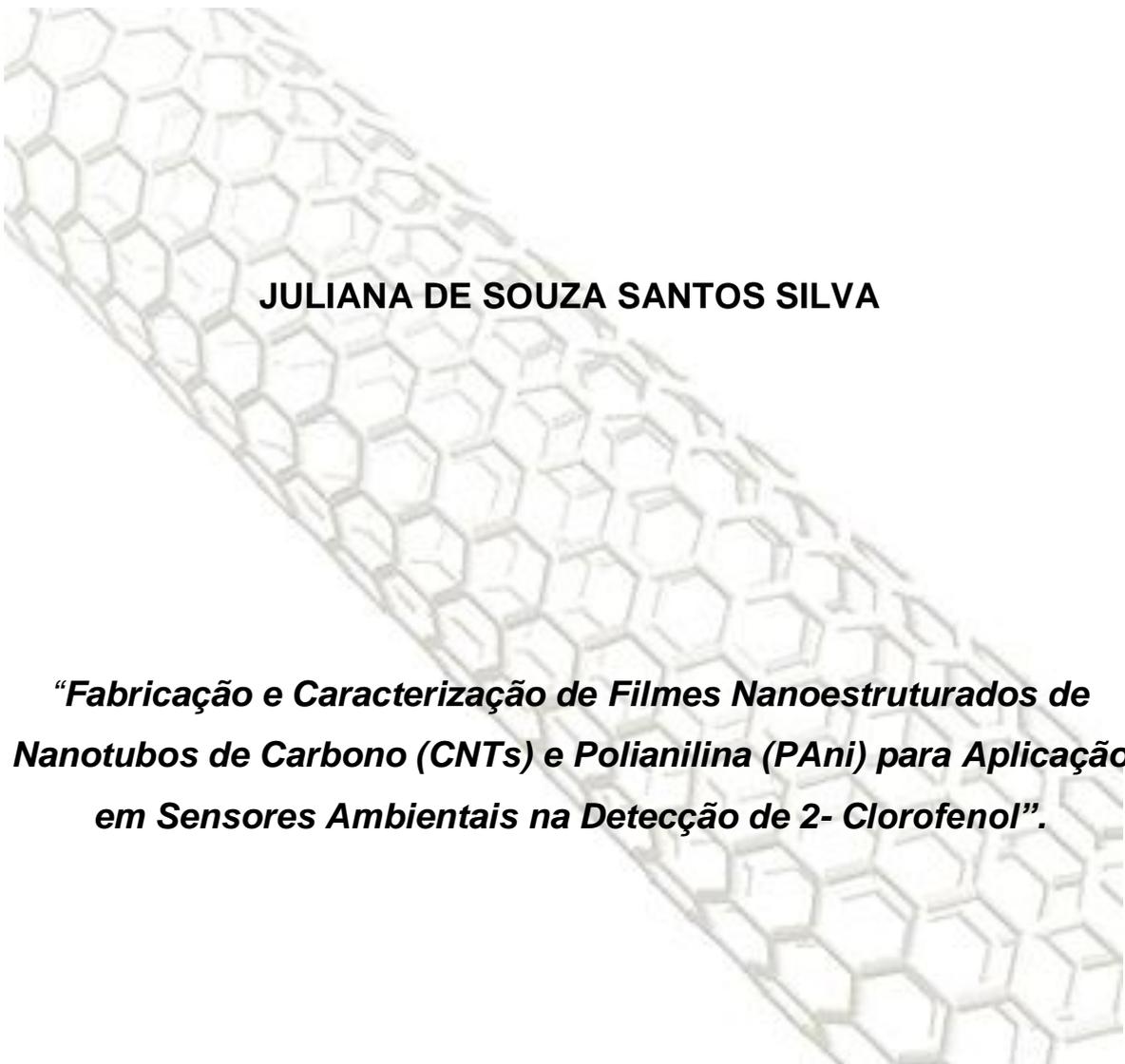


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS – PPGCM



JULIANA DE SOUZA SANTOS SILVA

“Fabricação e Caracterização de Filmes Nanoestruturados de Nanotubos de Carbono (CNTs) e Polianilina (PAni) para Aplicação em Sensores Ambientais na Detecção de 2- Clorofenol”.

