funcionalidades em virtude da alta área superficial (Zhu et al., 2004; Bozsaky, 2016).

Nanoestruturas e nanomodificações podem alterar completamente um material quando comparado à macro escala, podendo melhorar suas propriedades e desempenho e por esta razão, os campos de aplicação da nanotecnologia são bastante amplos, tornando possível o desenvolvimento das mais diversas áreas, como no setor farmacêutico, agrícola e automotivo (Laureth e Invernizzi, 2012; Silvestre et al., 2016).

A área nanotecnológica tem sido muito estudada pela ampla aplicabilidade dos sistemas nanoestruturados, que têm sido utilizados em sensores, catalisadores e conversores de energia, a partir de nanopartículas metálicas (Franzoi et al., 2011).

O primeiro método de síntese de nanopartículas foi desenvolvido por S. Komarneni e R. Roy no início de 1980 e se destinava a materiais cerâmicos. Porém, com o passar do tempo foram desenvolvidas sínteses de nanopartículas dos mais variados materiais, tamanhos e formatos. Os métodos de síntese e propriedades obtidas pelas nanopartículas (NPs) dependem, além do formato e tamanho, do material do qual serão formadas, e da metodologia aplicada (Kittelson, 1998; Zhu et al., 2004; Le Corre et al., 2010; Rad et al., 2011).

Existem dois métodos básicos de preparo de nanomateriais, são eles o “*top down*” e o “*bottom up*” (Yu et al., 2013). O método “*top down*” visa a construção de nanomateriais a partir de um material em escala macro, ou seja, a quebra do material por processos físicos ou químicos, porém principalmente mecânicos, até alcançar a escala nano. Já o método “*bottom up*” visa a construção de nanomateriais a partir da

escala atômica, ou seja, pela manipulação dos átomos através de processos químicos ou físicos.

Os filmes finos automontados são exemplos de materiais construídos pelo método “*bottom up*” e dentre diversas técnicas que podem ser utilizadas para sua construção, a técnica LbL se destaca permitindo a modificação de superfícies como os eletrodos de trabalho utilizados como sensores eletroquímicos, como os estudados neste trabalho.

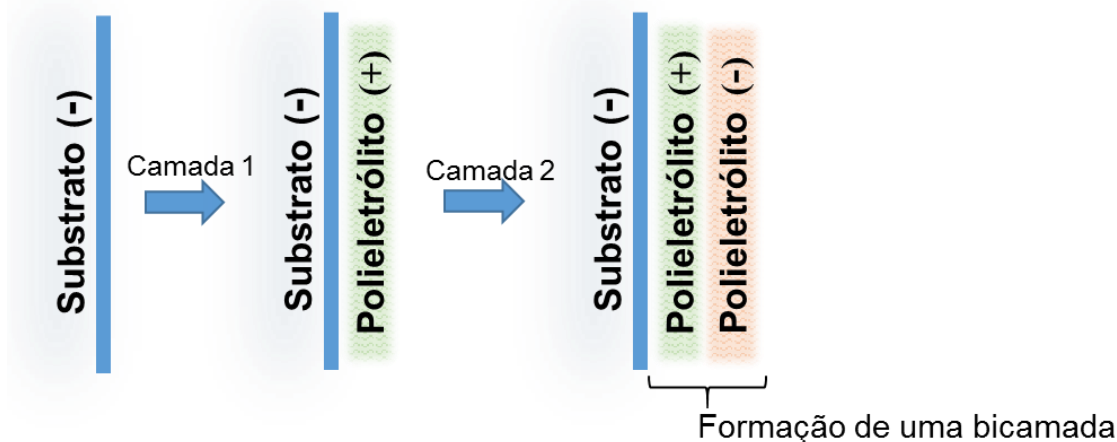
1.5 Técnica Layer by Layer (LbL)

A técnica de automontagem “*Layer by Layer*” (LbL) ou camada por camada, tem aplicação nas mais variadas áreas, visto que, são filmes ultrafinos e que podem ser construídos em camadas nas quais a espessura é controlada em angstroms. Tais filmes são classificados como nanomateriais em duas dimensões (2D) (Decher e Hong, 1991; Iyer e Paul, 2015). Sua produção consiste na adsorção através de interações espontâneas entre as soluções aquosas de cargas opostas que constituem as camadas sobre um substrato. A técnica se mostra bastante viável por permitir a construção de filmes de forma simples e de baixo custo, sendo que, são utilizados apenas alguns recipientes para colocar as soluções escolhidas, (De Barros, 2011).

Diversos materiais como nanopartículas inorgânicas, polímeros funcionais, biopolímeros como o DNA e proteínas podem ser utilizados. Esta diversidade permite a fabricação dos mais diversos sensores, entre outras aplicações (Barros, 2015; Iyer e Paul, 2015).

A Figura 1 ilustra esquematicamente como é efetuada a montagem dos filmes. A partir de um substrato de carga negativa, por exemplo, imerso em um polieletrólito de carga positiva, por um tempo determinado em cinética de adsorção tem-se a primeira camada. As moléculas de carga positiva irão se aderir à superfície do substrato espontaneamente por interações eletrostáticas. Posteriormente, o substrato é mergulhado no polieletrólito de carga negativa, que se adsorve sobre a camada anterior formada pelo polieletrólito positivo. Esse processo forma uma bicamada e o ciclo se repete para o número de camadas desejado (Decher e Hong, 1991; Chen *et al.*, 2010; Iyer e Paul, 2015).

Figura 1: Esquema da formação dos filmes LbL automontados por interações eletrostáticas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Vale ressaltar que além da técnica de deposição, é de suma importância a escolha adequada do material a ser imobilizado na superfície do substrato a ser modificado. No caso do substrato ser o eletrodo de trabalho (sensor) o material escolhido deverá melhorar a interação do eletrodo com o analito, ou seja, como o objetivo do trabalho é a detecção dos metais Cu e Cd, o material selecionado deverá ter boa interação com íons metálicos (Ferreira *et al.*, 2016b). Alguns materiais que apresentam estas características são a argila montmorilonita e a β -ciclodextrina. Além destes materiais, nanopartículas também podem ser imobilizadas na superfície dos filmes a fim de melhorar sua sensibilidade através de sua propriedade catalítica (Voliani, 2013; Ferreira *et al.*, 2016b). Visto isso, as nanopartículas de ouro foram selecionadas para automontagem em algumas arquiteturas construídas neste trabalho e sua descrição é dada no próximo item.

1.6 Nanopartículas de ouro (AuNPs)

As nanopartículas de ouro (AuNPs), entre outras NPs, são bastante utilizadas em diferentes áreas tecnológicas, uma vez que o ouro é um metal mais estável, além de ser resistente à oxidação (Rad *et al.*, 2011). As AuNPs apresentam interesse principalmente por suas características óticas e eletrônicas. Suas propriedades físico-químicas podem ser ajustadas pelo controle de seu tamanho e forma. Este controle é efetuado através da rota de sua síntese. (Alex e Tiwari, 2015)

As AuNPs podem ser construídas tanto pelo método “*top down*” quanto pelo “*bottom up*” (Yu *et al.*, 2013). O método “*top down*” produz AuNPs pela quebra de blocos ouro maciços para partículas manométricas, geralmente de forma mecânica. Já o método de “*bottom up*” realiza a construção de nanomateriais a partir do nível atômico, o qual geralmente envolve a redução química de íons de ouro a partir de uma solução, ou seja, a redução de um precursor de ouro, utilizando agentes redutores e posteriormente, a etapa de estabilização das nanopartículas, para impedir sua agregação (Yu *et al.*, 2013; Alex e Tiwari, 2015).

Historicamente, Michael Faraday estudou a síntese de partículas de ouro em 1857, a partir da redução do sal de ouro em meio bifásico de H₂O/CS₂. Após isso, por um longo período houveram poucos trabalhos encontrados na literatura sobre o assunto. Em 1994 as pesquisas ressurgem, com novos métodos de síntese apresentados por *Brust et al.*, o qual implementou à síntese, as substâncias estabilizantes como os polieletrólitos. Estas diminuem a energia superficial das partículas e conseqüentemente a aglomeração entre elas, permitindo assim a obtenção de partículas em escala nanométrica (Brust *et al.*, 1994; Bonifácio, 2006; Melo Jr *et al.*, 2012).

Uma característica bastante peculiar das AuNPs é conhecida como efeito de ressonância plasmônica de superfície que é causado pela oscilação coletiva dos elétrons livres na superfície da partícula, provocada pela interação com o campo elétrico de uma luz incidente. Esta oscilação se torna ressonante em comprimentos de onda específicos, que dependem do tamanho e formato das AuNPs, e pode ser detectada em análises de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (Anghinolfi, 2012; Ferreira *et al.*, 2016a; Louis e Pluchery, 2017).

As nanopartículas esféricas, por exemplo, se caracterizam por apresentarem uma banda de absorção plasmônica no comprimento de onda próximo de 520 nm. Já as nanopartículas em bastão, por sua vez, exibem duas bandas de ressonância plasmônica de superfície, pois dependendo da polarização da luz incidente, a oscilação coletiva dos elétrons pode ocorrer em dois sentidos. Desta forma as nanopartículas em bastão são caracterizadas por uma banda de absorção plasmônica, denominada como banda transversal, próxima a 520 nm semelhante às esféricas; e uma banda denominada

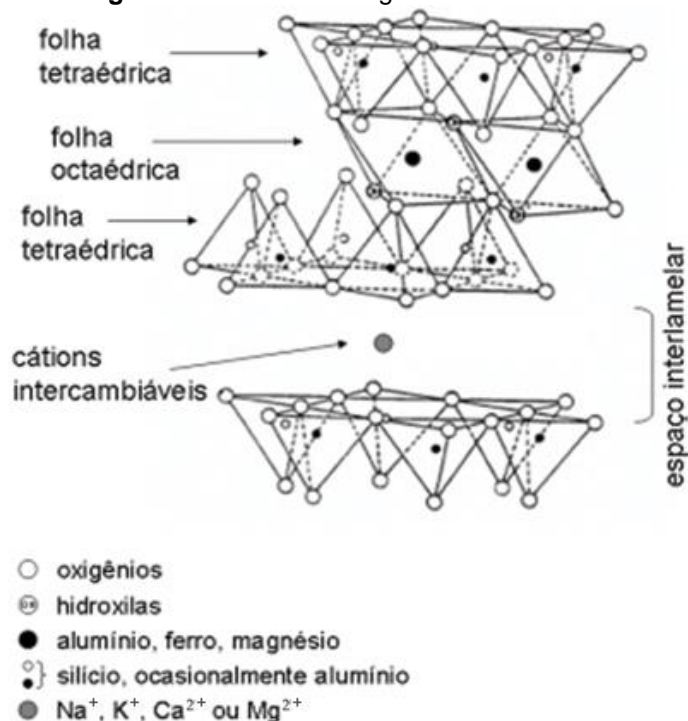
longitudinal acima de 600 nm, que varia dependendo do comprimento ou largura dos bastões (De Oliveira *et al.*; Anghinolfi, 2012; Ferreira *et al.*, 2016a; Ferreira *et al.*, 2017).

Atualmente, as AuNPs vêm sendo utilizadas em aplicações de detecção eletroquímica, onde são depositadas na superfície de eletrodos para melhorar a sensibilidade de suas respostas eletroquímicas à absorção de analitos como íons de metais potencialmente tóxicos e toxinas. Desta forma, com o uso das AuNPs existe um aumento do sinal eletroquímico por seu efeito catalítico, permitindo a detecção de elementos em quantidades cada vez mais menores (Voliani, 2013; Wang e Yu, 2013).

Ainda no contexto do uso de AuNPs para sensores eletroquímicos, dentre tantos, dois formatos de nanopartículas se destacam, sendo eles as nanopartículas esféricas chamadas de nanoesferas de ouro (AuNEs) e as nanopartículas em bastão, chamadas de nanobastões de ouro (AuNBs) (Ferreira *et al.*, 2017). Estas duas formas de nanopartículas são estudadas no presente trabalho.

1.7 Argila montmorilonita (MMT)

Argilas são argilominerais de grãos finos que podem ser definidos como materiais naturais terrosos. São partículas do solo cuja composição é de diferentes tipos de minerais, como silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, carbonatos, óxidos metálicos ou até mesmo matéria orgânica (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009). Seu principal destaque se relaciona a sua organização estrutural a qual consiste em lamelas cristalinas nanométricas, com pouco menos de 1 nm de espessura. Cada lamela é formada pelo arranjo de duas folhas cristalinas, com estrutura octaédrica ou tetraédrica, as quais permitem a troca de íons, fixadas nas extremidades das superfícies das folhas e entre os espaços interlamelares. A troca iônica através dos espaços interlamelares acaba por modificar suas propriedades físicas e químicas, favorecendo assim a formação de nanocompósitos (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009). A Figura 2 apresenta a estrutura da argila montmorilonita, a qual será utilizada neste trabalho como solução de carga negativa.

Figura 2: Estrutura da argila montmorilonita.

Fonte: (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009).

A argila do tipo montmorilonita (MMT) possui uma deficiência de cargas positivas em sua estrutura cristalina, resultando em um excesso de cargas negativas e a fim de compensar esse excesso de cargas negativas, as argilas normalmente possuem cátions de Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ ou moléculas orgânicas intercaladas em seus espaços lamelares, permitindo sua modificação com mais facilidade. Por suas propriedades adsorptivas, a argila é capaz de adsorver íons metálicos respondendo a análises eletroquímicas, podendo efetuar a detecção de metais potencialmente tóxicos (Bradl, 2005; De Barros, 2011).

1.8 Ciclodextrinas (CDs)

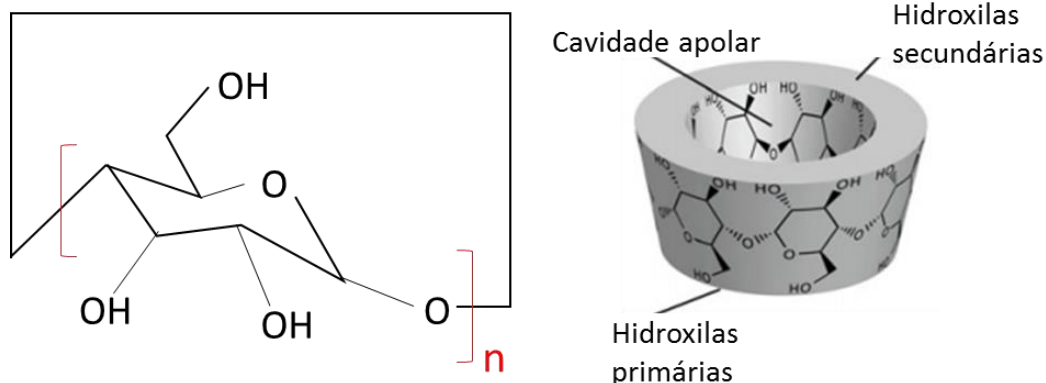
As ciclodextrinas (CDs) são oligossacarídeos cíclicos não tóxicos de fonte natural, compostas por unidades de D-glicose (Akiba e Anzai, 2017). As CDs apresentam estrutura química com formato de meio cone, cuja cavidade possui baixa polaridade, permitindo que determinados compostos de forma e tamanho apropriados possam vir a formar complexos de inclusão. Esta propriedade faz das ciclodextrinas compostos

bastante estudados perante sua capacidade adsorção de moléculas, principalmente no contexto de aplicação ambiental (Landy *et al.*, 2012).

O tamanho da cavidade das CDs depende do número de unidades de D-glicose presentes em sua composição, podendo se apresentar principalmente nas conformações α , β e γ com 6, 7 ou 8 unidades de D-glicose, respectivamente (Akiba e Anzai, 2017).

A Figura 3 apresenta uma representação esquemática das três principais conformações de ciclodextrina e de sua estrutura química (Landy *et al.*, 2012).

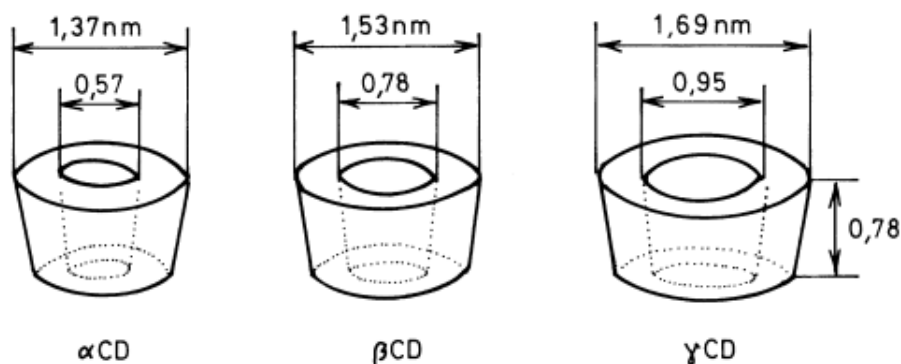
Figura 3: Representação esquemática e estrutura química da α -CD (n=6) β -CD (n=7) e γ -CD (n=8).



Fonte: Adaptado de (Landy *et al.*, 2012).

A conformação da ciclodextrina em solução é quase idêntica à sua conformação no estado cristalino, apresentando similaridade na conformação das hidroxilas primárias e secundárias (Szejtli, 2013). A rotação livre das hidroxilas primárias reduz o diâmetro efetivo da cavidade do cone. As dimensões aproximadas destas cavidades para as ciclodextrinas α , β e γ são apresentadas esquematicamente na Figura 4 (Szejtli, 2013).

Figura 4: Dimensões moleculares das ciclodextrina em nm.



Fonte: (Szejtli, 2013).

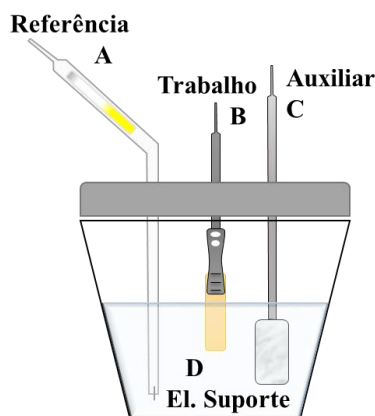
A CD escolhida para imobilização em filme LbL foi a β -CD, que apresenta cavidade de 0,78 nm e, assim como outras, apresenta potencial para adsorção de íons metálicos em seu interior (Huang *et al.*, 2013; Suárez-Cerda *et al.*, 2014).

1.9 Análises eletroquímicas

A voltametria é uma técnica eletroanalítica baseada nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada de solução em contato com esta superfície. As células eletroquímicas utilizadas são compostas por três eletrodos, sendo eles, o eletrodo de trabalho, de referência e o contra eletrodo, também conhecido como eletrodo auxiliar (Bard *et al.*, 1980; Santos, 2016).

A Figura 5 ilustra um exemplo de célula eletroquímica, onde os três eletrodos são representados. O eletrodo de referência é indicado pela letra A, o eletrodo de trabalho pela letra B e o contra eletrodo pela letra C. Além dos três eletrodos também é possível identificar o eletrólito de suporte, indicado pela letra D.

Figura 5: Representação de uma célula eletrolítica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

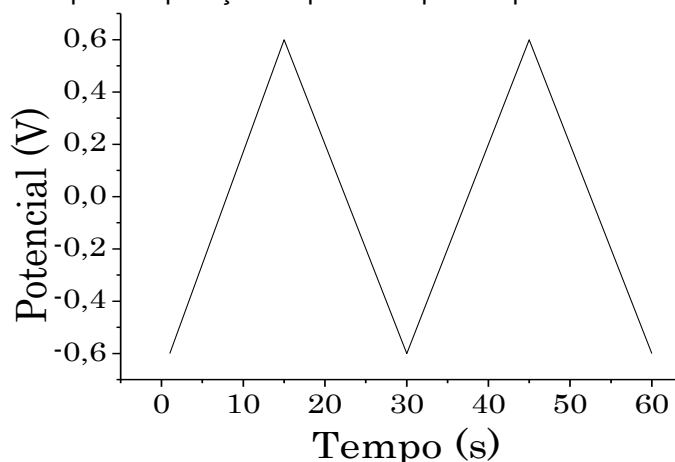
No eletrodo de trabalho o potencial é aumentado linearmente com o tempo. No eletrodo de referência, o potencial permanece constante durante o experimento. O eletrodo auxiliar foi desenvolvido para resolver algumas limitações das células de dois eletrodos. Desta forma a corrente passa pelo eletrodo de trabalho e pelo eletrodo auxiliar,

não pelo eletrodo de referência. Este eletrodo pode ser de platina, ouro, carbono vítreo entre outros (Aleixo, 2003; De Barros, 2011).

O eletrólito suporte é uma solução condutora responsável por conduzir os íons do analito até o eletrodo de trabalho, facilitando sua identificação. Na voltametria, as informações sobre o analito são obtidas pela medida da corrente elétrica (i) no eletrodo de trabalho ao se aplicar um potencial (E) ajustável. Esta corrente elétrica é obtida devido à transferência de elétrons durante o processo de oxirredução, e pode ser quantitativamente relacionada à quantidade de analito presente na célula. O registro desta corrente em função do potencial é chamado de voltamograma (Bard *et al.*, 1980; Aleixo, 2003).

Na voltametria cíclica a variação do potencial (E) é aplicado de forma triangular, onde a varredura do potencial em função do tempo é realizado iniciando em um potencial menor, indo para um potencial maior e voltando ao potencial inicial, assim fechando um ciclo voltamétrico (Bard *et al.*, 1980; Compton *et al.*, 2014; Santos, 2016). A Figura 6 faz uma representação de como é feita a aplicação do potencial (E) em função do tempo de forma triangular na voltametria cíclica.

Figura 6: Exemplo de aplicação do potencial por tempo na voltametria cíclica.