Sorocaba
2012

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

JULIANA DE SOUZA SANTOS SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, na Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba, para obtenção do título em Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Marystela Ferreira

Sorocaba

2012

Silva, Juliana de Souza Santos
586f Fabricação e caracterização de filmes nanoestruturados de nanotubos de carbono (CNTs) e polianilina (PAni) para aplicação em sensores ambientais na detecção de 2- Clorofenol / Juliana de Souza Santos Silva. -- Sorocaba, 2012.
103 f. : il. (color.) ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba, 2012
Orientador: Marystela Ferreira
Banca examinadora: Fábio Ruiz Simões, Carlos José Leopoldo Constantino
Bibliografia

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

CDD 620.11



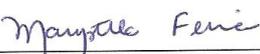
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS DE SOROCABA

Rodovia João Leme dos Santos, km 110
Bairro Itinga
Telefone: (15) 3229-5941
CEP 18052-780 - Sorocaba - São Paulo - Brasil
<http://www.ppgcm.ufscar.br/> : ppgcm@ufscar.br

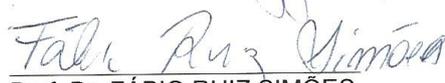


ATA GERAL DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE JULIANA DE SOUZA SANTOS SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS, CURSO DE MESTRADO, DO CCTS - CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE - UFSCAR / CAMPUS SOROCABA.

Aos dois dias do mês de março de 2012, às 14:00h na Sala de reuniões do CCTS – Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade, UFSCar - *campus* Sorocaba, reuni-se a Comissão Examinadora composta pelos seguintes membros: Prof^ª. Dr^ª. Marystela Ferreira, da Universidade Federal de São Carlos/campus Sorocaba, Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino, da Universidade Estadual “Julio de Mesquita Filho” - Unesp, campus Presidente Prudente, Prof. Dr. Fábio Ruiz Simões, da Universidade Federal do Estado de São Paulo - Unifesp, campus Diadema, sob a presidência do primeiro, para a Defesa de Dissertação de **JULIANA DE SOUZA SANTOS SILVA**, intitulada: “**Fabricação e Caracterização de Filmes Nanoestruturados de Nanotubos de Carbono e Polianilina para Aplicação em Sensores Ambientais na Detecção de 2-Clorofenol**”, de acordo com o regulamento do Programa, tendo o(a) candidato(a) recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof^ª. Dr^ª. MARYSTELA FERREIRA


Prof. Dr. CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO


Prof. Dr. FÁBIO RUIZ SIMÕES



DEDICATÓRIA

Dedico essa Dissertação a Nossa Senhora de Aparecida e a toda minha família especialmente ao meu esposo Josinei e nosso filho Heitor.

*“Não existe nada melhor do que ser amiga de Deus,
caminhar segura na luz e ter a paz no coração...”*

Zetão

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus e a Nossa Senhora Aparecida. Depois, gostaria de agradecer todas as pessoas que me ajudaram na realização deste trabalho:

- ❖ Aos meus pais, José Pedro e Lourdes pelo apoio, pelo incentivo, pelo amor e dedicação que sempre depositaram em mim.
- ❖ Às minhas queridas irmãs, Luciana, Cristina e Carina, pela amizade, pelo companheirismo e a alegria de sempre. Aos meus amados sobrinhos, João Pedro e Julia e meus afilhados Giovana e Marcos Vinícius.
- ❖ Aos meus cunhados, Alexandre, Adriano, Gi, Laine, Jean e especialmente Edvaldo pela paciência e pelos conselhos.
- ❖ Ao meu marido Josinei por estar sempre ao meu lado e meu filho Heitor que ainda tão pequeno dentro de mim, já mudou completamente minha vida.
- ❖ A todos meus familiares.
- ❖ À orientação da Profa. Dra. Marystela Ferreira pela paciência, incentivo, confiança e amizade. Obrigada!
- ❖ A todos os professores de mestrado, especialmente Prof. Dr. Vagner Botaro e Prof. Dr. Antônio Riul Jr. pelos conselhos e pelas correções do projeto na qualificação.
- ❖ À Profa. Dra. Mariselma Ferreira e Lígia Manzine (UFABC – Santo André), pelas medidas SEM; ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino (UNESP – Presidente Prudente), pelas medidas Raman.
- ❖ Aos amigos, técnicos de laboratório (UFSCar – Sorocaba).
- ❖ Aos amigos da faculdade, Valéria, Cledson, Raquel, Milene e Débora, e aos amigos do laboratório especialmente Juliana Graça pela força na reta final do trabalho e Ane pelas conversas e incentivos. Muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	17
LISTA DE TABELAS	21
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	23
RESUMO.....	25
ABSTRACT.....	27
RELEVÂNCIA DO TRABALHO.....	29
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO	31
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS	35
CAPÍTULO 3 - ASPECTOS TEÓRICOS	37
3.1. TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM (LAYER BY LAYER - LBL)	37
3.2. NANOTUBOS DE CARBONO (CNTs).....	39
3.3. POLIANILINA (PANI).....	44
3.4. SENSORES QUÍMICOS.....	47
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1. REAGENTES UTILIZADOS	51
4.2. PREPARO DAS SOLUÇÕES E MATERIAIS	52
4.2.1. Funcionalização dos MWNT	52
4.2.2. Preparo da Dispersão dos MWNT para Filmes LbL.....	53
4.2.3. Preparo da PANi para Filmes LbL	53