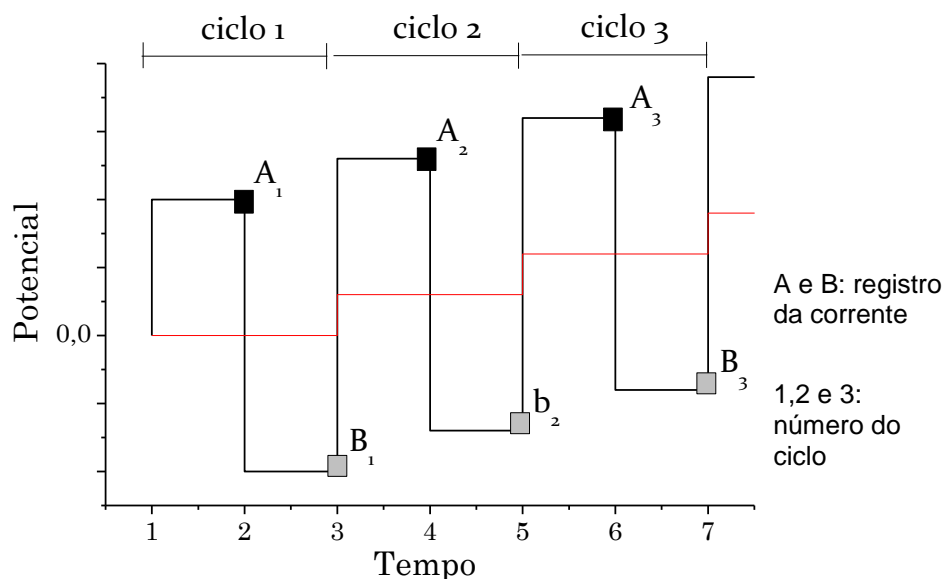
Fonte: Elaborado pelo autor.

A voltametria cíclica é uma técnica comumente utilizada para efetuar medidas eletroquímicas iniciais, ou seja, estudar sistemas eletroquímicos desconhecidos e identificar os picos de oxidação e redução dos materiais ali presentes (Bard *et al.*, 1980; Compton *et al.*, 2014; Moretto e Kalcher, 2014b; Barros, 2015).

A técnica de voltametria de onda quadrada foi inventada por Ramaley e Krause em 1969, porém melhor desenvolvida recentemente. É uma técnica versátil, rápida e de maior sensibilidade (Ramaley e Krause, 1969; Bard *et al.*, 1980; Saito e Kikuchi, 2013).

Na técnica de voltametria de onda quadrada, o potencial é aplicado em ciclos, e a cada ciclo são aplicados dois pulsos de potencial, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7: Exemplo da aplicação de potencial por tempo na voltametria de onda quadrada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os pulsos aplicados são denominados de pulso direto e pulso reverso. O pulso direto é a aplicação de um potencial mais alto e é seguido pelo pulso reverso (aplicação de um potencial mais baixo). Desta forma, duas medidas de corrente são registradas a cada ciclo, cada uma delas ao final de um pulso. Então, no primeiro ciclo, por exemplo, uma medida é realizada em potencial mais elevado, após o pulso direto (A₁), e a outra em potencial mais baixo, após o pulso reverso (B₁). Os momentos onde esta corrente é registrada podem ser observados na Figura 7 pelas marcações A e B, respectivamente. A corrente final é obtida da subtração de A por B para cada ciclo, e um gráfico de corrente final por potencial é gerado pelo software responsável (Bard *et al.*, 1980; Brett *et al.*, 1993). Como resultado da aplicação destes pulsos de potencial, existe a minimização de correntes interferentes e conseqüentemente o aumento da sensibilidade da técnica, que

é frequentemente utilizada para detecção de analitos em baixas concentrações (Osteryoung e Osteryoung, 1985; Moretto e Kalcher, 2014a; De Barros *et al.*, 2017).

2 CAPÍTULO 2 – SENSORES FABRICADOS E CARACTERIZADOS PARA OS FILMES LBL DE ARGILA

O capítulo 2 consiste na apresentação da metodologia de fabricação dos filmes LbL com argila montmorilonita (MMT) com poli(alilamina hidroclorada) (PAH) e com nanopartículas de ouro (AuNPs) sintetizadas no formato esférico (AuNEs) e em bastão (AuNBs) nas arquiteturas: (PAH/MMT)₁₀, (AuNEs/MMT)₁₀ e (AuNBs/MMT)₅. Apresentação dos resultados e discussões da caracterização destes sensores e, no final do capítulo, conclusões parciais também são apresentadas.

2.1 Preparo das soluções

Os polieletrólitos poli(alilamina hidroclorada) (PAH), Poli(vinilsulfonato de sódio) (PVS) e Poli(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS), os reagentes ácido cloroáurico (HAuCl₄), borohidreto de sódio (H₄BNa) foram obtidos comercialmente pela Sigma®.

As soluções de PAH, PVS e PSS foram utilizadas na concentração de 1 g L⁻¹. A dispersão da argila montmorilonita (MMT) foi preparada também na concentração de 1 g L⁻¹ e colocada no ultra som à temperatura ambiente durante 2 horas.

As nanoesferas de ouro (AuNEs) foram sintetizadas por redução química, utilizando como agente estabilizante o PAH 1 mmol L⁻¹, como agente redutor o borohidreto de sódio (H₄BNa) 10 mmol L⁻¹, além do ácido cloroáurico (HAuCl₄) 2 mmol L⁻¹. Estas três soluções foram preparadas separadamente e em mesmo volume. Posteriormente uniu-se o PAH à solução de H₄BNa, e só então o H₄BNa foi acrescentado à mistura (Casanova, 2010).

Os nanobastões de ouro (AuNBs) foram sintetizados no laboratório da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP pela colaboradora Dra. Anerise de Barros como descrito por Dong Xu e companheiros (Xu, Dong *et al.*, 2014).

Como a argila (MMT) tende a adsorver sais em solução, o eletrólito suporte utilizado foi uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl), impedindo assim, possíveis interferências dos sais presentes em soluções tampão, que são comumente utilizadas como eletrólito suporte em sistemas eletroquímicos. O eletrólito suporte foi preparado

utilizando água ultrapura acidificada com HCl 37% até alcançar o pH 3,0 medido em pHmetro com porcentagem de erro de calibração abaixo de 1,5%.

As soluções dos analitos Cu^{2+} e Cd^{2+} foram preparadas individualmente a partir dos sais cloreto de cádmio (CdCl_2) e cloreto de cobre (II) (CuCl_2), ambos na concentração de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ e solubilizadas na mesma solução utilizada como solução de eletrólito suporte (solução aquosa de HCl pH 3).

2.2 Limpeza dos substratos para a fabricação dos filmes LbL

Os filmes LbL foram montados em diversos tipos de substrato, dependendo do tipo de caracterização empregada. Foram utilizados substratos de quartzo para análises de espectroscopia Uv-Vis, com dimensão de 0,7cm de largura por 3 cm de comprimento; silício para análises de FTIR, com dimensão de 1 cm de largura por 2,5 cm de comprimento; vidro para difração de raios x, com dimensão de 0,5 de largura por 3 cm de comprimento; e lâmina de vidro recoberta com óxido de estanho dopado com índio (ITO) para análises eletroquímicas, com dimensão de 0,5 cm de largura por 2,5 cm de comprimento. A limpeza e preparo destes substratos para a montagem dos filmes será descrita nos itens seguintes.

2.2.1 Substratos de quartzo, vidro e silício

Para efetuar a limpeza do quartzo, vidro e silício, álcool etílico 95 % foi passado delicadamente sobre a superfície dos materiais com o auxílio de um cotonete. Posteriormente, o procedimento foi repetido com acetona 99,5% e o substrato foi então imerso em água ultrapura por um minuto.

Para o processo de hidrofilição das lâminas foi preparada uma solução alcalina, contendo 5 partes de água ultrapura para 1 parte de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 35% e 1 parte de hidróxido de amônio (NH_4OH) 28% NH_3 ; e uma solução ácida contendo 6 partes de água ultrapura para 1 parte de peróxido de hidrogênio 35% e 1 parte de HCl 37%. As lâminas foram imersas na solução alcalina e aquecidas por chapa de aquecimento a 80°C por 10 minutos. Após isso, os materiais foram lavados em água ultrapura. Neste ponto do procedimento, as lâminas de silício estão suficientemente

hidrofilizadas, sendo secas em ar comprimido e armazenadas sem passar pelas próximas etapas de hidrofilização.

As lâminas de quartzo e vidro foram imersas na solução ácida, aquecida em mesma temperatura por mais 10 minutos. Por fim, as lâminas foram lavadas novamente em água ultrapura e mantidas na geladeira até a sua utilização.

Ressalta-se que as lâminas de silício utilizadas nas análises de FTIR foram hidrofilizadas apenas em solução alcalina.

2.2.2 Substratos de ITO

As lâminas de ITO foram lavadas em água ultrapura, imersas em álcool isopropílico 99,9% e colocadas no sonicador sem aquecimento por 30 minutos. Só então foram secas com ar comprimido e armazenadas em placas de petri com o lado condutor posicionado para cima e sobre papel macio até a utilização.

2.3 Metodologia de construção dos filmes LbL

Os filmes foram montados pela técnica *LbL* utilizando como polieletrólitos positivos a PAH as AuNEs e os AuNBs; e como polieletrólitos negativos o PVS, PSS e a argila MMT.

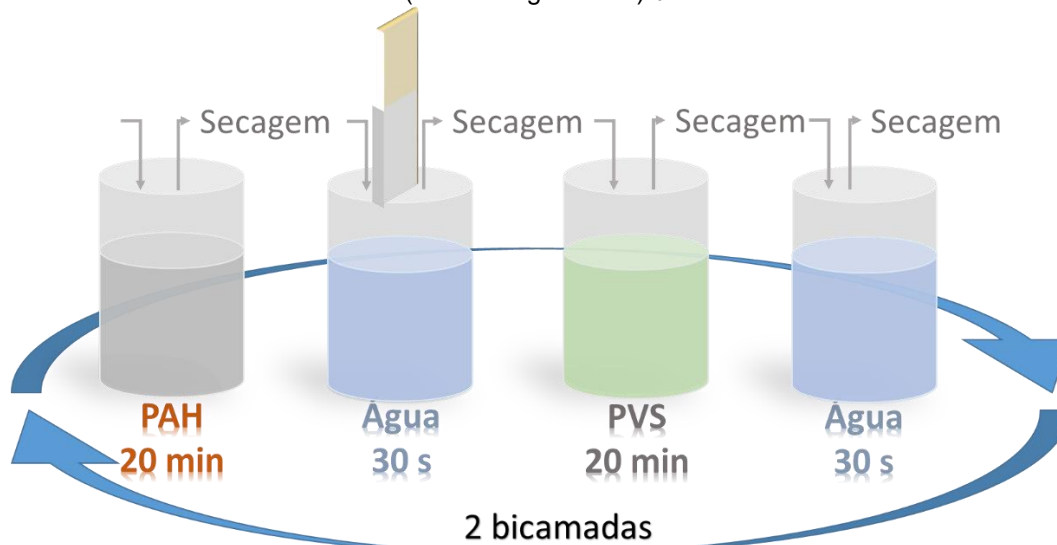
Primeiramente, o substrato foi preparado conforme descrito no item 2.2. Após o preparo do substrato, bicamadas de colchão foram construídas com os polieletrólitos PAH, PVS e PSS anteriormente ao crescimento do filme, para manter a uniformidade do substrato. A importância destas bicamadas se deve ao recobrimento do substrato, mantendo a superfície onde ocorrerá a deposição dos polieletrólitos de interesse sempre a mesma (Bandeira, 2012).

As arquiteturas foram testadas com relação ao número de bicamadas de colchão e dos polieletrólitos de interesse, bem como o tempo de deposição em cada solução de polieletrólito.

2.3.1 Montagem dos filmes de PAH e MMT

Para os filmes montados com PAH e argila MMT foram utilizadas duas bicamadas de colchão compostas de PAH e PVS com tempo de deposição de 20 minutos cada, (obtidos experimentalmente). Após este tempo, o filme foi cuidadosamente seco com ar comprimido e mergulhado em água ultrapura por 30 segundos para a etapa de lavagem, onde são removidos os materiais não adsorvidos à superfície. Após a lavagem, o filme é seco novamente com ar comprimido e mergulhado na próxima solução de polieletrólito. Estas etapas foram esquematizadas na Figura 8.

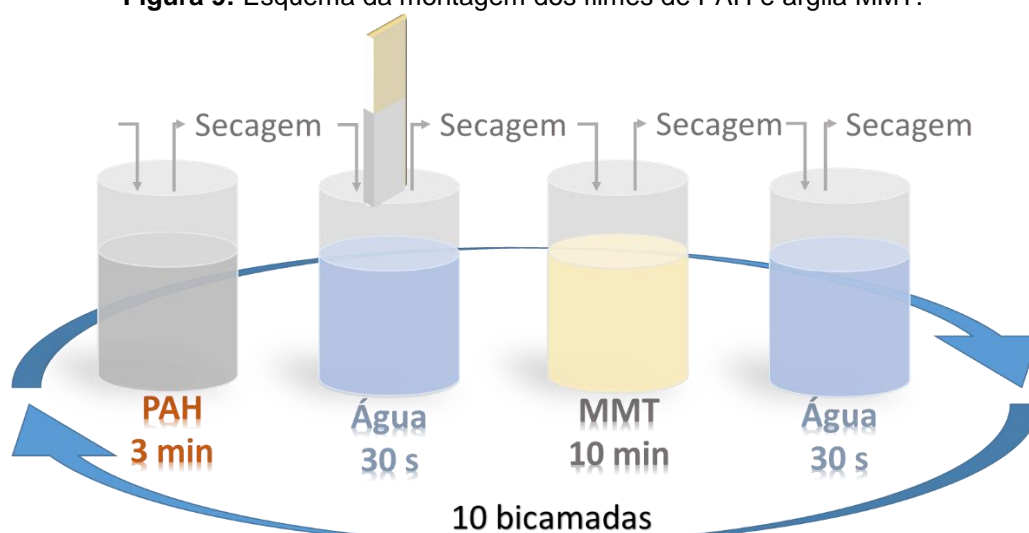
Figura 8: Esquema da montagem das camadas de colchão para os filmes de (PAH/argila MMT)₁₀ e (AuNEs/argila MMT)₁₀.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após as bicamadas de colchão foi iniciado o crescimento de 10 bicamadas utilizando o PAH como solução de carga positiva e a argila MMT como dispersão de carga negativa. O tempo de deposição em cada solução foi de 3 minutos no PAH, 10 minutos na argila MMT e 30 segundos de lavagem em água ultrapura após a imersão em cada polieletrólito (De Barros *et al.*, 2014). Entre cada imersão, o substrato foi seco com ar comprimido. Na Figura 9 é apresentado um esquema ilustrativo da montagem das bicamadas contendo PAH e MMT.

Figura 9: Esquema da montagem dos filmes de PAH e argila MMT.

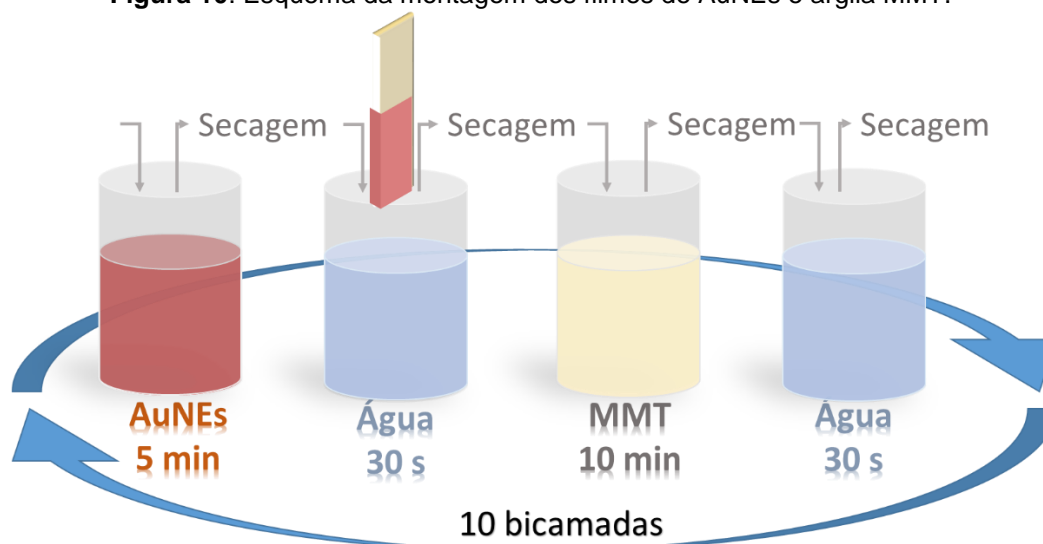


Fonte: Elaborado pelo autor.

2.3.2 Montagem dos filmes de AuNEs e MMT

Após as duas bicamadas de colchão serem construídas conforme a Figura 8, foi feito o crescimento de 10 bicamadas utilizando as AuNEs como polieletrólito positivo com tempo de deposição de 5 minutos e a argila MMTNa⁺ como polieletrólito negativo com tempo de deposição de 10 minutos (De Barros *et al.*, 2017). Como no crescimento do colchão, o substrato foi lavado em água ultrapura por 30 segundos entre as deposições e seco com ar comprimido após a cada imersão, como ilustra a Figura 10.

Figura 10: Esquema da montagem dos filmes de AuNEs e argila MMT.



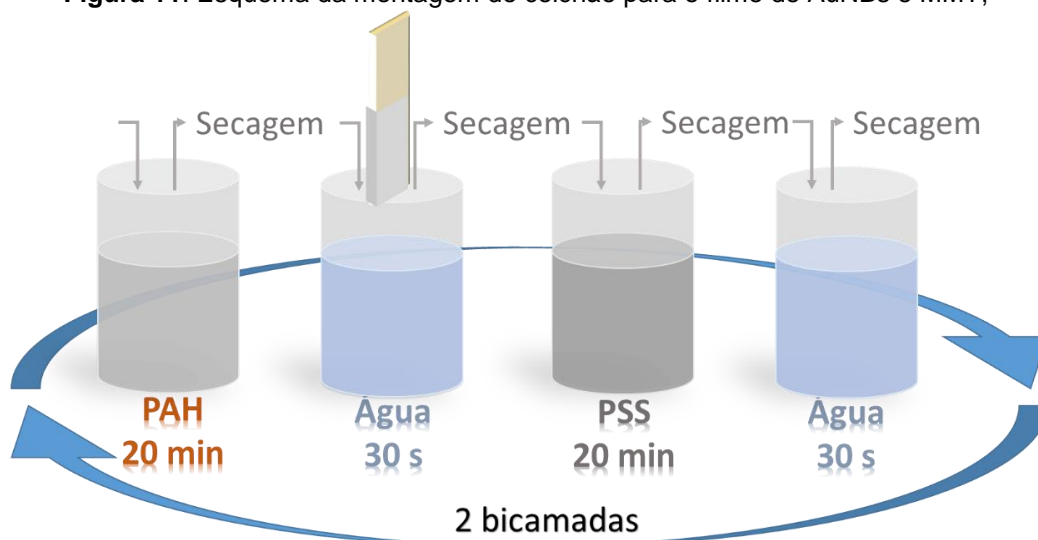
Fonte: Elaborado pelo autor.

É importante ressaltar que a carga positiva da suspensão de AuNEs é atribuída ao polieletrólito PAH, utilizado para estabilizar as AuNEs.

2.3.3 Montagem dos filmes de AuNBs e MMT

As duas bicamadas de colchão dos filmes com AuNBs e argila MMT foram construídas com os polieletrólitos PAH e PSS como ilustra a Figura 11.

Figura 11: Esquema da montagem do colchão para o filme de AuNBs e MMT,

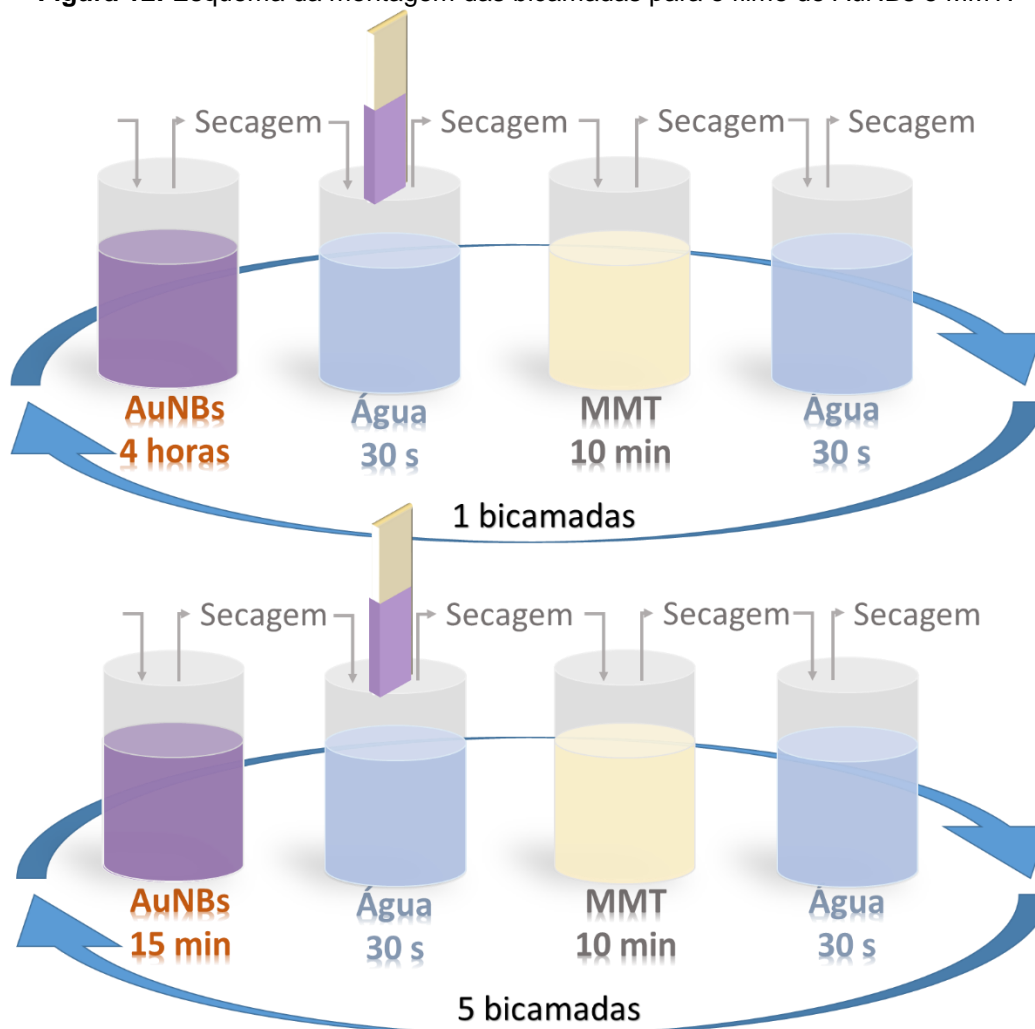


Fonte: Elaborado pelo autor.

A alteração do eletrólito PVS pelo PSS foi realizada buscando melhorar a interação das bicamadas suporte com a camada de adesão de AuNBs, esta verificação foi realizada experimentalmente.

As bicamadas de interesse foram montadas usando as AuNBs como polieletrólito positivo e MMT como negativo, com tempos de deposição de 15 e 10 minutos, respectivamente, lavagens de 30 segundos em água ultrapura e secagem com ar comprimido após cada deposição e lavagem (De Barros *et al.*, 2017). Entretanto, o tempo de deposição da primeira camada de AuNBs diferiu das demais, mantendo o filme em solução durante 4 horas para melhorar a adsorção. A montagem deste filme foi feita em 5 bicamadas, e o esquema está ilustrado na Figura 12.

Figura 12: Esquema da montagem das bicamadas para o filme de AuNBs e MMT.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.4 Metodologia de caracterização dos filmes LbL

2.4.1 Espectroscopia UV-Vis

Para as análises de espectroscopia na região do ultravioleta e visível foi utilizado um equipamento espectrofotômetro Thermo Scientific modelo Genesys 10uv, alocado no laboratório Finep1- Materiais da UFSCar/Sorocaba. As análises de espectroscopia UV-Vis possibilitaram a avaliação do crescimento dos filmes, permitindo a determinação da melhor arquitetura de montagem para cada filme. O substrato foi previamente analisado como linha de base para as próximas medidas de espectroscopia UV-Vis, as quais foram efetuadas ao término da deposição de cada bicamada. Assim, compondo uma sequência de espectros foi possível observar o aumento da absorbância nos comprimentos de onda característicos dos materiais depositados. O aumento da intensidade das bandas é diretamente relacionado a quantidade de material adsorvido a cada bicamada. Os polieletrólitos PAH e PVS não absorvem luz nesta região, permitindo a utilização destes para a montagem de filmes que possibilitem a análise do crescimento das camadas de argila MMT, AuNEs e de AuNBs separadamente, bem como unidas na arquitetura escolhida.

2.4.2 Espectroscopia de infravermelho FTIR

Os espectros de FTIR foram obtidos em modo transmissão, no Grupo de Polímeros Bernhard Gross, do IFSC/USP, em um equipamento Thermo Nicolet, modelo Nexus 470, com resolução de 4 cm^{-1} .

Substratos de silício foram limpos e hidrofílicos como descrito no item 2.2.1 e as amostras foram preparadas pelos polieletrólitos de forma individual (*cast*) e nos filmes LbL. Para as amostras individuais, os materiais PAH, PVS, PSS, argila MMTNa⁺, AuNEs e AUNBs foram imobilizados como filmes *cast* na superfície do substrato de silício limpo. Para isso 100 μL de cada solução foi depositada sobre o substrato. Após a secagem na estufa, a próxima gota foi depositada sobre a anterior, efetuando um total de 5 deposições. Para as amostras dos filmes LbL estes foram montados sobre o substrato de silício como descrito no item 2.3.

2.4.3 Espectroscopia de Difração de Raios X

Os experimentos de difração de raios X foram realizados no IFSC-USP - São Carlos, em um equipamento Rigaku Rotaflex, Modelo RU200B, Anodo Rotatório de Cu, usando comprimento de onda igual a 1.542 Å, Camara Multipositer - Goniometro Horizontal. As medidas foram feitas pelo técnico José Augusto Lopes da Rocha.

A análise foi efetuada em duas amostras, utilizando substratos de vidro preparados como descrito no item 2.2.1. Sobre os substratos limpos, foram construídos dois filmes, um preparado com AuNEs e argila MMT, e o outro preparado com AuNBs e argila MMT. Os esquemas de montagem destes filmes são descritos nos itens 2.3.2 e 2.3.3 acima respectivamente.

As imagens obtidas por difração de raios x foram realizadas visando a caracterização das AuNPs presentes nos filmes, verificando a sua presença e permitindo realizar o cálculo o seu tamanho médio através da equação de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Equação 1}$$

onde D é o diâmetro médio da partícula, K é a constante de Scherrer considerada 0,89 para AuNBs e 0,94 para AuNEs (Li *et al.*, 2009), λ é o comprimento de onda, β é a largura integral das linhas de difração em radianos e θ é o ângulo de Bragg.

2.4.4 Varredura de potencial por voltametria cíclica

As análises de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato galvanostático da AutoLab modelo PGSTAT30 e software NOVA 2.1, alocado no laboratório Finep 1 - Materiais da UFSCar/Sorocaba. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS), composto de mercúrio e cloreto de mercúrio I (Hg/Hg₂Cl₂); como contra eletrodo, foi utilizada uma lâmina de platina de 0,99cm²; e como eletrodo de trabalho foi utilizado o substrato de ITO recoberto com o filme LbL nas diferentes arquiteturas desejadas. O eletrólito suporte utilizado para as medidas foi uma solução aquosa de HCl pH 3,0.

Os parâmetros utilizados nas medidas foram: faixa de potencial de -1,0 a 0,3 V, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, realizando três ciclos de varredura por medida; apenas o terceiro ciclo de cada medida foi utilizado como resultado.

Uma célula eletroquímica com capacidade de 20 mL foi utilizada como mostrado na Figura 5, sendo que os eletrodos foram mergulhados em 10 mL da solução de eletrólito suporte. Após realizar uma medida de voltametria cíclica nesta solução, sem os íons de interesse, uma alíquota da solução estoque de Cd²⁺ foi adicionada na célula. A mesma foi colocada sob agitação durante um minuto para homogeneização do sistema, após este tempo, outra medida de voltametria cíclica foi realizada em mesma faixa de potencial. A concentração de íons Cd²⁺ dentro da célula eletroquímica ao final da agitação foi de 167,5 ppm. Estas medidas foram realizadas para os filmes de (PAH/MMT), (AuNEs/MMT) e (AuNBs/MMT). Ao término dos experimentos, o sistema foi devidamente limpo, e os filmes foram lavados em água ultrapura.

Um novo sistema foi montado com os mesmos eletrodos e 10 mL da solução de eletrólito suporte. Neste sistema cada filme foi ciclado por repetidas medidas de voltametria cíclica, entre a faixa de potencial de -1,0 a 0,3 V, até sua estabilização. Retornando ao seu estado inicial, uma nova sequência de medidas foi realizada, porém adicionando no lugar do Cd²⁺, uma alíquota da solução estoque de Cu²⁺. Após agitação de um minuto, outra medida de voltametria cíclica foi realizada. A concentração dos íons Cu²⁺ na célula eletroquímica após a homogeneização foi de 11,2 ppm.

Os gráficos resultantes das análises de voltametria cíclica e de onda quadrada foram gerados pelo software Nova. Porém para ter o valor real de corrente em diferentes experimentos, a corrente deve ser relacionada à área geométrica do eletrodo de trabalho utilizado. O resultado desta relação é chamado de densidade de corrente (J) e é dado pela equação 2:

$$\text{Densidade de corrente} = \frac{\text{corrente}}{\text{área do eletrodo de trabalho}} \cdot \quad \text{Equação 2}$$

Assim, os gráficos foram plotados em densidade de corrente J por potencial (E) vs o eletrodo de referência (ECS).

2.4.5 Voltametria de onda quadrada

Para as análises de voltametria de onda quadrada foi utilizado o mesmo equipamento, software, eletrodos e eletrólito suporte das análises de voltametria cíclica do item 2.4.3 acima.

Os parâmetros selecionados para realização das análises foram definidos experimentalmente, sendo o potencial de deposição de $-0,5$ V por 30 s, janela de potencial de $-1,00$ a $0,15$ V, amplitude de 50 mV, frequência de 30 Hz em passos de 1 mV.

Os eletrodos de trabalho (ITO) foram modificados pela construção dos filmes segundo as instruções dos itens 2.3.1, 2.3.2 e 2.3.3. O eletrodo de trabalho modificado foi colocado na célula eletrolítica representada na Figura 5 juntamente com o contra eletrodo de platina e o eletrodo de referência ECS. A célula eletroquímica foi preenchida com 10 mL da solução de eletrólito suporte (solução aquosa de HCl pH 3).

Inicialmente, foi realizada uma medida no sistema descrito, utilizando o ITO não modificado em solução de eletrólito suporte, visando a identificação de seu pico característico. As próximas medidas foram realizadas com os eletrodos de trabalho modificados.

Para iniciar as análises de voltametria de onda quadrada nos eletrodos modificados, o eletrodo de trabalho escolhido foi acoplado ao sistema e ciclado na solução de eletrólito suporte por medidas de voltametria cíclica até a sua estabilização. Em seguida, foram realizadas 10 medidas de voltametria de onda quadrada sem a aplicação do potencial de deposição, visto que as espécies em solução (H^+Cl^-) não devem adsorver na superfície do eletrodo de trabalho. Estas medidas são os brancos para o ITO modificado. Após a realização desses experimentos foram realizadas adições da solução estoque de Cd^{2+} ao eletrólito suporte. Posteriormente, a solução do sistema foi agitada por um minuto para a dispersão dos íons presentes em solução e só então foi iniciada a medida de voltametria de onda quadrada. Esta sequência de passos foi repetida a cada adição.

Para as análises de detecção de íons Cu^{2+} , os filmes foram lavados em água ultrapura e novamente ciclados em solução de eletrólito suporte entre a faixa de potencial

de -1,00 a 0,15 V para remoção do material adsorvido e estabilização. Após limpos e estabilizados, foram realizadas as 10 medidas de branco seguidas das adições da solução estoque de Cu^{2+} realizadas uma a uma da mesma forma como descrito para os íons Cd^{2+} .

Os gráficos foram plotados em densidade de corrente J por potencial vs o E segundo a Equação 2. Como foi verificada variação de corrente entre as triplicatas, os valores de densidade de corrente obtidos do branco foram subtraídos de todas os pontos da curva analítica, mantendo o branco com densidade de corrente igual a 0.

As curvas analíticas foram plotadas em densidade de corrente por concentração dos íons em partes por milhão (ppm) e para isso foi utilizada a média da densidade de corrente obtida de três repetições da mesma análise.

O cálculo do limite de detecção (LD) foi realizado pela seguinte equação:

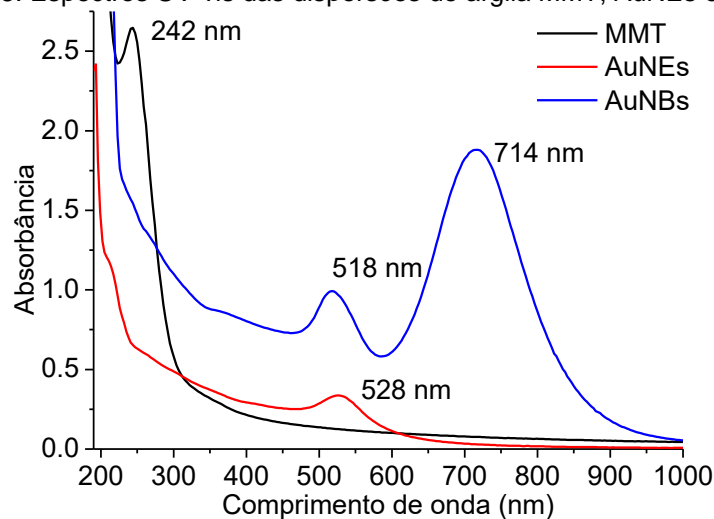
$$LD = \frac{3 \cdot S_y}{S} \quad \text{Equação 3}$$

onde S_y é a derivação padrão dos valores de inclinação dos brancos e S é a sensibilidade do eletrodo na presença do analito (Loock e Wentzell, 2012). A sensibilidade do eletrodo é obtida pelo valor da inclinação da reta traçada no limite linear da curva analítica através da equação da reta.

2.5 Resultados da espectroscopia UV-Vis

Durante as análises de espectroscopia UV-Vis, foi possível verificar, com base na lei de Beer, o aumento da concentração dos materiais depositados na superfície do substrato a cada bicamada de filme construída. Para isso, primeiramente foram analisados por espectroscopia UV-Vis as dispersões de argila MMT, AuNEs e AuNBs. Seus espectros de absorção estão apresentados na Figura 13.

Figura 13: Espectros UV-vis das dispersões de argila MMT, AuNEs e AuNBs.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No espectro da dispersão de Argila MMT é possível observar uma banda com máximo de absorção no comprimento de onda de 242 nm, que caracteriza a banda de transição da transferência de carga do grupo Fe-OH, que compõem a estrutura cristalina da argila MMT (Karickhoff e Bailey, 1973).

No espectro da solução de AuNEs observa-se uma banda característica no comprimento de onda de 528 nm que se refere aos plasmons de superfície gerados pela incidência de luz nas AuNEs (Anghinolfi, 2012). Uma banda discreta também pode ser observada no comprimento de onda de 206 nm e está relacionada ao sal de ouro não reduzido.

No espectro de absorção da solução de AuNBs é possível observar duas bandas características para nanobastões, a banda transversal de absorção registrada no comprimento de onda de 518 nm, e a banda longitudinal, no comprimento de onda de 714 nm. Estas bandas estão associadas aos plasmons de superfície dos AuNBs (Anghinolfi, 2012).

Posteriormente, foram obtidos os espectros de absorção referentes aos crescimentos dos filmes LbL nas três diferentes arquiteturas depositadas. Estas arquiteturas estão indicadas na Tabela 3 e os resultados e as discussões serão apresentados a seguir.

Tabela 3: Apresentação das arquiteturas utilizadas para construção dos filmes *LbL*.

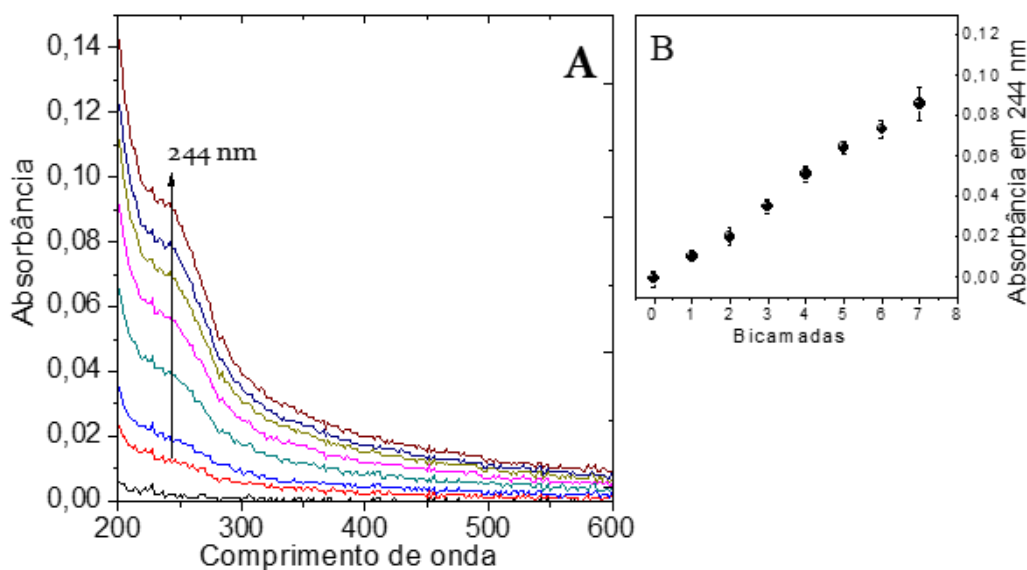
	Colchão			Filme		
	*Pol. positivo	Pol. negativo	nº de bicamadas	Pol. positivo	Pol. negativo	nº de bicamadas
(PAH/MMT)	PAH	PVS	2	PAH	Argila MMT	7
(AuNEs/MMT)	PAH	PVS	2	AuNEs	Argila MMT	7
(AuNBs/MMT)	PAH	PSS	2	AuNBs	Argila MMT	7

*Poli-eletrólito

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.5.1 Crescimento do filme (PAH/MMT)

No filme de (PAH/MMT)₇, foi possível verificar o crescimento do filme de argila MMT sem a presença de nanopartículas de ouro. Como o PAH não apresenta absorção de luz na região analisada, a única banda formada é pertencente à adsorção da argila MMT. Os espectros obtidos ao final de cada bicamada e a absorção das bicamadas em 244 nm estão apresentados na Figura 14, onde a linha de cor preta representa a medida realizada após a construção das duas bicamadas de colchão. Os experimentos foram realizados em triplicatas.

Figura 14: (a) Espectros UV-Vis do filme (PAH/MMT); (b) Absorção das bicamadas filme em $\lambda = 244$ nm.

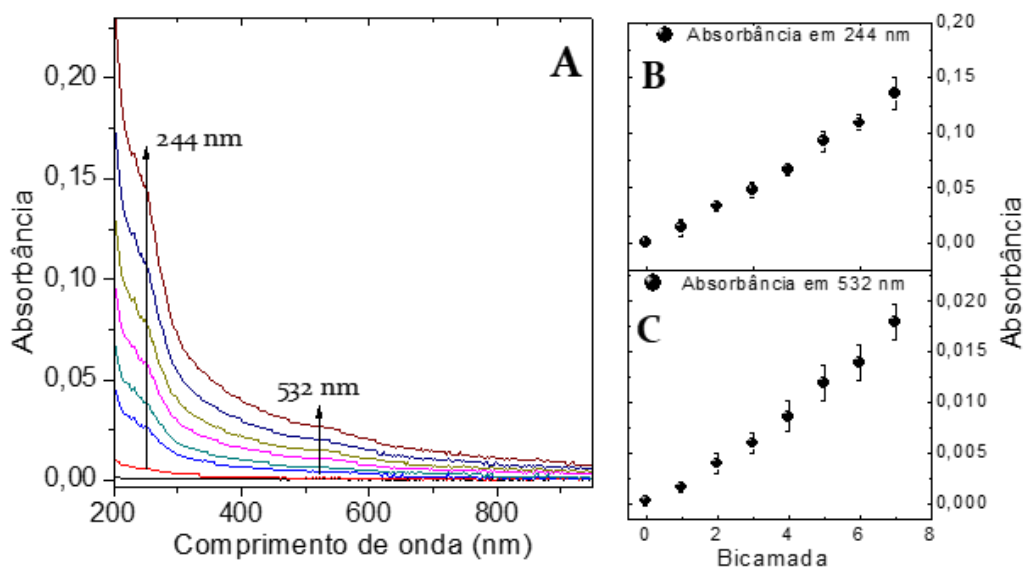
Fonte: Elaborado pelo autor.

O crescimento do filme foi monitorado pela banda em 244 nm está relacionado à transferência de carga do grupo Fe-OH presente na estrutura cristalina da argila. Este comprimento de onda é condizente com a análise da dispersão de argila MMT apresentada na Figura 13 (De Barros, 2014). Na Figura 14b é possível observar o crescimento linear do filme nas 7 bicamadas, indicando que em todas as bicamadas a mesma quantidade de material está sendo adsorvida.

2.5.2 Crescimento do filme (AuNEs/MMT)

Este filme, crescido com bicamadas de AuNEs e argila MMT apresentou bandas em 244 e 532 nm. Os espectros obtidos ao final do crescimento de cada bicamada e a absorção das bicamadas nestes comprimentos de onda estão apresentados na Figura 14. Os experimentos foram realizados em triplicatas.

Figura 15: (a) Espectros UV-Vis do filme (AuNEs/MMT) (b) Absorção das bicamadas em $\lambda = 244$ nm; (c) Crescimento do filme em $\lambda = 532$ nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir do espectro de absorção UV-Vis das bocamadas do filme (Figura 15a), é possível observar o aumento na intensidade da banda da argila MMT no comprimento de onda de 244 nm, e um sutil crescimento da banda no comprimento de onda de 532 nm relacionado à adsorção das AuNEs. As bandas observadas no espectro são

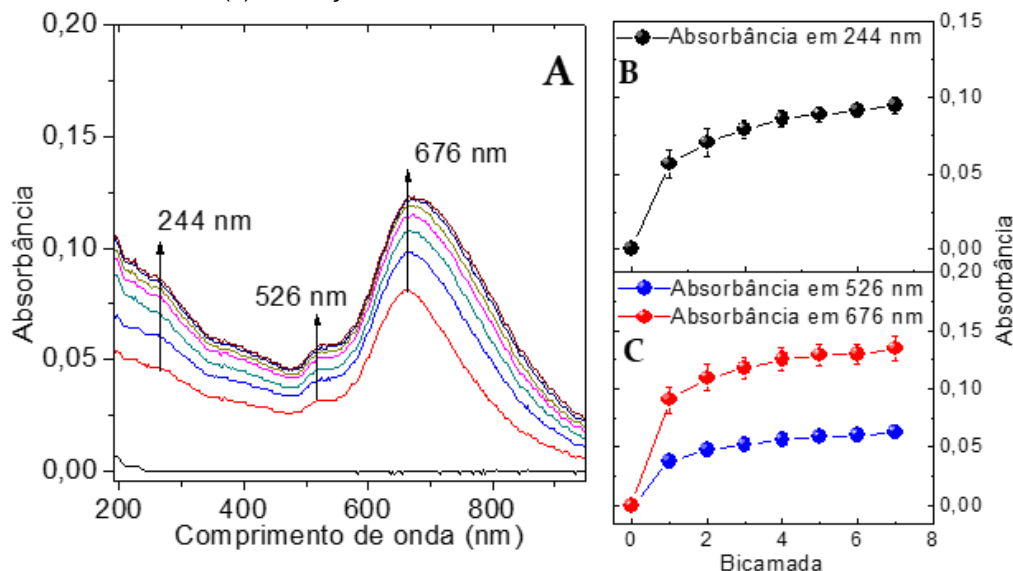
formadas em comprimentos de onda condizentes com os obtidos das análises das soluções (Figura 13), onde a banda de absorção plasmônica das AuNEs está em 528 nm e a banda da transferência de carga do Grupo Fe-OH na estrutura da argila em 242 nm.

O comportamento do crescimento do filme foi monitorado pela absorção da banda em 244 nm (Figura 15b) associada à adsorção da MMT no filme a cada bicamada depositada e pela absorção da banda em 532 nm (Figura 15c) relacionada com a adsorção das AuNEs no filme em cada bicamada. É possível observar um comportamento linear para a adsorção de argila MMT e das AuNEs. Também é possível notar que, em comparação ao filme de arquitetura (PAH/MMT)₇, houve uma maior adsorção de argila MMT, indicado pela absorbância na 7ª bicamada. Este aumento indica que uma maior concentração de argila foi adsorvida sobre a superfície do substrato.