4.2.4. Preparo da Solução dos Polieletrólitos PEI e PVS.....	54
4.2.5. Preparo da Solução do Analito 2-Clorofenol.....	54
4.2.6. Preparo dos Materiais na Forma de Pó para Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	54
4.2.7. Hidrofilização das Lâminas.....	55
4.3. FABRICAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS (LBL).....	56
4.3.1. Crescimento do filme LbL MWNT_COOH/PEI.....	56
4.3.2. Crescimento do filme LbL PANi_ES/PVS.....	57
4.3.3. Crescimento do filme LbL MWNT_COOH/PAni_ES.....	58
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS (LBL).....	58
4.5. APLICAÇÃO SENSORIAL.....	59
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
5.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	61
5.1.1. Dispersão dos MWNTs.....	61
5.1.2. Análise dos Espectros UV-vis da Dispersão dos MWNT_COOH.....	63
5.1.3. Análise dos Espectros UV-vis das Soluções da PANi.....	64
5.1.4. Cinética de Adsorção.....	65
5.1.5. Crescimento dos Filmes LbL MWNT_COOH/PEI e PANI_ES/PVS.....	66
5.1.6. Crescimento do Filme LbL MWNT_COOH/PAni_ES.....	69
5.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	71
5.2.1. Espectros FTIR dos Materiais na Forma de Pó.....	71
5.2.2. Espectros FTIR dos Filmes Automontados LbL.....	73

5.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN	76
5.3.1. <i>Espectros Raman dos Materiais na Forma de Pó</i>	76
5.3.2. <i>Espectros Raman dos Filmes Automontado LbL</i>	79
5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)	82
5.5. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS POR VOLTAMETRIA CÍCLICA (CV)	84
5.6. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS POR VOLTAMETRIA ANÓDICA DE REDISSOLUÇÃO POR ONDA-QUADRADA (SWASV)	86
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO	93
PERSPECTIVAS FUTURAS	95
REFERÊNCIAS	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação do mecanismo de fabricação do filme nanoestruturado através da técnica LbL através de adsorção física, via interação eletrostática. a) Primeira etapa e, b) segunda etapa.	38
Figura 2: Representação das estruturas dos nanotubos de carbono. a) SWNT e b) MWNT.	40
Figura 3: Formação de CNT a partir de uma folha de grafeno.	40
Figura 4: Estruturas dos CNTs. Esquerda: armchair; Meio: chiral; Direita (última): zig-zag.	41
Figura 5: Representação simplificada do método CVD para síntese de CNT.	42
Figura 6: Crescimento SWNT a partir do Fulereno (C60).	43
Figura 7: Representação esquemática da funcionalização do SWNT.	44
Figura 8: Representação da polimerização da PANi.	45
Figura 9: Representação da estrutura da PANi base esmeraldina	45
Figura 10: Representação da Célula Eletrolítica.	48
Figura 11: Representação das estruturas químicas: a) nanotubo de carbono funcionalizado,	52
Figura 12: Representação esquemática do mecanismo de crescimento do filme LbL PEI/MWNT_COOH.	57
Figura 13: Representação esquemática do mecanismo de crescimento do filme LbL PANi_ES/PVS.	57
Figura 14: Representação esquemática do mecanismo de crescimento do filme LbL PANi_ES/ MWNT_COOH.	58
Figura 15: Comparação entre misturas aquosas dos MWNT antes (1) e depois (2) da funcionalização (pH 3,0).	62
Figura 16: Espectro UV-vis da dispersão em meio aquoso dos MWNT_COOH ($\lambda = 270$ nm).	63
Figura 17: Espectros UV-vis da solução de PANi_ES (dopada) e PANi_EB (desdopada).	64
Figura 18: Cinética de crescimento dos MWNT_COOH ($\lambda = 270$ nm).	65
Figura 19: Espectro UV-vis do filme automontado LbL de PEI/ MWNT_COOH (10 bicamadas).	66