2.5.3 Crescimento do filme (AuNBs/MMT)

Os filmes da triplicata foram crescidos com bicamadas de AuNBs e argila MMT onde, como descrito no item 2.3.3, apenas na primeira bicamada o substrato permaneceu na solução de AuNBs pelo período de 4 horas, visando melhorar sua adsorção. Os espectros UV Vis coletados ao final de cada bicamada e a absorção de cada bicamada dos filmes nos comprimentos de onda de 244 nm, 526 nm e 676 nm estão apresentados na Figura 16.

Figura 16: (a) Espectros UV-Vis dos filmes (AuNBs/MMT) (b) Absorção das bicamadas do filme em $\lambda = 244$ nm; (c) Absorção das bicamadas do filme em $\lambda = 526$ e 676 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da figura é possível verificar a banda relacionada à transferência de carga do grupo Fe-OH da argila no comprimento de onda de 244 nm e as duas bandas relacionadas aos plasmões de superfície características dos AuNBs, a banda transversal em 526 nm e a banda longitudinal em 676 nm. A banda da argila MMT e a banda transversal foram condizentes aos espectros das dispersões apresentados na Figura 13. Porém, a banda transversal dos AuNBs foi deslocada do comprimento de onda de 714 nm para 676 nm. Este deslocamento pode ser relacionado ao tamanho dos nanobastões adsorvidos na superfície do filme, com relação à dispersão de tamanhos presentes na solução.

A partir das absorvâncias observadas no comprimento de onda de 244 nm (Figura 16b) é possível verificar o aumento não linear da concentração de argila MMT adsorvida sobre o filme a cada bicamada. A adsorção máxima, na 7ª bicamada, foi correspondente a uma absorvância de 0,09, que embora seja maior quando comparada à do filme (PAH/MMT)₇, não apresenta aumento significativo após a bicamada 4.

O mesmo comportamento da absorvância ocorre no crescimento dos AuNBs (Figura 16c), nos comprimentos de onda de 526 e 676 nm. O aumento no tempo de adsorção da primeira bicamada resultou em uma significativa adsorção de material de carga positiva, com isto as forças de adsorção da próxima camada, mesmo que esta não

tenha aumentado seu tempo de adsorção, foram maiores, resultando em uma maior deposição para ambos os materiais da primeira bicamada. É importante ressaltar que esta camada de AuNBs com maior tempo de deposição foi construída como uma camada de adesão, sem ela não houve crescimento do filme pela fraca interação das NPs com os polieletrólitos utilizados como colchão. Durante as próximas bicamadas, o filme tende à estabilidade, reduzindo significativamente a concentração de material adsorvido. Com isto, considerando os crescimentos resultantes da desta arquitetura, foi determinado que 5 bicamadas nesta arquitetura seriam utilizadas para os demais testes.

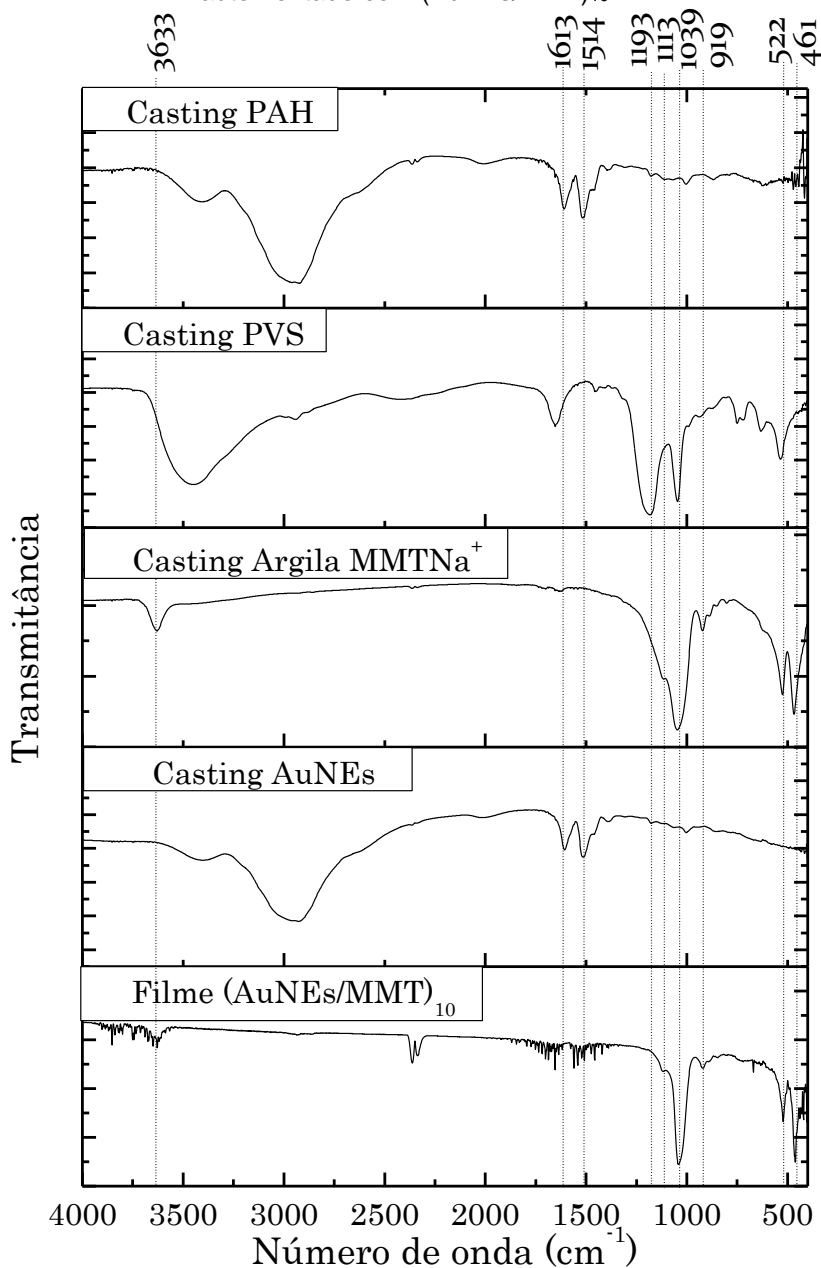
2.6 Resultados da espectroscopia de infravermelho FTIR

As análises de espectroscopia de infravermelho FTIR foram realizadas com os materiais PAH, PVS, PSS, argila MMTNa⁺, AuNEs e AuNBs individualmente como filme cast e nos filmes LbL nas arquiteturas (AuNEs/MMT)₁₀, (AuNBs/MMT)₅.

Os resultados foram organizados de forma a apresentar os espectros obtidos do filme e dos compostos individuais em uma mesma figura. Os resultados para cada arquitetura são apresentados a seguir.

Na Figura 17, são apresentados os espectros de FTIR para o filme de 10 bicamadas construído com a arquitetura (AuNEs/argila MMT), e dos filmes cast de PAH, PVS, AuNEs e MMT.

Figura 17: Espectros de FTIR dos filmes cast de PAH, PVS, argila MMT e AuNEs e do filme automontado com $(\text{AuNEs/MMT})_{10}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

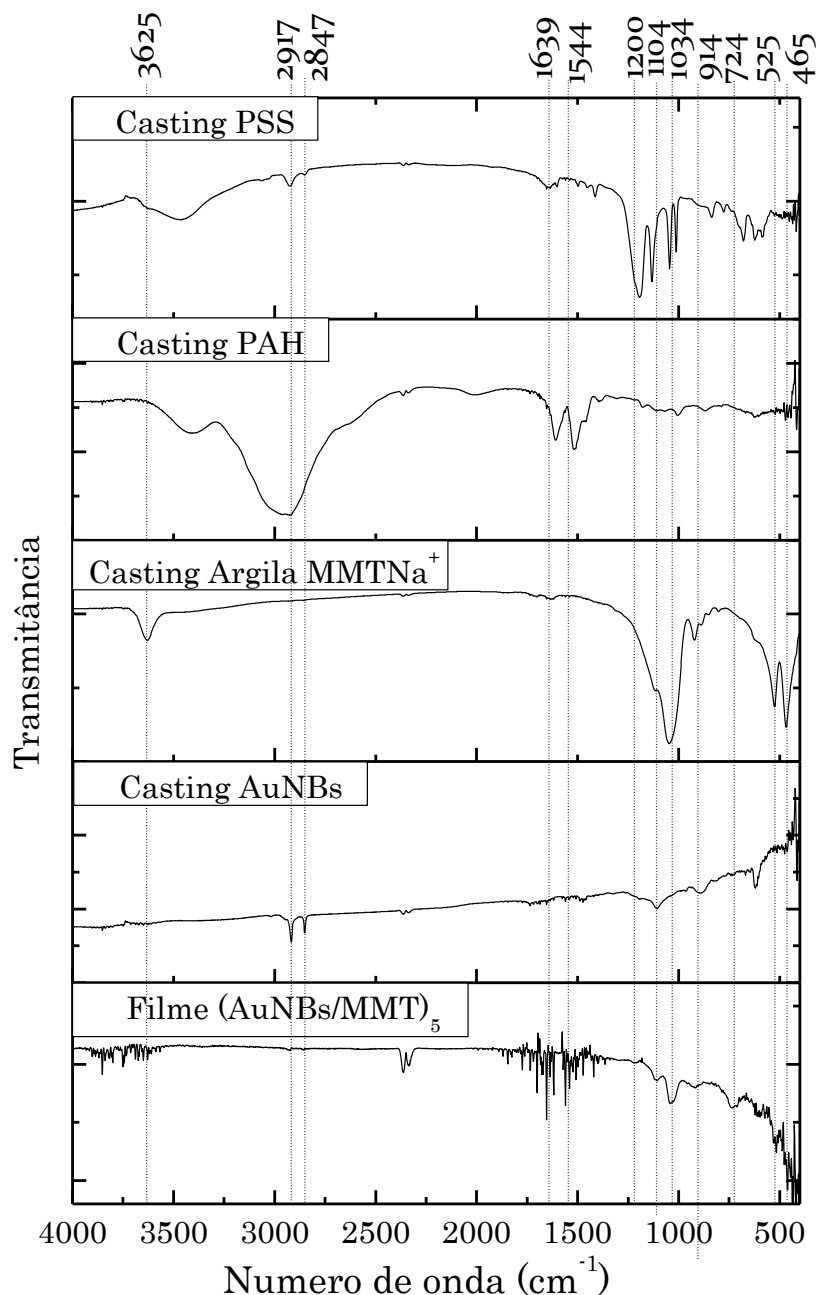
O espectro resultante para o filme apresentou ruído devido a sua baixa espessura, porém ainda assim foi possível identificar bandas características dos materiais nele presentes. Bandas características da argila puderam ser evidenciadas em 461, 522, 919, 1039, 1113 e 3633 cm^{-1} . As bandas em 461, 522 e 919 cm^{-1} estão relacionadas as deformações assimétricas e simétricas dos grupos Al-OH, Al-O e Fe-O, que constituem a estrutura cristalina da argila MMT (De Barros, 2011). As bandas em 1039, 1113 e 3633

cm^{-1} correspondem ao estiramento do grupo Si-O e Si-OH. As bandas em 1514 e 1613 cm^{-1} correspondem aos modos de vibração tesoura e balanço do NH_3^+ do PAH. Uma banda característica do enxofre com as AuNEs aparece muito sutilmente em 1193 cm^{-1} correspondente ao estiramento da interação S-Au (Pavia *et al.*, 2010; De Barros *et al.*, 2017).

Considerando que na síntese das AuNEs, o reagente de maior proporção utilizado é o PAH, é perceptível a semelhança entre as amostras de PAH e de AuNEs, assim podendo o PAH encobrir bandas características das AuNEs.

A Figura 19 ilustra os espectros obtidos para os filmes casting de PAH, PSS, argila MMT, AuNBs e do filme na arquitetura (AuNBs/argila MMT)₅.

Figura 18: Espectros de FTIR dos filmes *cast* de PAH, PSS, argila MMT e AuNBs e do filme automontado construído na arquitetura (AuNBs/MMT)₅.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O filme LbL com 5 bicamadas, por sua baixa espessura apresenta o espectro com ruídos. Mesmo assim, foi possível verificar bandas características em 465, 525, 724, 914, 1034, 1104, 1200, 1544, 1639, 2847, 2917 e 3625 cm^{-1} . As bandas em 465, 525, 724 e 914 cm^{-1} estão associadas às deformações assimétricas e simétricas dos grupos Al-OH, Fe-OH, Al-O e Fe-O presentes na estrutura cristalina da argila MMT, as bandas em 1034,

1104 e 3625 cm^{-1} , também relacionadas a argila, correspondem ao estiramento do grupo Si-O e Si-OH. As bandas em 1544 e 1639 cm^{-1} estão relacionadas aos modos de vibração tesoura e balanço do NH_3^+ do PAH. Uma banda característica do enxofre com o ouro é apresentada em 1200 cm^{-1} correspondente ao estiramento S-Au. E as bandas de baixa intensidade em 2847 e 2917 cm^{-1} representam os estiramentos simétricos e assimétricos do grupo $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, estas são bandas características do brometo de cetiltrimetilamonio presente como surfactante para estabilização nos AuNEs (Nikoobakht e El-Sayed, 2001; Gole e Murphy, 2004; Xu, Dongdong *et al.*, 2014; Barros, 2015; De Barros *et al.*, 2017). A Tabela 4 apresenta a relação das bandas apresentadas nos espectros dos filmes construídos na arquitetura (AuNEs/argila MMT)₁₀ e (AuNBs/argila MMT)₅.

Tabela 4: Atribuição das bandas obtidas por espectroscopia FTIR para os filmes nas arquiteturas (AuNEs/MMT)₁₀ e (AuNBs/MMT)₅.

Atribuições		Número de onda (cm^{-1})	
		Filme LbL na (AuNEs/MMT) ₁₀	Filme LbL na (AuNBs/MMT) ₅
Argila montmorillonita (MMT-Na ⁺)	Deformação Al-OH	461	465
	Deformação Al-OH	522	525
	Deformação Al-O		724
	Deformação Fe-O	919	914
	Estiramento Si-O	1039	1034
	Estiramento Si-OH	1113	1104
	Estiramento grupo OH	3633	3625
Ouro	Estiramento S-Au	1193	1200
PAH	Modos de vibração balanço e tesoura NH_3^+	1514 e 1613	1544 e 1639
Brometo de cetiltrimetilamonio	Estiramento do grupo $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$		2847 e 2917

Fonte: Elaborado pelo autor.

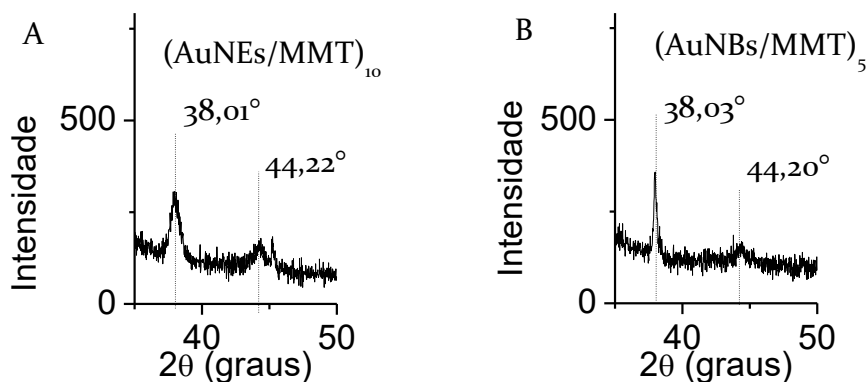
A partir das atribuições apresentadas na Tabela 4 é possível confirmar a presença dos principais materiais que constituem os filmes LbL. As bandas de FTIR da argila MMT e do ouro puderam ser observadas nas duas arquiteturas. As bandas de FTIR do PAH, embora tenha sido apresentada nas duas arquiteturas, mostrou se mais evidente no filme

construído pela arquitetura 2. Isso era esperado visto que o PAH é utilizado como estabilizante na síntese das AuNEs. No filme construído na arquitetura (AuNBs/MMT)₅, foi possível verificar também a presença do brometo de cetiltrimetilamonio, material presente como surfactante na síntese dos AuNBs.

2.7 Resultados da espectroscopia de difração de raios X

Como a presença das AuNEs e AuNBs nos filmes autmontados não ficou evidente pelas medidas de espectroscopia FTIR, foram também realizadas medidas de espectroscopia de difração de raios x para comprovação da presença do ouro na composição dos filmes. Desta forma, a partir da análise foi possível comprovar a presença das nanopartículas de ouro nos filmes nas arquiteturas (AuNEs/MMT)₁₀ e (AuNBs/MMT)₅. Os difratogramas estão apresentados na Figura 19.

Figura 19: Difratogramas para os filmes (AuNEs/MMT)₁₀ (A) e (AuNBs/MMT)₅ (B).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos difratogramas apresentados na Figura 19 a e b, podem ser observados os picos próximos a 38,0° e 44,0° que são típicos de ouro metálico (Zhang *et al.*, 2011; Popiolski *et al.*, 2012). A partir desses picos foi possível estimar o tamanho médio das partículas metálicas pela equação de Scherrer (Equação 1) (Ferreira *et al.*, 2016b). Para isto foram utilizados os valores relacionados aos picos observados em 38,0°, por possuírem maior intensidade. O resultado dos cálculos é apresentado na Tabela 5 e os

tamanhos obtidos estão dentro do esperado uma vez que outros trabalhos do grupo obtiveram valores bem próximos a esses (Rodrigues et al., 2018).

Tabela 5: Tamanho médio das AuNPs obtidos pela equação de Scherrer.

Formato das NPs	Tamanho das partículas (nm)
Esféricas (AuNEs)	13,2
Em bastão (AuNBs)	31,9

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.8 Análises eletroquímicas dos filmes LbL

As análises por voltametria cíclica foram realizadas com janelas de potencial de -1,0 a 0,3 V vs ECS, utilizando como eletrodo de trabalho os filmes construídos nas três arquiteturas depositados sobre substrato de ITO. O eletrólito suporte foi solução aquosa de HCl em pH 3,0.

A voltametria cíclica foi fundamental para a otimização dos sensores eletroquímicos, permitindo a identificação dos potenciais de redução e oxidação dos íons metálicos de Cd^{2+} e Cu^{2+} .

Os valores dos potenciais de oxidação e redução para os metais analisados podem sofrer alterações dependendo dos materiais utilizados para a construção do filme. Desta forma, a identificação dos potenciais de oxidação e redução dos metais para cada arquitetura construída pôde ser realizada pela comparação das análises de voltametria cíclica nos sistemas onde os íons metálicos se encontraram presentes e ausentes. As respostas obtidas desta comparação foram utilizadas para otimizar os parâmetros para as medidas de voltametria de onda quadrada que serão apresentadas nos itens 2.8.3 e 2.8.4.

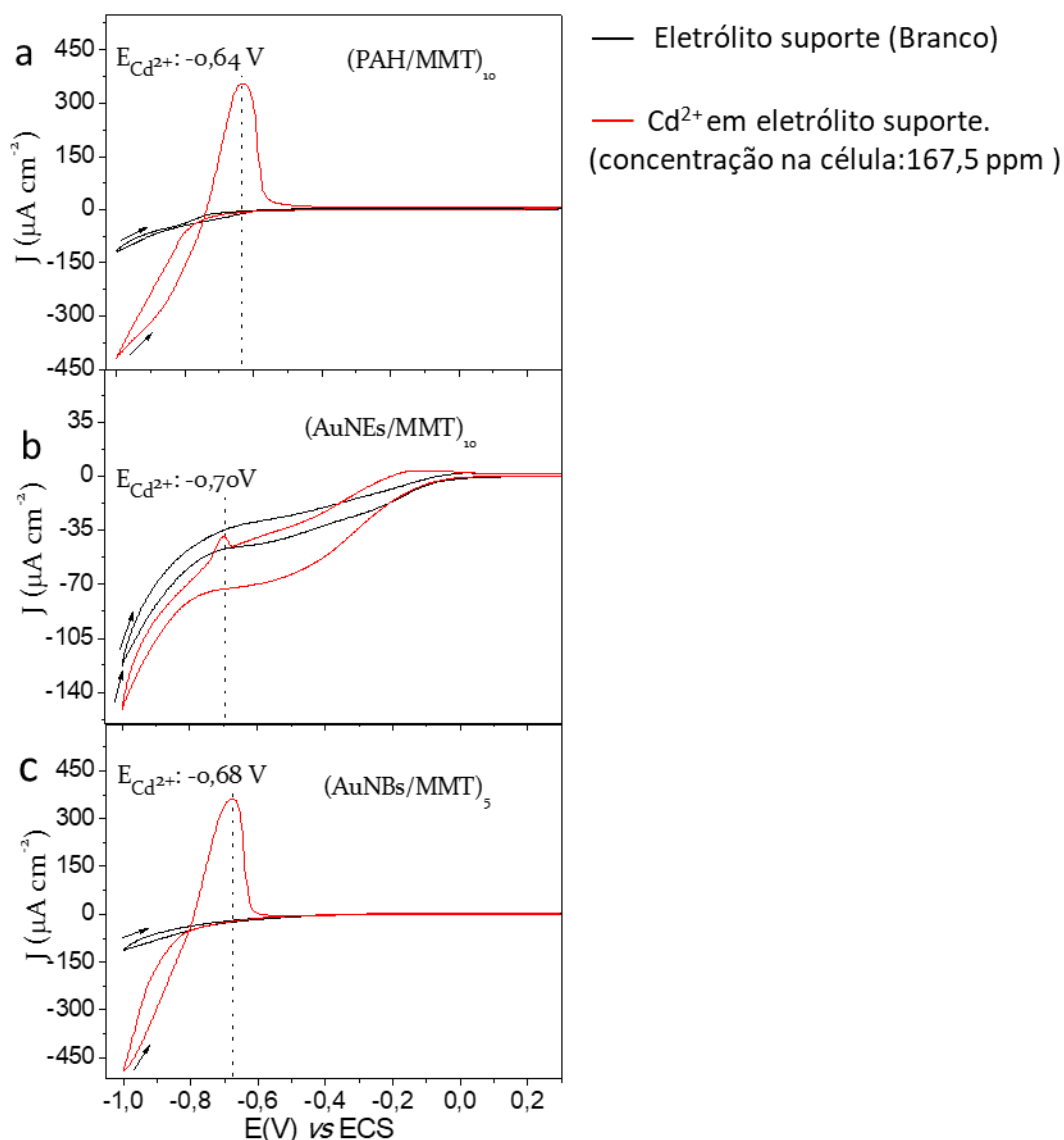
2.8.1 Identificação dos íons Cd^{2+}

Para a identificação dos íons Cd^{2+} as análises de voltametria cíclica foram realizadas conforme descrito no item 2.4.3, com os eletrodos de trabalho de ITO modificados com os filmes construídos nas três arquiteturas. As respostas eletroquímicas

destes sensores somente em eletrólito suporte e com adição de Cd^{2+} estão apresentadas na Figura 20.