Figura 20: Espectro UV-vis do filme automontado LbL de PAni_ES/ PVS (10 bicamadas).	67
Figura 21: Absorbância em função do número de bicamadas do filme PEI/MWNT_COOH	68
Figura 22: Absorbância em função do número de bicamadas do filme PAni_ES/PVS	68
Figura 23: Espectro UV-vis do filme automontado de MWNT_COOH/PAni_ES (10 bicamadas).	69
Figura 24: Absorbância em função do número de bicamadas do filme MWNT_COOH/PAni_ES ($\lambda = 270$ nm).	70
Figura 25: Espectros de FTIR para os materiais na forma de pó em pastilha de KBr, (a- rosa) MWNT antes da funcionalização e (b-preto) MWNT_COOH (depois da funcionalização) e (c-azul) PAni na forma base esmeraldina.....	72
Figura 26: Espectros de FTIR para os filmes LbL depositados em substratos de silício até a 10 ^a bicamada, (a) filme LbL MWNT_COOH/PEI, (b) filme LbL PAni_ES/PVS e (c) filme LbL MWNT_COOH/PAni_ES.....	74
Figura 27: Espectros de Raman para amostra na forma de pó dos: a) MWNT antes da funcionalização e, b) MWNT_COOH depois da funcionalização.	77
Figura 28: Espectros de Raman para amostra de pó da PAni	78
Figura 29: Espectros Raman para o filme LbL de PAni_ES/PEI composto por 10 bicamadas depositadas em substrato de silício.....	79
Figura 30: Espectros Raman para o filme LbL de MWNT_COOH/PEI composto por 10 bicamadas, depositadas em substrato de silício.....	80
Figura 31: Espectros Raman para o filme LbL de MWNT_COOH/PAni_ES composto por 10 bicamadas, depositados sobre substrato de silício.	81
Figura 32: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do Filme LbL MWNT_COOH/PEI,	83
Figura 33: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do Filme LbL MWNT_COOH/PAni_ES,.....	83
Figura 34: Voltamogramas cíclicos para os filmes LbL compostos por 10 bicamadas, depositadas em substratos de ITO com solução do eletrólito de suporte HCl 0,1 mol.L ⁻¹	85

- Figura 35:** Voltamogramas cíclicos para o filme LbL MWNT_COOH/PANI_ES compostos por 10 bicamadas, depositado em substrato de ITO (preto) com solução do eletrólito suporte HCl 0,1 mol.L⁻¹ e (vermelho) com analito 2-clorofenol 2ppm. 85
- Figura 36:** Voltamogramas de SWV obtido em substrato de ITO puro, para determinação de 2-clorofenol. Análise feita em potencial de deposição de - 0,05 V, tempo de acumulação de 60 s, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz..... 86
- Figura 37:** Voltamogramas de SWV obtido em substrato ITO modificado com filme LbL de MWNT_COOH/PEI, para determinação de 2-clorofenol. Análise feita em potencial de deposição de - 0,05 V, tempo de acumulação de 60 s, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz. O voltamograma no “inset” corresponde à resposta da intensidade da corrente em função da concentração do 2-clorofenol. O gráfico abaixo corresponde ao filme de MWNT_COOH/PEI em solução eletrolítica de HCl 0,1 M..... 88
- Figura 38:** Voltamogramas de SWV obtido em substrato ITO modificado com filme LbL de PANi_ES/PVS, para determinação de 2-clorofenol. Análise feita em potencial de deposição de - 0,05 V, tempo de acumulação de 60 s, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz. O voltamograma no “inset” corresponde à resposta da intensidade da corrente em função da concentração do 2-clorofenol. O gráfico abaixo corresponde ao filme de e PANi_ES/PVS em solução eletrolítica de HCl 0,1 M..... 89
- Figura 39:** Voltamogramas de SWV obtido em substrato ITO modificado com filme LbL de MWNT_COOH/PAni_ES, para determinação de 2-clorofenol. Análise feita em potencial de deposição de - 0,05 V, tempo de acumulação de 60 s, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz. O voltamograma no “inset” corresponde ao filme de e MWNT_COOH/PAni_ES em solução eletrolítica de HCl 0,1 M. 90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferentes estruturas e propriedades eletrônicas do SWNT a partir do ângulo quiral e os números inteiros (n, m).....	41
Tabela 2: Principais estados de oxidação da PANi e suas propriedades.....	46
Tabela 3: Características dos reagentes utilizados.	51
Tabela 4: Caracterização dos filmes automontados (LbL).....	59
Tabela 5: Atribuições das bandas nos espectros FTIR do filme automontado do nanocompósito MWNT_COOH/PAni_ES e as amostras na forma de pó dos MWNT_COOH e da PANi_EB.....	75
Tabela 6: Espectro Raman da PANi_EB na forma de pó, com suas respectivas atribuições.	78
Tabela 7: Tabela de comparação do espectro Raman dos filmes LbL da PANi_ES/PVS com MWNT_COOH/PAni.....	82
Tabela 8: Comparação entre os limites de detecção de 2-clorofenol dos filmes LbL MWNT_COOH/PEI e MWNT_COOH/PAni.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNTs – Carbon Nanotubes

CV – Cyclic Voltammetry

DMAc – n,n-dimetilacetamida

ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado

EPA - Environmental Protection Agency

FTIR – Fourier Transformed Infrared

ITO – Óxido de Estanho Dopado de Índio

KBr – Brometo de Potássio

V – Volt

LbL – Layer-by-Layer

mA – mili Amper

µm - micromêtro

MWNT – Multi Walled Carbon Nanotube

nm – Nanômetros

PAni – Polianilina

PEI – Poli(etilenoimina)

ppm – Parte por Milhão

PVS - Poli(vinilsulfonato de sódio)

SEM – Scanning Electron Microscopy

SWASV – Square Wave Anodic Stripping Voltammetry

SWNT – Single walled carbon nanotube

USEPA - Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente

UV-vis – Ultravioleta visível

RESUMO

SILVA, J.S.S ***Fabricação e Caracterização de filmes nanoestruturados de nanotubos de carbono (CNTs) e polianilina (PAni) para aplicação em sensores ambientais na detecção de 2- clorofenol.*** Sorocaba, 2012. 103 p. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, *Campus Sorocaba*.

Os compostos organoclorados apresentam alta toxicidade, persistência ambiental e mostram tendência à bioacumulação, podendo se propagar por meio do ar e da água afetando o homem e o meio ambiente. Neste contexto, este estudo visou o desenvolvimento de um sensor ambiental capaz de detectar compostos organoclorados através de filmes nanoestruturados fabricados a partir da técnica de automontagem (do inglês, *Layer-by-Layer, LbL*). As unidades sensoriais foram constituídas por bicamadas formadas de Nanotubos de Carbono (CNTs), intercalados com Polianilina (PAni). Essa dissertação foi dividida em duas principais etapas; a primeira na fabricação e caracterização de filmes finos e a segunda na aplicação do filme como unidade sensorial para controle ambiental de 2- clorofenol. Na primeira etapa foram fabricados filmes individuais de PAni e CNTs alternados com polieletrólitos Poli(vinil sulfonato de sódio) (PVS) e Poli(etilenoimina) (PEI), respectivamente, e o filme misto de CNTs/PAni. Os filmes foram caracterizados por medidas espectroscópicas de UV-vis, FTIR e Raman, e microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *Scanning Electron Microscopy, SEM*). Na segunda etapa as unidades sensoriais foram imersas em um sistema líquido contendo 2- clorofenol em diferentes concentrações para caracterização por meio de técnicas eletroquímicas por voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada. Os resultados do filme misto de CNTs/PAni mostraram bom desempenho como sensores eletroquímicos para compostos organoclorados, uma vez que através da técnica de voltametria de onda quadrada detectou a presença de 2-clorofenol na concentração a partir de 2 ppm com intensidade de corrente aumentada em relação ao filme individual dos CNTs.

Palavras-chaves: Nanotubos de carbono, Polianilina, 2-Clorofenol, Sensores.

ABSTRACT

SILVA, J.S.S *Fabricação e Caracterização de filmes nanoestruturados de nanotubos de carbono (CNTs) e polianilina (PAni) para aplicação em sensores ambientais na detecção de 2- clorofenol*. Sorocaba, 2012. 103 p. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, *Campus Sorocaba*.

Organochlorine compounds exhibit high toxicity, environmental persistence and tendency to bioaccumulate. This pollutant can spread through the air and water, affecting humans and the environment. In this context, this study aimed to develop an environmental sensor capable of detecting organochlorine compounds through nanostructured films fabricated from the layer-by-layer technique. The sensory units were composed of bilayers formed from Carbon Nanotubes (CNTs), alternated with Polyaniline (PAni). This study was divided into two main stages: the first was the fabrication and characterization of thin films and the second was the application of the film as sensor for environmental control of 2-chlorophenol. In the first stage individual films were fabricated with PAni and CNTs alternated with polyelectrolytes Poly(vinyl sulfonate) (PVS) and Poly(ethyleneimine) (PEI), respectively, and mixed film of CNTs/PAni. The films were characterized by UV-vis, FTIR and Raman spectroscopy, and by scanning electron microscopy (SEM). In the second stage sensory units were immersed in a liquid system containing 2-chlorophenol at different concentrations for characterization by means of electrochemical techniques of cyclic voltammetry and square wave voltammetry. The results of the film of CNTs/PAni showed good performance as electrochemical sensors for organochlorine compounds, since using the technique of square wave voltammetry detected the presence of 2-chlorophenol concentration from 2 ppm to the current intensity increased in about the film in individual CNTs.