Figura 20: Voltamogramas cíclicos em HCl pH 3 antes e após a adição de Cd^{2+} nos eletrodos modificados nas arquiteturas $(\text{PAH}/\text{MMT})_{10}$ (a); $(\text{AuNEs}/\text{argila MMT})_{10}$ (b); e $(\text{AuNBs}/\text{argila MMT})_5$ (c).

Identificação dos íons Cd



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos voltamogramas apresentados na Figura 20 é possível observar, em vermelho, os potenciais de oxidação dos íons Cd presentes na solução com concentração de 167,5 ppm. Esta concentração elevada foi selecionada visando o

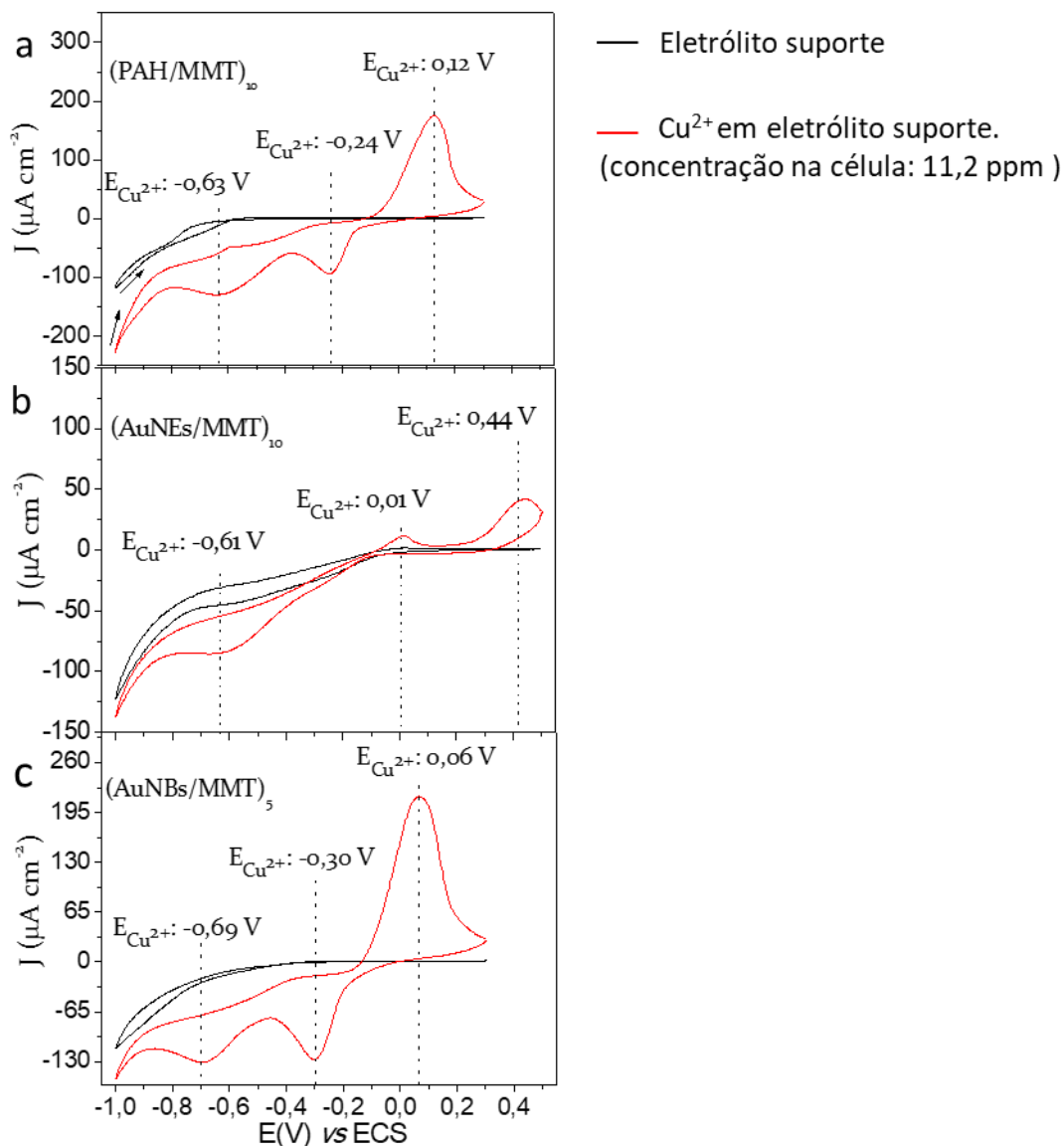
aparecimento dos picos. Desta forma, foi possível observar para o filme (PAH/MMT)₁₀, na Figura 20a, um pico no potencial de -0,64 V, relacionado à oxidação dos íons Cd. Para o filme de (AuNEs/MMT)₁₀ (Figura 20b), é importante observar que a houve uma diminuição na densidade de corrente comparando as medidas na presença e na ausência do íons Cd. Isso se deve à menor sensibilidade do sistema. Nesta arquitetura foi possível observar também um pico no potencial de -0,70 V referente à oxidação dos íons Cd. Para o filme (AuNBs/MMT)₅ (Figura 20c) foi formado um pico de oxidação intenso em -0,68 V relacionado à formação de Cd²⁺, sua forma é bastante semelhante ao filme (PAH/MMT)₁₀.

2.8.2 Identificação dos íons Cu²⁺

Para a identificação dos íons Cu²⁺ os eletrodos de ITO modificados com os filmes LbL nas três arquiteturas foram limpos e ciclados por voltametria cíclica em solução aquosa de HCl pH 3,0 para estabilização e medição do branco, como descrito no item 2.4.3. Após a adição dos íons Cu²⁺ à solução e homogeneização. A concentração de íons Cu²⁺ na célula eletroquímica foi de 11,2 ppm para poder evidenciar os picos formados pela presença destes metais e facilitar a comparação das medidas realizadas em sua presença e ausência. Os voltamogramas cíclicos obtidos estão apresentados na Figura 21.

Figura 21: Voltamogramas cíclicos em HCl pH 3 antes e após a adição de Cu^{2+} nos eletrodos modificados nas arquiteturas (PAH/argila MMT)₁₀ (a); (AuNEs/argila MMT)₁₀ (b); e (AuNBs/argila MMT)₅ (c).

Identificação dos íons Cu



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos voltamogramas apresentados na Figura 21 é possível observar os potenciais de redução e oxidação do Cu para cada arquitetura dentro do intervalo de potencial estudado. A arquitetura (PAH/MMT)₁₀ (Figura 21a) apresentou um pico de oxidação em 0,12 V e dois picos de redução nos potenciais -0,63 e -0,24 V, estes picos se mostram bastante intensos referentes à oxidação e redução do Cu. A arquitetura (AuNEs/MMT)₁₀ (Figura 21b) apresentou dois picos de oxidação nos potenciais 0,01 e

0,44 V, além de um pico de redução em -0,61 V referentes ao Cu. O potencial máximo de varredura para a o eletrodo nesta arquitetura foi aumentado para 0,5 V ao verificar o aparecimento do pico de oxidação do Cu, em 0,44 V. Já a arquitetura (AuNBs/MMT)₅ (Figura 21c), semelhantemente à resposta obtida pela arquitetura (PAH/MMT)₁₀, apresentou um pico de oxidação em 0,06 V e dois picos de redução em -0,69 e -0,3 V relacionados aos íons Cu.

Como verificado nas medidas realizadas no item 2.8.3, identificação dos íons Cd²⁺, o filme construído na arquitetura 2 diferiu das outras arquiteturas construídas perante sua forma e sua densidade de corrente.

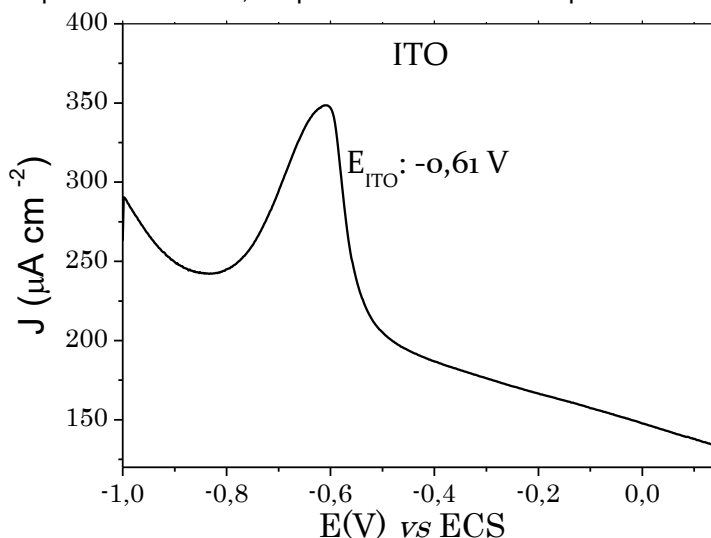
Após os estudos de voltametria cíclica as análises de voltametria de onda quadrada foram realizadas como descrito no item 2.4.5 para os eletrodos de trabalho modificados com os filmes LbL. Diversos testes foram realizados para determinar as melhores condições de realização das medidas de onda quadrada. Alguns destes foram relacionados ao pH do eletrólito suporte. Para isso, medidas foram realizadas em solução de eletrólito em diferentes valores de pH, na presença e ausência dos íons metálicos. O pH desta solução é um fator de grande importância. Em pH mais ácido, a solução de eletrólito suporte apresenta maior concentração de íons (H⁺Cl⁻), conseqüentemente o transporte dos íons metálicos dentro da célula eletroquímica será melhor. Porém em soluções ácidas existe o aumento da degradação do filme construído sobre o ITO, bem como da camada condutora do substrato, se estiver exposta. Desta forma o pH 3,0 foi selecionado considerando as respostas eletroquímicas obtidas.

Outros parâmetros testados nas análises de voltametria de onda quadrada foram amplitude, frequência, tempo de deposição, tempo de equilíbrio e potencial de deposição. Para realização destas medidas exploratórias, cada parâmetro foi alterado separadamente, enquanto os demais se mantiveram fixos, até a obtenção do melhor resultado. Estes testes também foram realizados na presença e ausência dos íons Cd e Cu.

Como resultados das medidas exploratórias, foi determinado o valor de pH 3,0 para a solução de eletrólito suporte de HCl, tempo de equilíbrio de 5 segundos, potencial de deposição de -0,5 V pelo tempo de 30 segundos, amplitude de 50 mV, frequência de 30 Hz, em passos de potencial de 1mV. Determinados estes parâmetros, uma primeira

medida foi realizada sobre o ITO não modificado em solução aquosa de HCl pH 3,0 e o resultado desta medida pode ser observado na Figura 22.

Figura 22: Voltamograma de onda quadrada do ITO em 10 mL de solução aquosa de HCl pH 3,0 com amplitude de 50 mV, frequência de 30 Hz e em passos de 1 mV.



Fonte: Elaborado pelo autor.

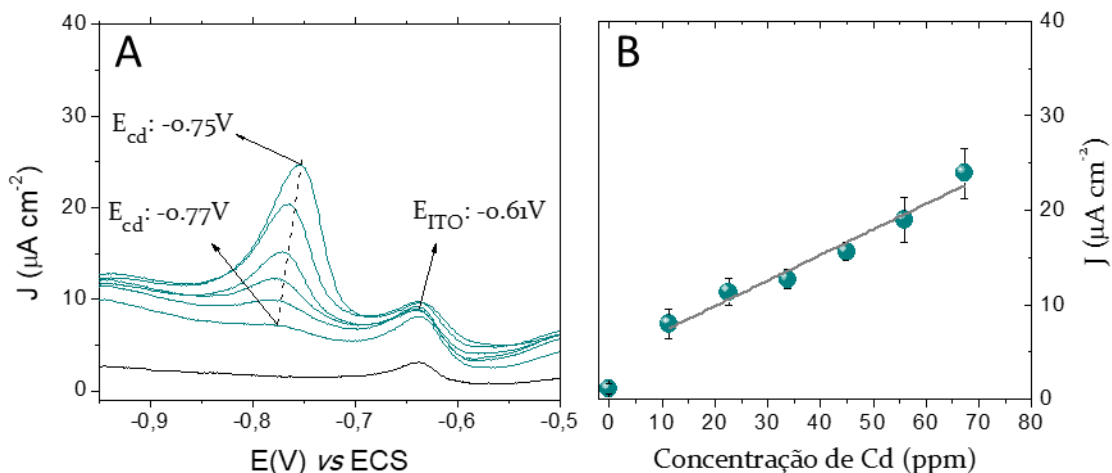
Do voltamograma é possível observar um pico bem definido característico da oxidação do ITO no potencial de -0,61 V. Ao efetuar a construção de um filme sobre este material, a área de contato com a solução presente na célula eletroquímica será recoberta pelas bicamadas adsorvidas, não permitindo o contato direto dos íons à superfície do ITO e dificultando o aparecimento deste pico.

2.8.3 Determinação dos íons Cd^{2+}

Primeiramente, foram realizados 15 ciclos de voltametria cíclica nos filmes LbL em janela de potencial de -1,00 a 0,15 V vs ECS e com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} em 10 mL de HCl em pH 3. Após isto, 10 medidas de voltametria de onda quadrada foram realizadas na solução de eletrólito suporte (branco). As adições de Cd^{2+} foram efetuadas a partir da solução estoque de Cd^{2+} 1,5 g L^{-1} solubilizada na mesma solução usada como eletrólito suporte.

Na arquitetura (PAH/MMT)₁₀ as medidas foram realizadas na faixa de concentração de 11,3 a 67,3 ppm e os resultados estão apresentados na Figura 23.

Figura 23: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo modificado com filme (PAH/MMT)₁₀, em concentrações de 11,3 a 67,3 ppm de Cd²⁺ em solução aquosa de HCl pH 3,0 (a); e curva analítica da detecção (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Figura 23a é possível observar o pico relacionado a oxidação do Cd⁰ a Cd²⁺ no potencial de -0,75 V. Um aumento na intensidade de corrente deste pico conforme as adições das alíquotas da solução de Cd²⁺ é observado, indicando uma resposta positiva do sensor eletroquímico para a detecção destes íons. É interessante notar que houve um deslocamento do potencial de oxidação do Cd com relação às medidas realizadas por voltametria cíclica, este deslocamento ocorre pela utilização de uma técnica de medida diferente.

O pico em -0,61 V é atribuído ao pico de oxidação do substrato ITO, uma vez que o mesmo está presente na medida do branco mostrada no voltamograma como a linha preta de menor densidade de corrente. A presença deste pico mesmo após a deposição do filme indica que os materiais não foram adsorvidos uniformemente na superfície do ITO, formando aglomerados em partes dele. Estas ilhas de aglomerados se mostram visualmente presentes e dificultam a reprodutibilidade do filme.

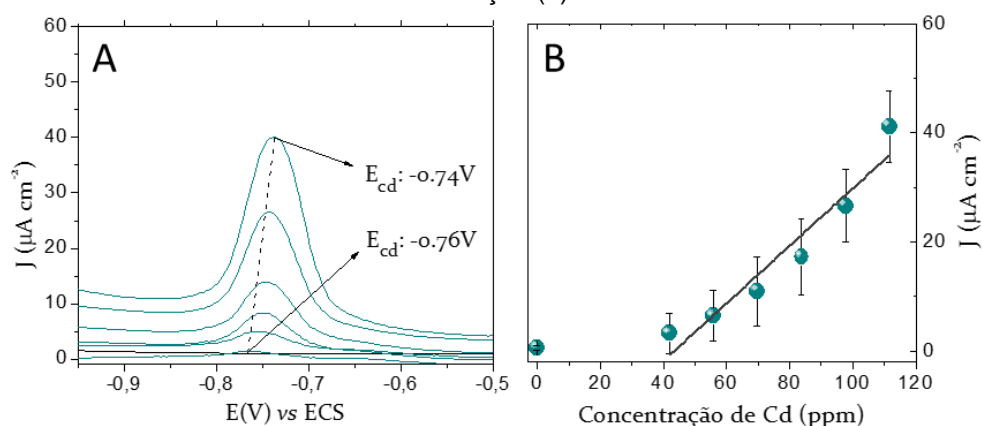
O aumento de corrente no pico de oxidação do ITO também é observado, porém está relacionado à corrente residual dos íons adsorvidos sobre o eletrodo de trabalho, e ocorre em toda a janela de potencial.

A Figura 23b ilustra a curva analítica obtida para o sensor e é possível observar uma faixa linear entre as concentrações de 11,3 a 67,3 ppm de Cd²⁺. Esta curva foi construída a partir da densidade de corrente de triplicatas realizadas em mesmo sistema.

O coeficiente de correlação (R^2) obtido para esta arquitetura foi de 0,948, a sensibilidade (S) foi obtida através da inclinação da reta e o valor obtido foi de $0,25 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ppm}^{-1}$ e seu limite de detecção foi dado em $0,46 \text{ppm}^{-1}$, calculado a partir da Equação 3.

Para os filmes na arquitetura $(\text{AuNEs/MMT})_{10}$ as medidas foram realizadas na faixa de concentração de 42,0 a 111,6 ppm e os resultados estão apresentados na Figura 24.

Figura 24: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo modificado com filme $(\text{AuNEs/MMT})_{10}$ em concentrações de 42,0 a 111,6 de Cd^{2+} em solução aquosa de HCl pH 3,0 (a); e curva analítica da detecção (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas análises de voltametria de onda quadrada da Figura 24a, é possível observar o pico de oxidação do Cd no potencial de -0,74 V, potencial próximo ao observado anteriormente, nos filmes construídos com PAH. Os valores de densidade de corrente obtidos nessa arquitetura são inferiores aos obtidos para a arquitetura $(\text{PAH/MMT})_{10}$.

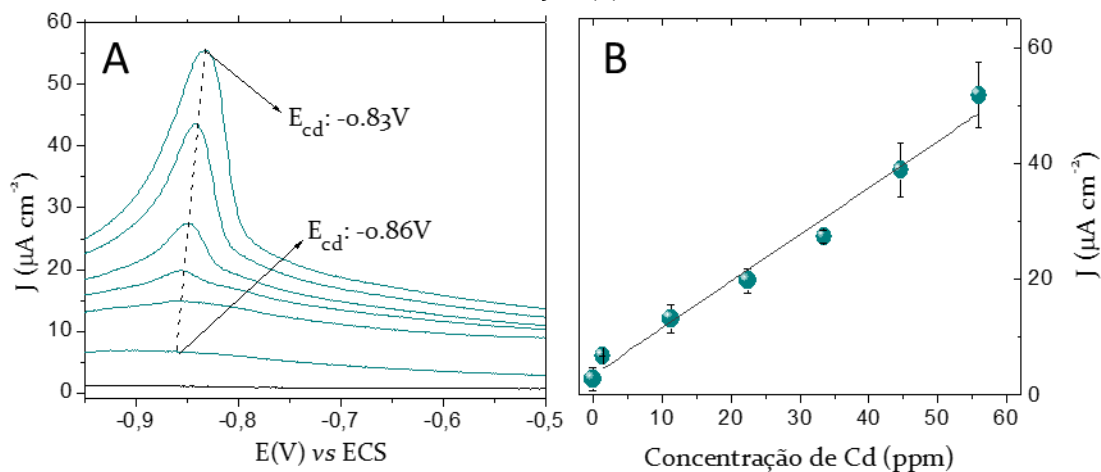
O pico de oxidação do ITO não foi observado, indicando uma boa uniformidade das bicamadas formadas pelas AuNEs e argila MMT sobre o ITO

A Figura 24b ilustra a curva analítica dos filmes montados na arquitetura $(\text{AuNEs/MMT})_{10}$. O coeficiente de correlação (R^2) obtido foi de 0,920, inferior ao observado para a arquitetura $(\text{PAH/MMT})_{10}$. A sensibilidade (S) foi de $0,49 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ppm}^{-1}$ e limite de detecção de $0,28 \text{ppm}^{-1}$.

Para os filmes montados na arquitetura $(\text{AuNBs/MMT})_5$, as adições da solução estoque de Cd^{2+} $1,5 \text{g L}^{-1}$ foram realizadas mantendo a solução na célula eletroquímica entre as concentrações de 1,4 a 56,0 ppm. Os resultados das análises de voltametria de

onda quadrada para cada concentração e a curva analítica dos filmes construídos nesta arquitetura podem ser observados na Figura 25.

Figura 25: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo modificado com filme (AuNBs/MMT)₅, em concentrações de 0 a 56 ppm de Cd²⁺ em solução aquosa de HCl pH 3,0 (a); e curva analítica da detecção (b).



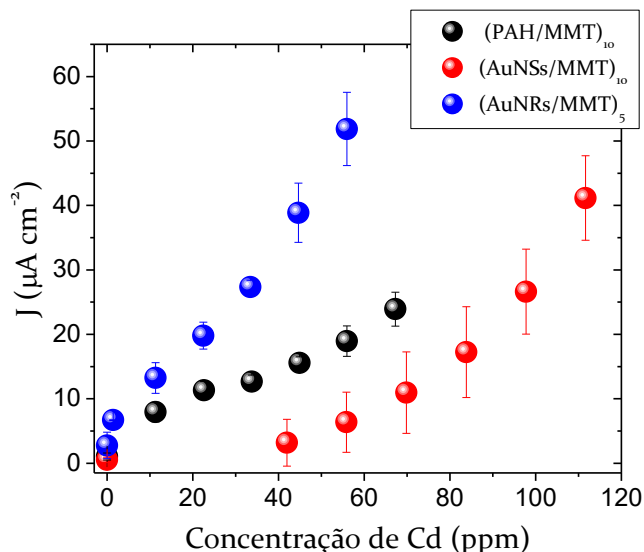
Fonte: Elaborado pelo autor.

No voltamograma da Figura 25a é possível observar o pico de oxidação do Cd no potencial de -0,83 V. A densidade de corrente a cada adição da solução de Cd²⁺ é aumentada neste potencial, mostrando uma resposta positiva para a detecção destes íons em solução. É interessante observar a ausência do pico de oxidação do ITO em -0,61 V, indicando que houve uniformidade no recobrimento da superfície do eletrodo de trabalho. Esta arquitetura apresentou menor corrente residual se comparada às outras duas.