Keywords: Carbon Nanotubes, Polyaniline, 2-Chlorophenol, Sensors

RELEVÂNCIA DO TRABALHO

O rápido aumento populacional em diversas partes do mundo, bem como o intenso desenvolvimento industrial, comercial e residencial resultou na poluição do meio ambiente por diversos produtos químicos como fertilizantes, pesticidas, inseticidas, óleos e percolados tóxicos de aterros sanitários. Dentre os produtos químicos, os clorofenóis constituem um grupo importante de contaminantes tóxicos que agredem o ecossistema. Apesar do uso de alguns destes compostos serem proibidos no Brasil desde 1985, ainda são extensamente usados em diversas aplicações industriais, tais como a desinfecção de água, manufatura de herbicidas e pesticidas, e também surgem como subproduto na indústria de papel e celulose ¹. Os efeitos desses agentes ao longo do tempo representam um grande risco para a saúde pública. Com isto, o desenvolvimento de técnicas precisas de quantificação de resíduos para monitoramento desses produtos em águas, solos, alimentos e ar tornou-se de fundamental importância.

Aliado à nanotecnologia, este projeto buscou uma alternativa para o controle ambiental, desenvolvendo sensores eletroquímicos fabricados a partir de filmes nanoestruturados capazes de detectar compostos organoclorados, como os clorofenóis. Este trabalho está estruturado da seguinte forma: a introdução e os objetivos estão apresentados nos Capítulos 1 e 2, respectivamente, no Capítulo 3 são apresentados os aspectos teóricos dos materiais e os métodos empregados, a começar com a técnica de automontagem aplicada na fabricação dos filmes ultrafinos, seguida dos fundamentos básicos das unidades sensoriais, que são constituídas por CNT e o polímero condutor, a PAni. Na sequência apresenta-se uma descrição geral sobre sensores, uma vez que se vislumbra a possibilidade da utilização deste filme na detecção de 2-clorofenol. A metodologia utilizada e os resultados e discussões são apresentados nos Capítulos 4 e 5, respectivamente. E, finalmente a conclusão no Capítulo 6.

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

Aproximadamente nas últimas cinco décadas, desde o discurso de Richard Feynman em um encontro da Sociedade Americana de Física ², uma onda nanotecnológica despertou grande interesse em várias comunidades científicas, que buscam o controle da fabricação de materiais em escala nanométrica para diversas aplicações tecnológicas ³. A principal vantagem do controle nessa escala (abaixo de 100 nm) está diretamente relacionada com as propriedades, já que o comportamento físico-químico do material depende da maneira pela qual os átomos interagem para formar sua estrutura. Entretanto, o domínio de manipular materiais nanoestruturados pode melhorar as propriedades de materiais já existentes ou ainda criar materiais com novas propriedades ⁴. As pesquisas nanotecnológicas desenvolvidas ao longo destes anos são extremamente amplas e interdisciplinares, uma vez que estão baseadas na integração de diversos tipos de materiais nanoestruturados e tecnologias em diferentes áreas do conhecimento ⁵. Em consequência disso, apresentam várias aplicações como células fotovoltaicas ^{6; 7}, célula combustível ⁶, biossensores ^{5; 8}, sensores ^{5; 9} e capacitores ^{9; 10; 11}.

Os filmes ultrafinos podem ser classificados como materiais nanoestruturados e apresentam elevado potencial em aplicações sensoriais porque servem como base para a criação de superfícies funcionais com capacidade de armazenar e processar informações necessárias para detectar espécies de interesse ^{12; 13}. Vários tipos de nanossensores, baseados em filmes ultrafinos, têm sido relatados nos artigos na última década: liberação controlada de fármacos (do inglês, *drug-delivery*) ¹⁴, medidas de pH ¹⁵, detecção de espécie responsável pelo amadurecimento de frutas ¹⁶, colesterol ¹⁷, gases tóxicos ^{17; 18; 19; 20; 21}, metais pesados ²², pesticidas ²³, detecção simultânea de ácido ascórbico, ácido úrico e dopamina ⁷, peróxido de hidrogênio ²³. Riul et al ²⁴, construíram um sensor nomeado como “língua eletrônica”, também baseado em filmes ultrafinos, que é utilizado na identificação de contaminantes inorgânicos em água ultrapura e ainda, identifica diferentes marcas de vinhos ²⁵ e outras bebidas ²⁶.

Dentre as diversas técnicas desenvolvidas para fabricação de sensores ¹⁴, a técnica de automontagem *LbL*, tem se mostrado uma ferramenta ideal para controlar em nível molecular a fabricação de filmes ultrafinos em escala nanométrica. Nesta técnica, polieletrólitos de cargas opostas são depositados em um substrato sólido de maneira alternada formando camadas através de interações eletrostáticas. Dentre as vantagens na utilização desta técnica destacam-se a utilização de diferentes materiais como polieletrólitos, possibilidade de controlar parâmetros como pH, arquitetura do filme, estabilidade e sensibilidade, facilidade experimental na produção do filme, e baixo custo ^{4; 5; 6; 27; 28; 29}.