Na curva de calibração do filme (AuNBs/MMT)₅ (Figura 25b) para a detecção dos íons Cd foi possível observar linearidade entre as concentrações de 1,4 até 56,0 ppm. O coeficiente de correlação (R^2) para esta arquitetura foi o mais próximo de 1, atingindo 0,991. A sensibilidade da área linear desta curva de calibração foi de $0,66 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ ppm}^{-1}$, e o limite de detecção foi de $2,25 \cdot 10^{-2} \text{ ppm}^{-1}$.

A Figura 26 apresenta um gráfico que mostra a inclinação obtidas a partir das curvas analíticas para as três arquiteturas estudadas.

Figura 26: Curvas analíticas dos filmes construídos nas três arquiteturas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

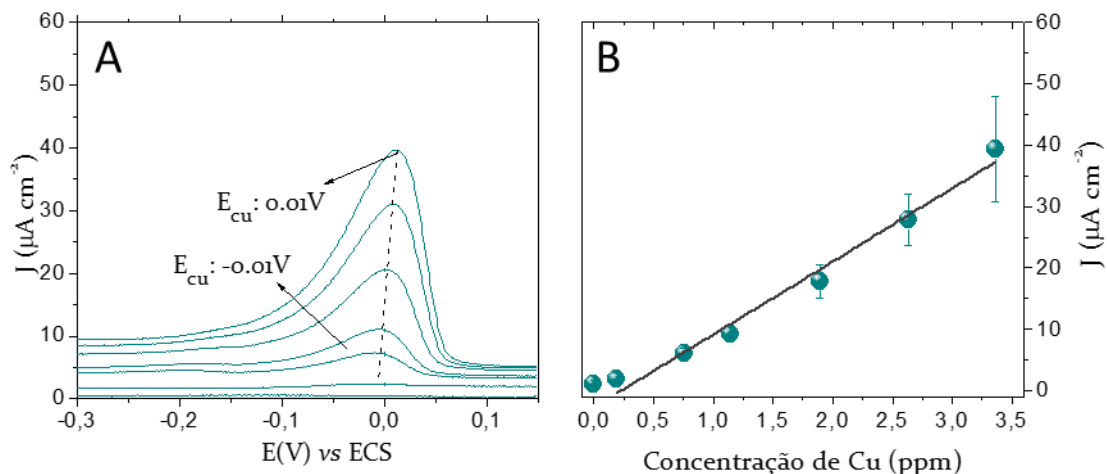
Na figura 26 é possível observar que, para a detecção de íons Cd^{2+} , os filmes construídos na arquitetura $(\text{AuNRs/MMT})_5$ foram os que apresentaram detecção em menores concentrações, partindo de 1,4 ppm. Também apresentou maior sensibilidade e o coeficiente de correlação mais próximo de 1. Os filmes construídos na arquitetura $(\text{PAH/MMT})_{10}$ apresentaram linearidade entre 42,0 e 111,6 ppm e mostraram detecção até valores mais altos de concentração com relação aos filmes nas outras arquiteturas. Já os filmes construídos na arquitetura $(\text{AuNSs/MMT})_{10}$ apresentaram valores intermediários de sensibilidade e coeficiente de correlação inferior, contrariando o que era esperado para filmes com a presença de AuNPs. Isto pode ter ocorrido pois as AuNEs foram estabilizadas com o polímero PAH que pode estar aumentando a resistência do filme ao invés de catalisar as reações.

2.8.4 Determinação dos íons Cu^{2+}

Após a limpeza dos filmes em água ultrapura, ciclagens por voltametria cíclica foram realizadas para remover espécimes adsorvidos em sua superfície e realizar a estabilização do eletrodo de trabalho. Em seguida, foram realizadas 10 medidas de branco em 10 mL de solução aquosa de HCl pH 3,0 sem tempo de deposição. Ao término destas medidas, foram iniciadas as injeções da solução de Cu^{2+} a partir de uma solução estoque de concentração $1,5 \text{ g L}^{-1}$ solubilizada em solução aquosa de HCl pH 3,0.

Para as medidas realizadas nos filmes construídos na arquitetura (PAH/MMT)₁₀, as injeções da solução de Cu²⁺ foram realizadas mantendo a concentração na célula eletroquímica entre 0,2 e 3,4 ppm. As respostas das medidas de voltametria de onda quadrada e a curva analítica de detecção do Cu podem ser observadas na Figura 27.

Figura 27: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo modificado com filme (PAH/MMT)₁₀, em concentrações de 0,2 a 3,4 ppm de Cu²⁺ em solução aquosa de HCl pH 3,0 (a); e curva analítica de detecção (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

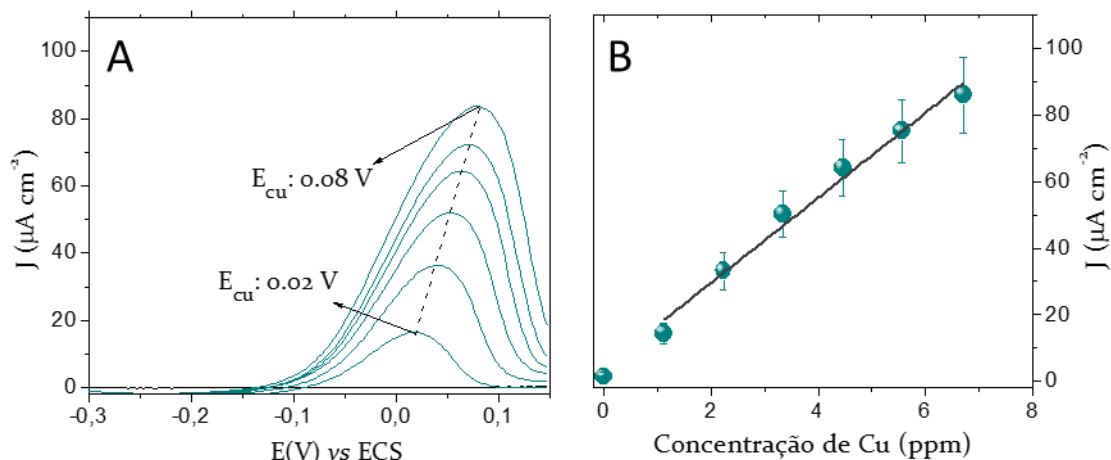
No voltamograma da Figura 27a é possível observar o pico de oxidação do Cu no potencial de -0,01 V. O aumento da densidade de corrente neste potencial foi diretamente relacionado à concentração de íons Cu²⁺ em solução, mostrando uma resposta positiva dos filmes nesta arquitetura para a detecção de Cu.

Pode ser observado o aumento da densidade de corrente relacionado à corrente residual por toda a janela de potencial.

Na curva analítica do filme (PAH/MMT)₁₀ (Figura 27b), a linearidade de detecção é apresentada entre 0,2 e 3,4 ppm. A sensibilidade do filme nesta arquitetura foi de 9,8 $\mu\text{A cm}^{-2} \text{ ppm}^{-1}$, o coeficiente de correlação foi de 0,959 e o limite de detecção foi de 1,12 $\cdot 10^{-2} \text{ ppm}^{-1}$.

Nas medidas realizadas com os filmes construídos na arquitetura (AuNEs/MMT)₁₀, as adições foram realizadas mantendo a concentração na célula eletroquímica de entre 1,1 e 6,7 ppm. O voltamograma destas medidas e a curva de calibração são apresentados na Figura 28.

Figura 28: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo modificado com filme (AuNEs/MMT)₁₀, em concentrações de 1,1 a 6,7 ppm de Cu²⁺ em solução aquosa de HCl pH 3,0 (a); e curva analítica da detecção (b).



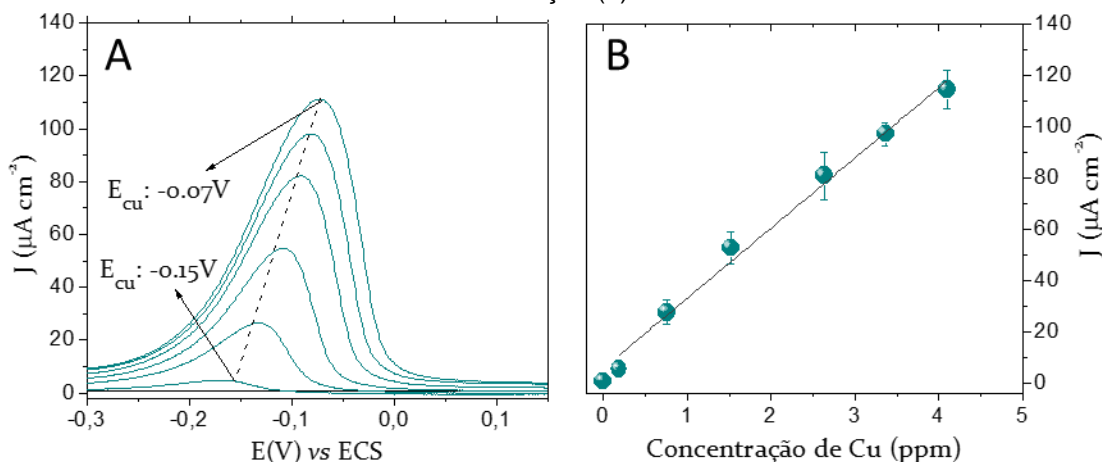
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 28a é possível observar o pico relacionado à detecção dos íons Cu^{2+} no potencial de oxidação de 0,03 V. Como na detecção de Cd^{2+} , o aumento da densidade de corrente relacionado à corrente residual se mostra presente.

Na Figura 28b, é possível verificar a faixa linear de detecção entre as concentrações de 1,1 e 6,7 ppm. A sensibilidade dos filmes construídos nesta arquitetura foi de $13,81 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ ppm}^{-1}$, e o coeficiente de correlação foi de 0,985. Estes valores se apresentaram superiores se comparados aos observados para os filmes construídos na arquitetura (PAH/MMT)₁₀. O limite de detecção para os filmes (AuNEs/MMT)₁₀ foi de $9,97 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$.

Para as medidas realizadas nos filmes construídos na arquitetura (AuNBs/MMT)₅, foram realizadas adições da solução de Cu^{2+} mantendo a concentração na solução entre 0,2 e 4,1 ppm. As medidas de voltametria de onda quadrada e a curva analítica podem ser observados na Figura 29.

Figura 29: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo modificado com filme de arquitetura 2, em concentrações de 0,2 a 4,1 ppm de Cu^{2+} em solução aquosa de HCl pH 3,0 (a); e curva analítica da detecção (b).



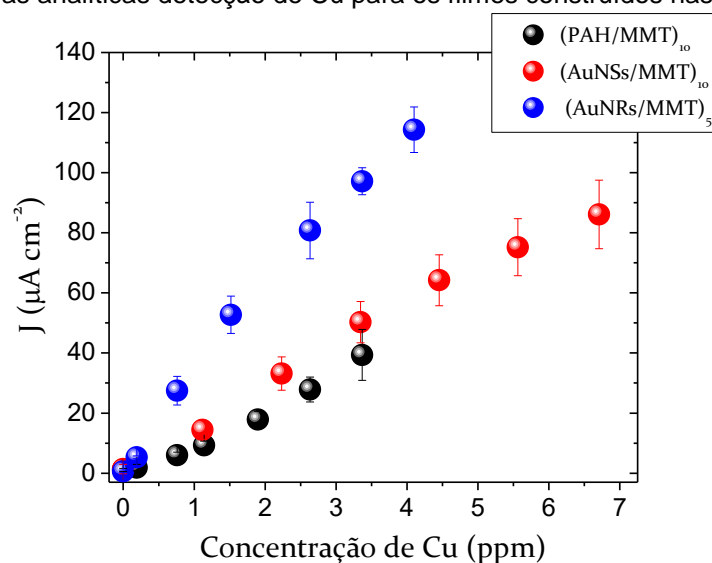
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos voltamogramas apresentados na Figura 29a é possível observar o pico de oxidação do Cu no potencial entre os potenciais de -0,15 a -0,07 V. A densidade de corrente neste potencial aumentou linearmente com o aumento da concentração de Cu^{2+} , mostrando uma resposta positiva do eletrodo nesta arquitetura para a detecção destes íons. O aumento da densidade de corrente pela corrente residual se mostrou presente.

Na curva analítica foi possível verificar linearidade entre as concentrações de 0,2 a 4,1 ppm, após isso a adsorção dos íons Cu^{2+} na superfície do eletrodo tenderam à saturação, reduzindo o aumento da densidade de corrente na região analisada. O coeficiente de correlação foi dado em 0,993. A sensibilidade foi dada em $29,23 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ ppm}^{-1}$, e o limite de detecção em $5,10 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$.

A Figura 30 apresenta um gráfico que mostra a inclinação obtidas a partir das curvas analíticas para as três arquiteturas estudadas para a detecção dos íons Cu^{2+} .

Figura 30: Curvas analíticas detecção de Cu para os filmes construídos nas três arquiteturas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das curvas analíticas, fica claro o destaque da resposta dos eletrodos modificados com filmes construídos na arquitetura (AuNBs/MMT)₅. Esta arquitetura obteve sensibilidade duas vezes maior do que a obtida pelas outras arquiteturas e o coeficiente de correlação mais próximo de 1. A menor concentração passível de detecção se assemelhou ao da arquitetura (PAH/MMT)₁₀, em 0,2 ppm. O filme construído na arquitetura (AuNEs/MMT)₁₀ apresentou sensibilidade maior que a verificada na arquitetura (PAH/AuNEs)₁₀, e seu coeficiente de correlação se mostrou intermediário às outras arquiteturas. Os filmes (AuNEs/MMT)₁₀ apresentaram detecção em concentrações mais elevadas, chegando a 6,7 ppm. Seu limite mínimo foi de 1,1 ppm. Os filmes construídos com a arquitetura (PAH/MMT)₁₀ apresentaram o mesmo valor mínimo de detecção dos construídos com AuNBs, porém seu limite máximo de detecção foi de 3,4 ppm, valor menor do que o observado para a arquitetura (AuNBs/MMT)₅.

Amostras reais foram testadas com o filme de arquitetura (AuNBs/MMT)₅, por apresentar melhor desempenho. Para estas amostras, os analitos foram solubilizados em água de torneira acidificada por HCl até alcançar o pH 3,0 na concentração de 1,4 ppm de Cd²⁺ e 0,2 ppm de Cu²⁺.

Para efetuar um comparativo geral sobre a eficiência da resposta obtida por cada filme LbL, a Tabela 6 apresenta os parâmetros analíticos para as diferentes arquiteturas estudadas, bem como o percentual de recuperação obtida por uma duplicata de medidas

de amostra real. Arquiteturas semelhantes encontradas na literatura também são apresentadas nesta tabela.

Tabela 6: Respostas analíticas obtidas nas medidas de detecção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} pelos eletrodos de trabalho modificados.

Arquitetura	Íon	S ($\mu\text{A ppm}^{-1}$)	R^2	Faixa linear (ppm)	LD (ppm^{-1})	Recuperação (%)
(PAH/MMT) ₁₀	Cd^{2+}	0,25	0,948	11,3 a 67,3	$4,58 \cdot 10^{-1}$	-
	Cu^{2+}	9,80	0,959	0,2 a 3,4	$1,12 \cdot 10^{-2}$	-
(AuNEs/MMT) ₁₀	Cd^{2+}	0,49	0,920	42,0 a 111,6	$2,82 \cdot 10^{-1}$	-
	Cu^{2+}	13,81	0,985	1,1 a 6,7	$9,97 \cdot 10^{-3}$	-
(AuNBs/MMT) ₅	Cd^{2+}	0,66	0,991	1,4 a 56,0	$2,25 \cdot 10^{-2}$	97,8
	Cu^{2+}	29,23	0,993	0,2 a 4,1	$5,10 \cdot 10^{-4}$	103,3
Arquiteturas na literatura	Íon	S ($\mu\text{A ppm}^{-1}$)	R^2	LD (ppm^{-1})	Referência	
(PEI/MMT) ₁₀	Cd^{2+}	7,01	0,597	1,35	(De Barros <i>et al.</i> , 2014)	
	Cu^{2+}	3,31	0,782	2,09		
(PANI/MMT) ₁₀	Cd^{2+}	278,04	0,951	$2,83 \cdot 10^{-4}$	(De Barros <i>et al.</i> , 2014)	
	Cu^{2+}	644,54	0,865	$9,7 \cdot 10^{-5}$		

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos resultados apresentados na tabela é possível observar que os filmes construídos na arquitetura (AuNBs/MMT)₅ apresentaram melhor eficiência para detecção tanto dos íons Cd^{2+} como dos íons Cu^{2+} , apresentando os menores valores de limite de detecção e limite mínimo de detecção, e os maiores valores de sensibilidade e coeficientes de determinação.

Também é possível comparar as arquiteturas estudadas com arquiteturas semelhantes encontradas na literatura. Estas arquiteturas foram obtidas por filmes construídos pela técnica LbL utilizando como solução de carga positiva o poli(etilenoimina) (PEI) e a polianilina na forma de sal de esmeraldina (PANI). Em comparação com os filmes construídos com PEI, os filmes com AuNBs apresentaram menores valores de limite de detecção, porém estes valores se mostraram maiores se comparados aos observados pelos filmes construídos com PANI. Indicando que os filmes

na arquitetura (AuNBs/MMT)₅ ainda podem ser estudados perante uma alteração no potencial de deposição, buscando melhorar ainda mais sua sensibilidade. Os valores de coeficiente de correlação destes filmes com AuNBs se mostraram os mais próximos de 1 com relação a todas as arquiteturas.

2.9 Conclusão Parcial

Os resultados apresentados comprovam que foi possível fabricar os filmes automontados pela técnica LbL com os polieletrólitos e AuNEs, AuNBs e argila MMT nas estruturas (PAH/ MMT)₁₀, (AuNEs/ MMT)₁₀, (AuNBs/ MMT)₅. Esta técnica de deposição se apresentou bastante simples, de custo relativamente baixo pela utilização de menor quantidade de reagentes e aplicabilidade como sensores eletroquímicos para o monitoramento ambiental dos metais potencialmente tóxicos Cd e Cu.

O crescimento dos filmes foi otimizado e verificado por medidas de espectroscopia nas regiões do ultravioleta e do visível, permitindo o acompanhamento do crescimento da deposição das bicamadas e indicando o comportamento de crescimento de cada arquitetura construída. A caracterização destas arquiteturas foi efetuada por análises de espectroscopia de infravermelho FTIR, e espectroscopia de difração de raios x para os filmes com AuNPs, permitindo verificar a composição dos filmes nanoestruturados. As análises de difração de raios X além de comprovarem a presença das AuNPs, também possibilitaram estimar o tamanho médio destas NPs através da equação de Scherrer, resultando em 13,2 nm para as AuNES e 31,9 nm para os AuNBs.

As análises eletroquímicas permitiram a avaliação dos filmes como sensores eletroquímicos. Medidas de voltametria cíclica viabilizaram a identificação dos picos de oxidação do cádmio e cobre, e análises de voltametria de onda quadrada permitiram a detecção destes metais, oferecendo informações sobre a sensibilidade, coeficiente de detecção e limite de detecção dos filmes nas três arquiteturas. Nas medidas de voltametria de onda quadrada foi possível verificar nos filmes construídos com PAH, houve o aparecimento de um pico referente à oxidação do substrato ITO, o que não ocorreu nos filmes que possuem AuNPs. Mesmo depois de uma série de medidas, não

houve o aparecimento deste pico de oxidação, indicando que os filmes se mantiveram uniformes, não havendo desprendimentos do substrato.

Dentre as três arquiteturas construídas, os filmes construídos na arquitetura (AuNBs/MMT)₅ se destacaram com os melhores resultados de sensibilidade, coeficiente de correlação e limite de detecção. Os filmes nesta arquitetura foram testados em amostras reais com êxito, tendo valores de porcentagem de recuperação de 97,8% para Cd²⁺ e de 103,3% para Cu²⁺. Este filme possui metodologia de montagem simples dada pela técnica *Layer by Layer*, custo relativamente baixo pela utilização de menor quantidade de reagentes nos materiais em nanoescala e resposta rápida de detecção, podendo variar entre alguns segundos a minutos. Os resultados indicam também que estes sensores podem ser estudados e melhorados perante o limite mínimo de detecção com o uso de substratos metálicos e adequação do potencial e tempo de deposição.

3 CAPÍTULO 3 – SENSORES FABRICADOS E CARACTERIZADOS PARA OS FILMES LbL DE CICLODEXTRINA

O capítulo 3 consiste na segunda parte do trabalho, e se relaciona à construção de filmes LbL imobilizando, no lugar da argila MMT, a β -ciclodextrina sulfatada ($s\beta$ -CD) na arquitetura (PAH/ $s\beta$ -CD)₅. O capítulo apresenta a metodologia, resultados e discussões e conclusão referentes a esta etapa.

3.1 Preparo das soluções

Para a construção dos filmes automontados pela técnica LbL evitando a obstrução do contato dos metais com a cavidade da β -CD, a interação escolhida para a automontagem foi a eletrostática. Para isso, a β -CD foi sulfatada para adição de grupos carregados negativamente, que irão interagir eletrostaticamente com o polímero poli(alilamina hidrocloreada) (PAH), evitando assim a formação de complexos durante a etapa de a construção dos filmes LbL. Esta sulfatação foi realizada com ácido sulfúrico (H_2SO_4) segundo (Yang, Tao, 2009) e é descrita no item abaixo.

3.1.1 Sulfatação da β -CD

Para a sulfatação, 0,5 g de β -CD foram adicionados lentamente a um béquer contendo 200 μ L de água e 200 μ L de H_2SO_4 98% sob banho de gelo, agitação magnética e abrigo de luz. Após a dispersão da β -CD, mais 800 μ L de H_2SO_4 foram gotejados no béquer. A mistura foi mantida sob agitação, banho de gelo e protegida da luz com papel alumínio durante 2 horas.

Após isto, esta mistura foi adicionada gota a gota à 10 mL de uma solução 51 g L⁻¹ de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) previamente mantida em banho de gelo, mais $CaCO_3$ foi acrescentado à solução até a total neutralização do H_2SO_4 . Nesta etapa do processo obtém-se uma mistura de coloração branca com aspecto pastoso.

Esta mistura foi filtrada à vácuo com o uso de dois papéis filtro de 14 μm . Ao filtrado, foi adicionado aproximadamente 100 mL de álcool etílico 95% e mantido na geladeira durante cerca de 12 horas.

A seguir, a dispersão foi filtrada à vácuo novamente e o pH do filtrado foi ajustado para 10,5 com carbonato de sódio. Após 2 horas na geladeira, a solução foi filtrada a vácuo e o pH foi ajustado para 7 com ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$). Esta solução foi mantida na geladeira por 24 horas e centrifugada a 3500 rpm por 20 minutos, o precipitado branco foi lavado com acetona e seco em estufa à vácuo na temperatura de 110°C (Yang, T., 2009).

Este precipitado correspondente à β -CD foi caracterizado por medidas de FTIR e, confirmada a sulfatação, foi mantido na geladeira. Anteriormente ao uso o precipitado foi colocado na estufa por 10 minutos para remoção de qualquer umidade.

3.1.2 Eletrólito suporte

Como eletrólito suporte, foi feita uma solução que visasse melhorar a força iônica do meio. Desta forma, foi preparada uma solução contendo: 0,2 g L^{-1} de cloreto de potássio (KCl), 0,2 g L^{-1} de fosfato monopotássico (KH_2PO_4), 1,15 g L^{-1} de fosfato dissódico (Na_2HPO_4) e 8 g L^{-1} de cloreto de sódio (NaCl). Os sais foram solubilizados em água e o pH foi ajustado para 5,4 com ácido clorídrico (HCl) (Sato *et al.*, 2003).

3.1.3 Soluções eletrostaticamente carregadas

As soluções eletrostaticamente carregadas escolhidas para montagem dos filmes foram o PAH e a β -CD. Ambos preparados na concentração de 0,1 g L^{-1} dissolvidos em solução de eletrólito suporte, para melhorar a taxa de adsorção dos componentes pelo aumento da força iônica do meio (Sato *et al.*, 2003).

3.1.4 Analitos

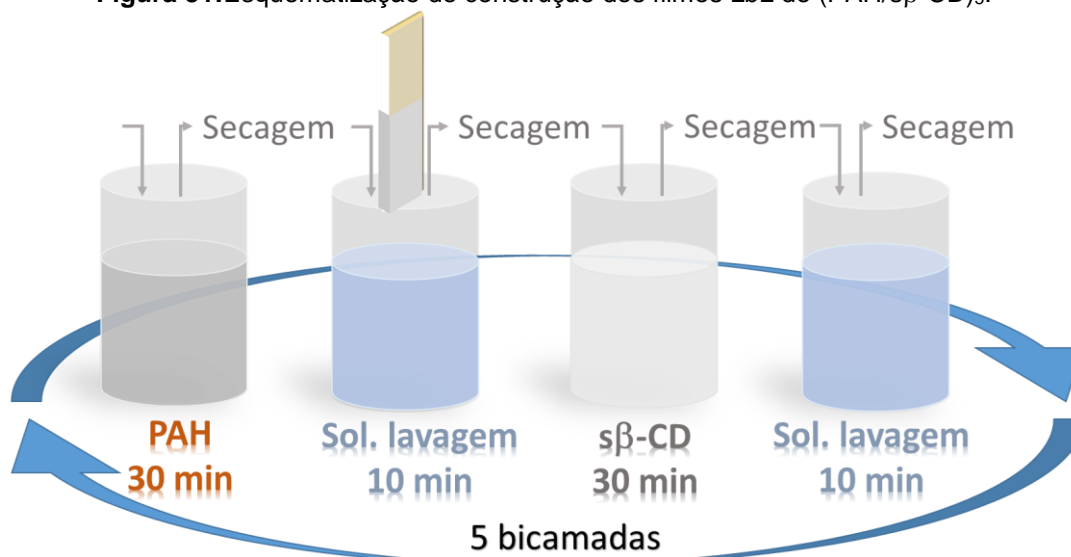
Os analitos foram preparados a partir de soluções estoque de 2000 partes por milhão (ppm) de Cd^{2+} e Cu^{2+} dissolvidos em solução de eletrólito suporte. A partir destas

soluções foram preparadas soluções de proporção 1:1 de Cd^{2+} e Cu^{2+} nas concentrações de 10 ppm para as adições com concentração final em partes por bilhão (ppb) e de 1000 ppm para as adições com concentração final em ppm.

3.2 Metodologia de construção dos filmes LbL

Os filmes foram construídos pela técnica LbL utilizando como polieletrólito de carga positiva o PAH e como dispersão de carga negativa a $\text{s}\beta\text{-CD}$. Para isso, na primeira camada, o substrato seco foi imerso na solução de PAH pelo tempo de deposição de 30 minutos, seco em ar comprimido, lavado em solução lavagem (solução usada como eletrólito suporte) por 10 minutos para remoção do material fracamente adsorvido, e novamente seco em ar comprimido. Para a segunda camada, o filme foi imerso na solução de $\text{s}\beta\text{-CD}$ pelo tempo de deposição de 30 minutos, seco com ar comprimido, lavado por 10 minutos e novamente seco com ar comprimido. A Figura 31 faz uma representação esquemática da construção destes filmes automontados.

Figura 31: Esquemática de construção dos filmes LbL de $(\text{PAH}/\text{s}\beta\text{-CD})_5$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 Metodologia de caracterização dos filmes LbL

3.3.1 Espectroscopia de infravermelho FTIR

A β -CD foi analisada por espectroscopia FTIR para verificar se a sulfatação ocorreu conforme o esperado. Para isso foram testadas amostras de β -CD não sulfatada, β -CD sulfatada pela técnica descrita no item 3.1.1 e β -CD obtida comercialmente da Fluka®.

Os espectros de FTIR foram obtidos em modo ATR, pelo Laboratório de Nanoestruturas e Caracterização de Materiais da UFSCar/Sorocaba, em um equipamento Nicolet, modelo IR200, entre os números de onda de 650 a 4000 cm^{-1} .

3.3.2 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato galvanostático da AutoLab modelo PGSTAT30 e software NOVA 2.1, alocado no laboratório Finep 1 da UFSCar/Sorocaba. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS), composto de mercúrio e cloreto de mercúrio I ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$); como contra eletrodo, foi utilizada uma lâmina de platina de 0,99 cm^2 ; e como eletrodo de trabalho foi utilizado o substrato de ITO recoberto com o filme LbL. O eletrólito de suporte utilizado para as medidas foi preparado como descrito no item 3.1.2.

Os parâmetros utilizados para a realização das medidas de voltametria de onda quadrada foram obtidos experimentalmente, são eles: potencial de deposição de -1,0V durante 300 segundos, janela de potencial de -0,95 a -0,40V, passos de 0,5 mV, amplitude de 50 mV e frequência de 30 Hz.

Para a realização das medidas, o sistema foi montado em uma célula eletroquímica com capacidade de 20 mL. Os eletrodos foram acoplados em sua tampa, e 10 mL da solução de eletrólito suporte foram acrescentados em seu recipiente. Estando pronto o sistema, medidas de voltametria cíclica foram realizadas para estabilização do eletrodo de trabalho. Estas medidas foram efetuadas em janela de potencial de -0,95 a -0,4 V, velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e número de repetições de 15 ciclagens.

Após as ciclagens, dez medidas de voltametria de onda quadrada sem tempo de deposição foram efetuadas. Finalizadas estas medidas, foram iniciadas adições dos analitos simultaneamente, na proporção de 1:1 de Cd^{2+} e Cu^{2+} . Inicialmente as adições foram realizadas a partir de uma solução mais diluída (10 ppm), mantendo a concentração final dos íons metálicos na célula eletroquímica entre 0,5 e 15 ppb, em seguida foram realizadas adições a partir de uma solução mais concentrada (1000 ppm), mantendo a concentração na célula eletroquímica entre 0,5 e 15 ppm. Após cada adição, a célula foi mantida sob agitação magnética cronometrada pelo tempo de 1 minuto, para homogeneização da solução. Na sequência, o agitador magnético foi desligado e então o tempo de deposição foi imediatamente iniciado em potencial de -1,0V.

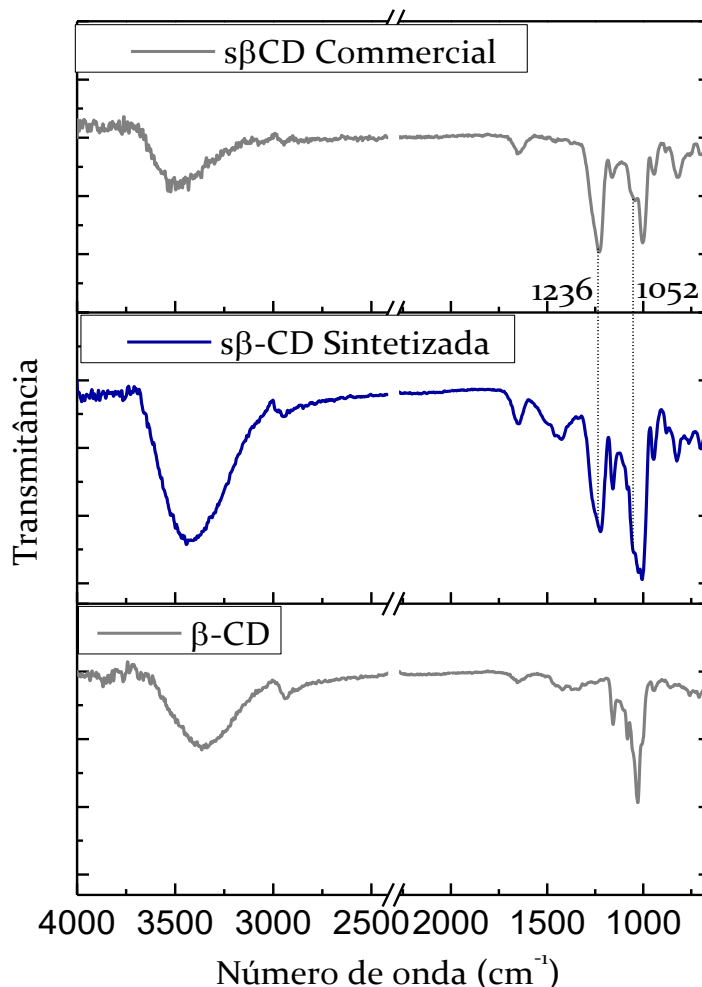
Estes intervalos de concentração foram selecionados por permitirem a quantificação das concentrações máximas permitidas em águas potáveis segundo as diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS) (Organization, 2006).

Os gráficos foram plotados em densidade de corrente (J) por potencial vs o eletrodo de referência ECS segundo a Equação 2 no Capítulo 2. As curvas analíticas foram plotadas em densidade de corrente por concentração dos íons em ppb e ppm. Para isso foram utilizados a média e o desvio padrão de uma triplicata de medidas realizadas em eletrodos de trabalho modificados com filmes LbL construídos em mesma arquitetura. O cálculo do limite de detecção (LD) foi realizado segundo a Equação 3 do Capítulo 2.

3.4 Resultados da espectroscopia de infravermelho FTIR

Medidas de espectroscopia FTIR foram realizadas no modo ATR para comprovar se a sulfatação da β -CD foi bem sucedida. Para isso amostras dos materiais β -CD, $s\beta$ -CD comercial e $s\beta$ -CD sintetizada foram analisados na forma de pó. Os espectros obtidos destas análises podem ser observados na Figura 32.

Figura 32: Espectroscopia FTIR da β -CD, $s\beta$ -CD sintetizada e da $s\beta$ -CD comercial.



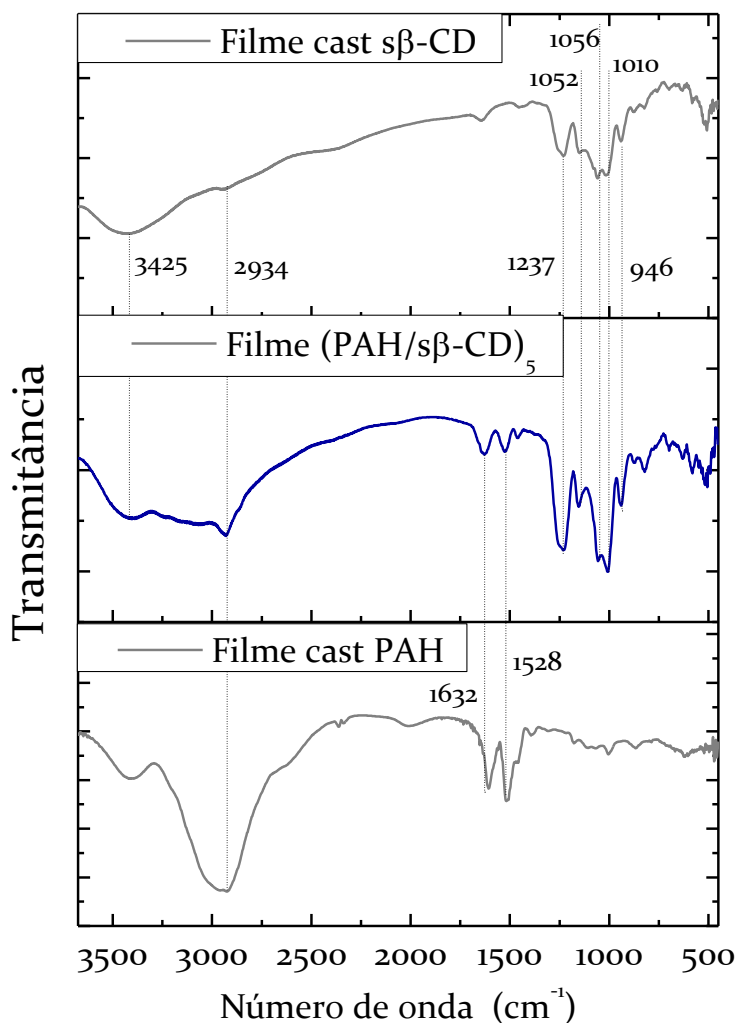
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos espectros, é possível observar o estiramento típico do grupo -OH na região de 3650 a 3076 cm^{-1} , entre 2973 e 2813 cm^{-1} nota-se também os estiramentos do grupo C-H, presentes na estrutura das ciclodextrinas. As bandas destacadas na imagem representam o estiramento do grupo $-\text{SO}_2$ na região de 1236, e -SO na região de 1052. Estes dois estiramentos estão associados aos grupos sulfônicos presentes nas $s\beta$ -CDs, comprovando que a sulfatação foi bem sucedida (Wei et al., 2005; Yang, T., 2009; Yang e Liu, 2011; Lv et al., 2012; Selvam et al., 2012; Sundrarajan et al., 2013).

Como a $s\beta$ -CD e o polímero PAH não absorvem luz entre os comprimentos de onda de 190 a 1000 nm, a verificação do crescimento do filme não pôde ser efetuada por espectroscopia UV-Vis. Em alternativa, foram realizadas medidas de espectroscopia FTIR no filme LbL de $(\text{PAH}/s\beta\text{-CD})_5$ e em filmes cast do PAH e da $s\beta$ -CD. A comparação

dos espectros obtidos por estas medidas pôde, com sucesso, comprovar a presença dos materiais de interesse no filme automontado (Figura 33).

Figura 33: Espectros obtidos por espectroscopia FTIR do filme LbL (PAH/s β -CD)₅ e dos filmes cast de PAH e s β CD.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As bandas típicas de absorção em todos os três espectros são o estiramento do -OH próximo a 3425 cm⁻¹ e o modo de estiramento assimétrico do grupo -CH₂ em 2934 cm⁻¹ (Selvam *et al.*, 2012). Sobrepondo os modos de estiramento simétricos e assimétricos do grupo -CH₂, no filme cast de PAH e no filme LbL (PAH/s β CD)₅ existe uma banda intensa e larga na região de 2800 a 3285 cm⁻¹, esta banda é associada com o modo de estiramento do grupo -NH₃⁺. Bandas em torno de 1627 e 1519 cm⁻¹ são

também associadas aos modos de vibração simétrico e assimétrico do grupo -NH_3^+ respectivamente, este grupo está presente na estrutura do PAH (Zucolotto *et al.*, 2003; Itano *et al.*, 2005). No espectro do filme cast da $\text{s}\beta\text{-CD}$, a banda em 1645 cm^{-1} é associada às moléculas de água fisicamente absorvidas (Wei *et al.*, 2005). As bandas em 1052 , 1010 e 946 cm^{-1} no filme cast de $\text{s}\beta\text{-CD}$ e no filme LbL $(\text{PAH}/\text{s}\beta\text{-CD})_5$ são respectivamente atribuídas à absorção de C-O, C-O-C e C-O-C das unidades de glucose na estrutura da $\beta\text{-CD}$ (Bratu *et al.*, 1998; Wei *et al.*, 2005). E finalmente, as bandas em 1237 e 1056 cm^{-1} estão associadas à vibração do estiramento assimétrico do SO_2 e S-O respectivamente (Wei *et al.*, 2005). A Tabela 7 apresenta as atribuições das bandas observadas nos espectros FTIR.

Tabela 7: Atribuições das bandas observadas nos espectros FTIR dos filmes cast de PAH e $\text{s}\beta\text{-CD}$ e do filme LbL $(\text{PAH}/\text{s}\beta\text{-CD})_5$.

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})		
	Filme cast de PAH	Filme LbL de $(\text{PAH}/\text{s}\beta\text{-CD})_5$	Filme cast de $\text{s}\beta\text{-CD}$
Estiramento -OH	3425	3425	3425
Estiramento assimétrico -CH_2	2934	2934	2934
Estiramento -NH_3^+	2800 to 3285	2800 to 3285	---
Vibração assimétrica -NH_3^+	1632	1632	---
Vibração simétrica -NH_3^+	1532	1528	---
Estiramento C-O	---	1052	1052
Estiramento C-O-C	---	1010	1010
	---	946	946

Fonte: Elaborado pelo autor.

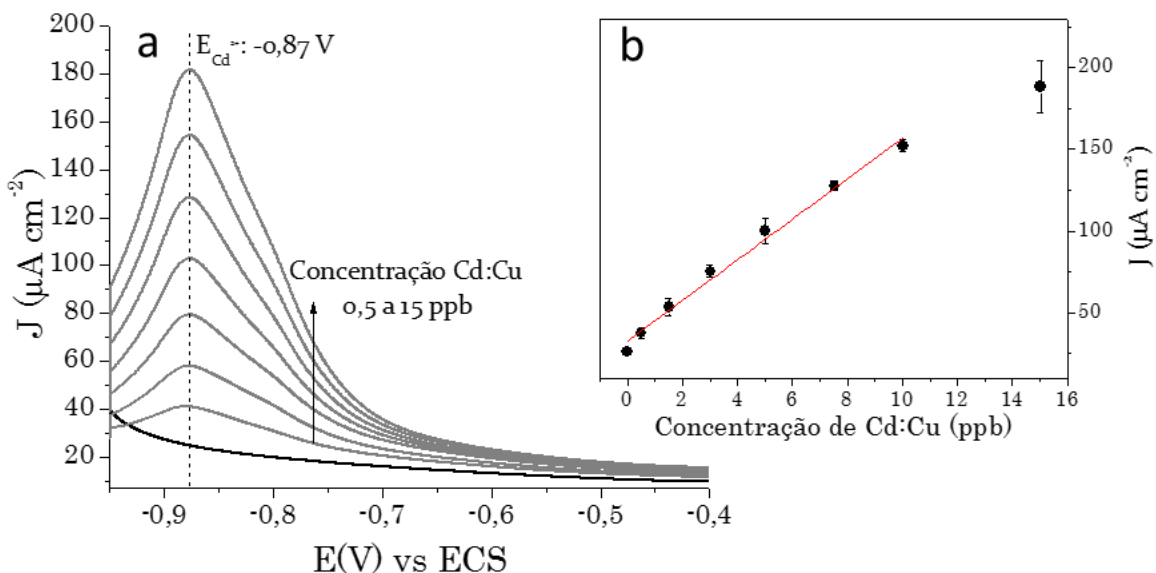
3.5 Análises eletroquímicas dos filmes LbL

O filme automontado foi acoplado à célula eletroquímica contendo 10 mL da solução de eletrólito suporte. Medidas de voltametria cíclica foram realizadas para a

estabilização do eletrodo de trabalho, após isto foram realizadas 10 medidas de voltametria de onda quadrada em eletrólito suporte sem tempo de deposição.

Ao final destas medidas, adições foram realizadas a partir de uma solução estoque de 10 ppm de Cd^{2+} e Cu^{2+} na proporção de 1:1. Após cada adição, o sistema foi agitado por 1 minuto antes do início de cada medida. As concentrações na célula eletroquímica se mantiveram entre 0,5 e 15 ppb de Cd^{2+} e Cu^{2+} . A sequência de adições e a curva analítica de uma triplicata de medidas estão apresentados na Figura 34.

Figura 34: Voltamogramas de onda quadrada das adições de Cd^{2+} e Cu^{2+} (1:1) em ppb, com potencial de deposição de -1,0 V por 300 s em passos de 0,5 mV e frequência de 30 Hz (a); e curva analítica de detecção (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 34a é possível observar o pico de oxidação do Cd no potencial de -0,87 V, porém não houve o aparecimento do pico de oxidação do Cu mesmo este estando presente em mesma concentração. Esta resposta evidencia que o filme apresenta maior sensibilidade perante o analito Cd^{2+} o qual apresenta risco ambiental em menores concentrações. A corrente residual observada é mínima e não houve o aparecimento do pico de oxidação do ITO, indicando um bom recobrimento da superfície pelos materiais.

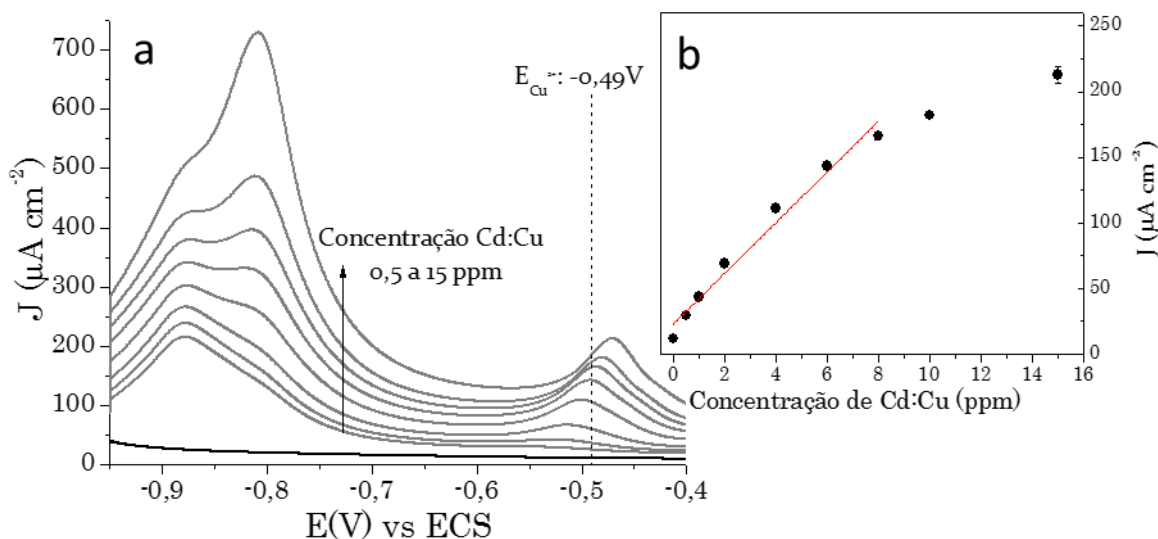
A curva analítica apresentada na Figura 34b foi construída pela média e desvio padrão de uma triplicata de medidas realizadas com filmes construídos na mesma arquitetura. Nela é possível observar linearidade entre as concentrações de 0,5 a 10,0 ppb. Estes valores se mostram vantajosos, permitindo ao sensor, a quantificação da

concentração máxima permitida de Cd em águas potáveis segundo o OMS, dada em 3 ppb (Organization, 2006).