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que utilizam esta técnica para fabricação de sensores ^{13; 14; 27; 30; 31}. Xiao-bo et al ⁸ depositaram filmes nanoestruturados de cargas opostas de quitosana e CNTs em um substrato de vidro (sílica) através da técnica *LbL*, por interação eletrostática. O filme obtido apresentou propriedades ópticas estáveis, sendo promissoras para aplicações em biossensores.

Nos últimos anos, a combinação de duas classes de materiais orgânicos (polímeros condutores e CNT) resulta em um novo material denominado nanocompósito, que tem se destacado por apresentar interessantes propriedades físico-químicas, de forma que podem ser empregados na fabricação de diferentes dispositivos ^{32; 33; 34; 35} destacando-se os sensores ³⁰. A PANi é um dos polímeros condutores mais estudados, apresentando ótimas propriedades condutoras, facilidade no processamento de síntese, e ainda, apresenta melhor sensibilidade na forma de filme nanoestruturado com excelente capacidade antiinterferente ^{28; 30; 36}. Os CNTs apresentam propriedades estruturais, mecânicas e elétricas muito interessantes, como alta estabilidade química e térmica, alta elasticidade e elevada condutividade elétrica, o que os tornam nanoestruturas bastante atrativas para muitas aplicações, tais como agente de reforço em nanocompósitos, supercapacitores, baterias, células solares, células combustíveis, sensores de gases, displays de tela plana, *drug delivery* e membranas filtrantes ^{37; 38,39}.

Zhichao Hu et al ²⁷ desenvolveram através da técnica *LbL* um nanocompósito de PANi e CNTs revestido com poliestireno sulfonado (PSS) e concluíram que o filme nanoestruturado é uma ferramenta em potencial para fabricação de dispositivos eletroquímicos. Em um outro trabalho ¹⁵, foram utilizados os mesmos materiais

orgânicos, PANi e CNTs, e analisadas as propriedades do dispositivo tanto como sensores eletroquímicos, como sensores ópticos para detecção de pH. Os resultados apresentaram melhores sensibilidade e estabilidade.

No entanto, devido à baixa solubilidade dos CNTs, a funcionalização por oxidação em meio ácido pode gerar grupos carboxílicos nas superfícies do nanotubo, aumentando sua dispersão em soluções aquosas^{8; 9; 16; 18; 37; 39; 40; 41}. Fengli et al³⁰ depositaram filmes automontados de PANi e CNTs, onde inicialmente, os CNTs foram solubilizados através da funcionalização com tratamento de ácidos sulfúrico e nítrico, introduzindo na superfície ácidos carboxílicos. O filme foi, então, fabricado através de deposições alternadas de CNTs e PANi em um eletrodo de carbono vítreo, mostrando excelente sensibilidade amperométrica ao peróxido de hidrogênio. O biossensor apresentou resposta rápida, bem como excelente reprodutibilidade e estabilidade.

A interação entre a PANi e CNTs durante a fabricação do filme ultrafino favorece uma sinergia de propriedades visando melhor estabilidade, sensibilidade e armazenamento de cargas que são indispensáveis no sensoriamento. Nesse sentido, este projeto buscou otimizar a fabricação do filme acompanhada através de técnicas de caracterização e verificação da eficiência do nanocompósito no sensoriamento de um composto organoclorado, o 2-clorofenol.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação foi fabricação e caracterização de filmes automontados contendo nanotubos de carbono de parede múltipla funcionalizados com ácido carboxílico (MWNT-COOH) e PAni para posterior detecção eletroquímica em 2-clorofenol a partir de amostras padrões de concentrações conhecidas. Dentre as metas específicas, destacaram-se:

- ❖ **Funcionalização dos MWNT:** foram inseridos grupos de ácidos carboxílicos na superfície do nanotubo por meio de tratamento ácido, aumentando sua solubilidade em meio aquoso.
- ❖ **Fabricação de filmes automontados (LbL):** foram preparados filmes nanoestruturados com as unidades sensoriais individuais e o nanocompósito, sendo considerada unidade sensorial a PAni/PVS e MWNT/PEI e nanocompósito MWNT/PAni.
- ❖ **Caracterização dos filmes LbL fabricados:** foram analisados através de técnicas espectroscópicas, eletroquímicas e microscópicas, e comparado o comportamento dos diferentes filmes fabricados.
- ❖ **Aplicação dos filmes LbL em um sensor:** foi detectado a presença de 2-clorofenol a partir de amostras padrões de concentrações conhecidas por meio de análise eletroquímica por voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada.