O coeficiente de correlação na área linear de detecção foi de 0,988 e a sensibilidade é de $12,4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ppb}^{-1}$. O valor de LD para a detecção dos íons Cd^{2+} foi dada em $2,81 \cdot 10^{-3} \text{ppb}^{-1}$. Também é possível notar a boa reprodutibilidade do filme perante o desvio padrão da triplicata na faixa linear de detecção.

Após as medidas realizadas nas concentrações em ppb, foram iniciadas adições a partir de uma solução estoque de 1000 ppm de Cd^{2+} e Cu^{2+} . As adições foram realizadas mantendo a concentração na célula eletroquímica entre 0,5 e 15,0 ppm. A solução na célula foi mantida sob agitação magnética de 1 minuto cronometrada entre cada adição e medida. As medidas de voltametria de onda quadrada e a curva analítica de uma triplicata de medidas realizadas em filmes de mesma arquitetura para a detecção destes íons metálicos são apresentadas na Figura 35.

Figura 35: Voltamogramas de onda quadrada das adições de Cd^{2+} e Cu^{2+} (1:1) em ppm, com potencial de deposição de -1,0 V por 300 s em passos de 0,5 mV e frequência de 30 Hz (a); e curva analítica de detecção (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 35a, é possível observar, o pico de oxidação do Cu no potencial de -0,49 V. O pico de oxidação do Cd também pode ser notado no potencial de oxidação de -0,87 V, porém sua quantificação é prejudicada nesta concentração, pela interferência

do pico de resposta aos íons Cu no potencial de -0,82 V. Houve deslocamento do potencial do pico correspondente aos íons Cu²⁺, indicando irreversibilidade ao sistema.

A faixa linear de detecção observada no gráfico da curva analítica (Figura 35b) Figura 34 se manteve entre as concentrações de 0,5 a 8,0 ppm de Cu²⁺. Esta resposta se mostra interessante, uma vez que, segundo as diretrizes do OMS para a qualidade da água potável, o Cu apresenta concentração máxima permitida de 2 ppm (Organization, 2006).

Amostras reais foram testadas em triplicata, solubilizando os íons metálicos em água de torneira. As medidas foram efetuadas em eletrólito suporte e em concentrações de 0,5 ppb e 2 ppm de Cd²⁺ e Cu²⁺ na proporção de 1:1. A porcentagem média de recuperação obtida na detecção dos íons metálicos obtida nas medidas de amostra real são apresentados na Tabela 8, juntamente a um compilado das informações obtidas eletroquimicamente para o filme (PAH/sβ-CD)₅. Não foram encontrados na literatura trabalhos sobre filmes construídos pela técnica LbL com ciclodextrina como sensores para metais potencialmente tóxicos.

Tabela 8: Respostas analíticas obtidas nas medidas de detecção dos íons Cd²⁺ e Cu²⁺ pelos eletrodos de trabalho modificados com sβ-CD.

Arquitetura	íon	S	R ²	Região linear	LD	Recuperação (%)
(PAH/sβ-CD) ₅	Cd	12,4 μA ppb ⁻¹	0,988	0,5 a 10,0 ppb	2,81 .10 ⁻³ ppb ⁻¹	107,71
	Cu	19,3 μA ppm ⁻¹	0,974	0,5 a 8,0 ppm	1,80 .10 ⁻³ ppm ⁻¹	94,70

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela tabela é possível notar que o filme nesta arquitetura apresentou capacidade de detecção dos íons Cd e Cu comprovada por medidas de amostra real, indicando boa perspectiva de aplicação ambiental em fontes hídricas que estejam em suspeita de contaminação.

3.6 Conclusão Parcial

Através das técnicas aplicadas, foi possível efetuar a sulfatação da β -CD com ácido sulfúrico, substituindo hidroxilas da molécula por grupos sulfatos que possuem cargas negativas. A inclusão destas cargas permitiu a interação eletrostática da $s\beta$ -CD com o polímero PAH, possibilitando a formação de camadas automontadas sem a obstrução da cavidade da β -CD, a qual ficou disponível para formação de complexos de inclusão com os metais em solução.

Desta forma, foi possível concluir o objetivo de construção dos filmes LbL sobre eletrodo de trabalho de ITO imobilizando a $s\beta$ -CD. A formação dos complexos de inclusão e conseqüentemente a quantificação dos metais Cd e Cu foram verificados por análises eletroquímicas de voltametria de onda quadrada apresentando resposta extremamente positiva perante o objetivo apresentado.

4 CONCLUSÃO GERAL

De uma forma geral, todas as arquiteturas de filmes construídos neste trabalho apresentaram respostas positivas à detecção dos íons Cd e Cu. Dentre os filmes construídos com argila MMT, a arquitetura que se sobressaiu foi a construída com os nanobastões de ouro (AuNBs). A faixa de detecção obtida indica que esta arquitetura pode ser melhor estudada para aplicação ambiental na detecção destes metais em águas residuais provenientes de atividades industriais, por exemplo. Filmes LbL com argila MMT construídos em outras arquiteturas foram encontrados na literatura e as respostas eletroquímicas obtidas neste trabalho pelos filmes com AuNBs se mostraram intermediárias às arquiteturas encontradas.

Contudo, comparando os filmes construídos com argila MMT e os construídos com $s\beta$ -CD, podemos dizer que, dentre todas as arquiteturas testadas neste trabalho, a com $s\beta$ -CD foram as que obtiveram as mais baixas faixas de detecção. Além de apresentar construção simples e sem materiais de custo extremamente elevados. Na literatura não foram encontrados filmes semelhantes para detecção de metais potencialmente tóxicos.

Assim, os filmes construídos com β -CD, apresentam boa perspectiva para uso comercial, permitindo a quantificação dos íons metálicos Cd e Cu dentro dos limites de concentração permitidos pelas diretrizes de qualidade de água potável, dadas pela Organização Mundial da Saúde em 3 ppb para os íons Cd e 2 ppm para os íons Cu. (Organization, 2006).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKIBA, U.; ANZAI, J.-I. Cyclodextrin-containing layer-by-layer films and microcapsules: Synthesis and applications. **AIMS Materials Science**, v. 4, n. 4, p. 832-846, 2017.

ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Universidade Estadual de Campinas, São Paulo**, 2003.

ALEX, S.; TIWARI, A. Functionalized Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications-A Review. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 3, p. 1869-1894, 2015.

ANGHINOLFI, L. **Self-Organized Arrays of Gold Nanoparticles: Morphology and Plasmonic Properties**. Springer Science & Business Media, 2012.

BANDEIRA, M. C. Métodos de fabricação e caracterização de filmes ultrafinos para construção de nanodispositivos, 2012.

BARD, A. J. et al. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. wiley New York, 1980.

BARROS, A. D. Filmes de nanocompósitos de polímero condutor, nanopartículas de argila e nanopartículas de ouro para aplicação em sensores ambientais, 2015.

BIDMANOVA, S. et al. Fluorescence-based biosensor for monitoring of environmental pollutants: From concept to field application. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 84, p. 97-105, 2016.

BONIFÁCIO, L. D. S. **Processos de agregação e fusão de nanopartículas de ouro: Uma abordagem química**, 2006. Universidade de São Paulo

BOZSAKY, D. APPLICATION OF NANOTECHNOLOGY-BASED THERMAL INSULATION MATERIALS IN BUILDING CONSTRUCTION. **Slovak Journal of Civil Engineering**, v. 24, n. 1, p. 17-23, 2016.

BRADL, H. **Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation**. Elsevier, 2005.

BRATU, I. et al. FT-IR and X-ray spectroscopic investigations of Na-diclofenac-cyclodextrins interactions. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, n. 1, p. 191-196, 1998.

BRETT, C. et al. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. 1993.

BRUST, M. et al. SYNTHESIS OF THIOL-DERIVATIZED GOLD NANOPARTICLES IN A 2-PHASE LIQUID-LIQUID SYSTEM. **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, n. 7, p. 801-802, 1994.

CANNON, H. et al. Rocks: geological sources of most trace elements. report to the workshop at south scas plantation Captiva Island, FL, US. *Geochem Environ*, 1978.

CASANOVA, M. C. R. **Síntese, caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis**. 2010. Universidade de São Paulo

CERVENY, D. et al. Young-of-the-year fish as a prospective bioindicator for aquatic environmental contamination monitoring. **Water Research**, v. 103, p. 334-342, 2016.

CHEN, L. et al. Self-assembly and drug delivery behaviors of a novel thermo-sensitive block glycopolymer. **Chinese Science Bulletin**, v. 55, n. 36, p. 4187-4196, 2010.

CHENG, Z. et al. Characteristics and health risk assessment of heavy metals exposure via household dust from urban area in Chengdu, China. **Science of the Total Environment**, v. 619, p. 621-629, 2018.

COMPTON, R. G.; LABORDA, E.; WARD, K. R. **Understanding voltammetry: simulation of electrode processes**. World Scientific, 2014.

CONAMA, R. N. 430, de 13 de maio de 2011. **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Brasil**, 2011.

DADAR, M. et al. Potential risk assessment of trace metals accumulation in food, water and edible tissue of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) farmed in Haraz River, northern Iran. **Toxin Reviews**, v. 35, n. 3-4, p. 141-146, 2016.

DE BARROS, A. Filmes Nanoestruturados de Polianilina a Argila para Aplicação em Sensores Ambientais. 2011.

DE BARROS, A. et al. High performance of electrochemical sensors based on LbL films of gold nanoparticles, polyaniline and sodium montmorillonite clay mineral for simultaneous detection of metal ions. **Electrochimica Acta**, v. 235, p. 700-708, 2017.

DE BARROS, A. et al. Nanocomposites based on LbL films of polyaniline and sodium montmorillonite clay. **Synthetic Metals**, v. 197, p. 119-125, 2014.

DECHER, G.; HONG, J. D. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by Self-Assembly Process.1. Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles on Charged Surfaces **Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia**, v. 46, p. 321-327, Jun 1991.

DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by Self-Assembly Process.3. Consecutively Alternating Adsorption of Anionic and Cationic Polyelectrolytes on Charged Surfaces. **Thin Solid Films**, v. 210, n. 1-2, p. 831-835, Apr 1992.

DOSEMAGEN, S.; WARREN, J.; WYLIE, S. Grassroots mapping: Creating a participatory map-making process centered on discourse. **Journal of Aesthetics and Protest**, v. 8, 2011.

FERREIRA, C. S. et al. Use of Gold Nanorods for the Development of Practical Classes in Nanotechnology. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 594-601, 2017. ISSN 0100-4042.

FERREIRA, M. et al. **Grandes áreas da nanociência e suas aplicações**. Elsevier Brasil, 2016a. ISBN 8535280936.

_____. **Técnicas de nanocaracterização**. Elsevier Brasil, 2016b.

FRANZOI, A. C. et al. Incorporação de líquidos iônicos e nanopartículas metálicas na construção de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1042-1050, 2011.

FU, F. L.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

GIROTTI, S. et al. Monitoring of environmental pollutants by bioluminescent bacteria. **Analytica Chimica Acta**, v. 608, n. 1, p. 2-29, 2008.

GLOTOV, N. V. HEAVY METALS AND OTHER POLLUTANTS IN THE ENVIRONMENT: BIOLOGICAL ASPECTS. **Journal of Nature Science and Sustainable Technology**, v. 11, n. 1, p. 57-58, 2017.

GOLE, A.; MURPHY, C. J. Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods: Role of the Size and Nature of the Seed. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 19, p. 3633-3640, 2004.

GRÜNDLER, P. **Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers**. Springer Science & Business Media, 2007.

HUANG, Z. H. et al. A novel biodegradable beta-cyclodextrin-based hydrogel for the removal of heavy metal ions. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 2, p. 496-501, 2013.

HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. CHEMICAL SENSORS DEFINITIONS AND CLASSIFICATION. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1247-1250, 1991.

ITANO, K.; CHOI, J. Y.; RUBNER, M. F. Mechanism of the pH-induced discontinuous swelling/deswelling transitions of poly(allylamine hydrochloride)-containing polyelectrolyte multilayer films. **Macromolecules**, v. 38, n. 8, p. 3450-3460, 2005.

IYER, A. S.; PAUL, K. Self-assembly: a review of scope and applications. **IET Nanobiotechnology**, v. 9, n. 3, p. 122-135, 2015.

JALBERT, K.; KINCHY, A. J. Sense and Influence: Environmental Monitoring Tools and the Power of Citizen Science. **Journal of Environmental Policy & Planning**, v. 18, n. 3, p. 379-397, 2016.

JARUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v. 68, p. 167-182, 2003.

JIANG, Q. H. et al. Feasibility of using visible and near-infrared reflectance spectroscopy to monitor heavy metal contaminants in urban lake sediment. **Catena**, v. 162, p. 72-79, 2018.

KARICKHOFF, S. W.; BAILEY, G. W. OPTICAL-ABSORPTION SPECTRA OF CLAY-MINERALS. **Clays and Clay Minerals**, v. 21, n. 1, p. 59-70, 1973.

KITTELSON, D. B. Engines and nanoparticles: A review. **Journal of Aerosol Science**, v. 29, n. 5-6, p. 575-588, 1998.

KOPEL, D. et al. Spectroscopy application for soil differentiation in urban landscape. **Journal of Soils and Sediments**, v. 16, n. 11, p. 2557-2567, 2016.

LANDY, D. et al. Remediation technologies using cyclodextrins: an overview. **Environmental Chemistry Letters**, v. 10, n. 3, p. 225-237, 2012.

LAURETH, W. C.; INVERNIZZI, N. Educando a força de trabalho em nanotecnologia no Brasil: demandas da indústria e oferta das universidades-doi: 10.4025/actascihumansoc. v34i2. 18781. **Acta Scientiarum. Human and Social Sciences**, v. 34, n. 2, p. 205-216, 2012.

LE CORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Starch Nanoparticles: A Review. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 5, p. 1139-1153, 2010.

LI, L.; LIU, C. Y.; LIU, Y. Study on activities of vanadium (IV/V) doped TiO₂(R) nanorods induced by UV and visible light. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 2-3, p. 551-557, 2009.

LOOCK, H. P.; WENTZELL, P. D. Detection limits of chemical sensors: Applications and misapplications. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 173, p. 157-163, 2012.

LOUIS, C.; PLUCHERY, O. **Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology**. World Scientific, 2017.

LV, S. H.; GAO, R. J.; LI, D. Preparation and Properties of Sulfonated beta-Cyclodextrins Used as Water-reducer. **Frontiers of Advanced Materials and Engineering Technology, Pts 1-3**, v. 430-432, p. 729-732, 2012.

MATHUR, R. et al. Assessment of heavy metal contamination of road dusts from industrial areas of Hyderabad, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 9, p. 15, 2016.

MELO JR, M. A. et al. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, 2012.

MORETTO, L. M.; KALCHER, K. **Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors: Applications**. Springer, 2014a.

_____. **Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors: Fundamentals**. Springer, 2014b.

NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 8, n. 3, p. 199-216, 2010.

NIEBOER, E.; RICHARDSON, D. H. S. The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions. **Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical**, v. 1, n. 1, p. 3-26, 1980.

NIKOOBAKHT, B.; EL-SAYED, M. A. Evidence for Bilayer Assembly of Cationic Surfactants on the Surface of Gold Nanorods. **Langmuir**, v. 17, n. 20, p. 6368-6374, 2001.

ORGANIZATION, W. H. **Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater**. World Health Organization, 2006.

OSTERYOUNG, J. G.; OSTERYOUNG, R. A. Square wave voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 101-110, 1985.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

POPIOLSKI, T. M. et al. Characterization of Films of Weak Polyelectrolytes Incorporated with Poly(vinyl-pyrrolidone)-Stabilized Gold Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, n. 10, p. 8023-8028, 2012.

PRICE, M. F. Environmental Monitoring and Protection. **Technology in Society**, v. 11, n. 1, p. 113-125, 1989.

QU, L. Y. et al. Risk analysis of heavy metal concentration in surface waters across the rural-urban interface of the Wen-Rui Tang River, China. **Environmental Pollution**, v. 237, p. 639-649, Jun 2018.

RAD, A. G.; ABBASI, H.; AFZALI, M. H. Gold Nanoparticles: Synthesising, Characterizing and Reviewing Novel Application in Recent Years. **2011 International Conference on Physics Science and Technology (Icpst)**, v. 22, p. 203-208, 2011.

RAMALEY, L.; KRAUSE, M. S. Theory of square wave voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 41, n. 11, p. 1362-1365, 1969.

RASKIN, I.; ENSLEY, B. D. **Phytoremediation of toxic metals**. New York: John Wiley and Sons, 2000.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; DE ALDA, M. J. L.; BARCELO, D. Biosensors as useful tools for environmental analysis and monitoring. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, n. 4, p. 1025-1041, 2006.

SAITO, Y.; KIKUCHI, T. **Voltammetry: Theory, types and applications**: Nova Science Publishers, New York 2013.

SAKSON, G.; BRZEZINSKA, A.; ZAWILSKI, M. Emission of heavy metals from an urban catchment into receiving water and possibility of its limitation on the example of Lodz city. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 5, 2018.

SANTOS, S. B. D. Determinação voltamétrica simultânea de chumbo, cádmio e zinco em amostras de cosméticos utilizando o eletrodo de filme de bismuto. 2016.

SATO, K.; SUZUKI, I.; ANZAI, J. Preparation of polyelectrolyte-layered assemblies containing cyclodextrin and their binding properties. **Langmuir**, v. 19, n. 18, p. 7406-7412, 2003.

SELVAM, S. et al. Antibacterial effect of novel synthesized sulfated beta-cyclodextrin crosslinked cotton fabric and its improved antibacterial activities with ZnO, TiO₂ and Ag nanoparticles coating. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 434, n. 1-2, p. 366-374, 2012.

SHARMA, S. K. **Heavy metals in water: presence, removal and safety**. Royal Society of Chemistry, 2014.

SILVA, A. L. O. D. et al. Dietary intake and health effects of selected toxic elements. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 17, p. 79-93, 2005.

SILVESTRE, J.; SILVESTRE, N.; DE BRITO, J. Review on concrete nanotechnology. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, v. 20, n. 4, p. 455-485, 2016.

STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 159-173, 2003.

SUÁREZ-CERDA, J. et al. A comparative study of the effect of α -, β -, and γ -cyclodextrins as stabilizing agents in the synthesis of silver nanoparticles using a green chemistry method. **Materials Science and Engineering: C**, v. 43, p. 21-26, 2014.

SUNDRARAJAN, M.; SELVAM, S.; RAMANUJAM, K. Synthesis of Sulfated beta-Cyclodextrin/Cotton/ZnO Nano Composite for Improve the Antibacterial Activity and Dyeability with Azadirachta indica. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 1, p. 108-114, 2013.

SZEJTLI, J. **Cyclodextrin technology**. Springer Science & Business Media, 2013.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Chemical Modification of Clays: Scientific and Technological Challenges for Obtaining New Value-Added Products. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

VOLIANI, V. **Update on gold nanoparticles**. Smithers Rapra, 2013.

WANG, C.; YU, C. X. Detection of chemical pollutants in water using gold nanoparticles as sensors: a review. **Reviews in Analytical Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 1-14, 2013.

WANG, D.; SINGHASEMANON, N.; GOH, K. S. A statistical assessment of pesticide pollution in surface waters using environmental monitoring data: Chlorpyrifos in Central Valley, California. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 332-341, 2016.

WEI, B. G.; YANG, L. S. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. **Microchemical Journal**, v. 94, n. 2, p. 99-107, 2010.

WEI, M. et al. In situ FT-IR, in situ HT-XRD and TPDE study of thermal decomposition of sulfated beta-cyclodextrin intercalated in layered double hydroxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 78, n. 1, p. 53-61, 2005.

XU, D.; FENG, J.; CHE, S. An insight into the role of the surfactant CTAB in the formation of microporous molecular sieves. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 9, p. 3612-3617, 2014.

XU, D. et al. Size-tunable synthesis of high-quality gold nanorods under basic conditions by using H₂O₂ as the reducing agent. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 25, p. 4989-4996, 2014.

XU, P. et al. The effect of biochar and crop straws on heavy metal bioavailability and plant accumulation in a Cd and Pb polluted soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 132, p. 94-100, 2016.

YANG, T. Poly(vinyl alcohol)/sulfated beta-cyclodextrin for direct methanol fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 16, p. 6917-6924, 2009.

YANG, T. Poly(vinyl alcohol)/sulfated β -cyclodextrin for direct methanol fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 16, p. 6917-6924, 2009.

YANG, T.; LIU, C. T. SPEEK/sulfonated cyclodextrin blend membranes for direct methanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 9, p. 5666-5674, 2011.

YU, H. D. et al. Chemical routes to top-down nanofabrication. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 14, p. 6006-6018, 2013.

ZHANG, N. et al. Fabrication of gold nanoparticle/graphene oxide nanocomposites and their excellent catalytic performance. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 30, p. 11080-11083, 2011.

ZHANG, X. Y. et al. Impact of Soil Heavy Metal Pollution on Food Safety in China. **Plos One**, v. 10, n. 8, p. 14, 2015.

ZHU, W.; BARTOS, P. J. M.; PORRO, A. Application of nanotechnology in construction - Summary of a state-of-the-art report. **Materials and Structures**, v. 37, n. 273, p. 649-658, 2004.

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