Capítulo 3

3. ASPECTOS TEÓRICOS

A seguir será apresentada uma breve revisão teórica e bibliográfica dos materiais e métodos que são relevantes neste projeto. Destacam-se a técnica para fabricação dos filmes LbL e sensores eletroquímicos do tipo potenciométricos, também serão abordadas as características dos materiais empregados como unidades sensoriais, os CNTs e a PANi.

3.1. Técnica de Automontagem (Layer by layer - LbL)

Na década de 90, Decher e seus colaboradores ⁴² introduziram um método para criar filmes ultrafinos em substratos sólidos que ficou conhecido como técnica de automontagem *LbL* ⁴³. Desde então, esta técnica tem se destacado no desenvolvimento de sistemas funcionais para várias aplicações como dispositivos fotovoltaicos, célula combustível, *drug delivery*, biossensores, sensores e outros ^{8; 31; 40; 44}. Extremamente promissora, a técnica LbL oferece processamento simples e barato, capaz de produzir filmes ultrafinos organizados com controle estrutural. Esta técnica se baseia na adsorção espontânea entre espécies químicas, permitindo a utilização de uma grande variedade de materiais, incluindo materiais orgânicos e inorgânicos ⁴⁵.

O tipo de adsorção depende da afinidade entre o suporte e o material, que podem ser classificados em dois grupos: filmes obtidos por adsorção química e filmes obtidos por adsorção física ^{4; 46}. Na adsorção química, as camadas são adsorvidas sobre o suporte através do estabelecimento de ligações químicas. Na adsorção física, as camadas são adsorvidas por meio de interações físicas, tais como interação eletrostática ou ligações de hidrogênio. Deste modo, as energias

envolvidas nesses tipos de interações são fortes o suficiente para manter a estabilidade do material adsorvido no substrato.

A superfície de um substrato sólido pode ser carregada tanto negativamente quanto positivamente, dependendo do tratamento que é submetida. Na primeira etapa da Figura 1, o substrato contendo cargas negativas em sua superfície é imerso em uma solução contendo um polieletrólito com cargas positivas (policátion), por um tempo previamente determinado. Após esse tempo de imersão, uma camada de material é adsorvida, através da interação eletrostática entre as cargas do suporte e as cargas do poliecátion. O excesso de material é removido após imersão do substrato na solução de lavagem. Na segunda etapa (Fig. 1), o suporte contendo cargas positivas em sua superfície é imerso em uma solução contendo polieletrólito com cargas negativas (poliânion), também por um tempo previamente determinado e, em sequência é imerso em uma solução de lavagem, com mesma finalidade da etapa 1, e então, seco através de fluxo controlado de ar medicinal ou de nitrogênio. Este procedimento pode ser repetido diversas vezes, formando multicamadas sobre substratos sólidos ^{4; 5; 44}.

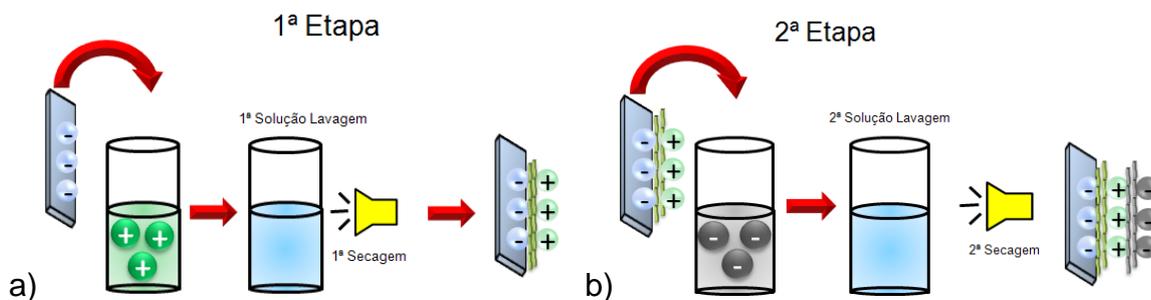


Figura 1: Representação do mecanismo de fabricação do filme nanoestruturado através da técnica LbL através de adsorção física, via interação eletrostática. a) Primeira etapa e, b) segunda etapa.

A espessura dos filmes automontados pode ser controlada pelo número de camadas depositadas, e a espessura de cada camada pode ser ajustada através de parâmetros previamente estabelecidos como pH, concentração de matéria e força iônica ⁴. As principais vantagens dos sensores fabricados a partir desta técnica são:

tempo de resposta mais rápido, maiores sensibilidade e estabilidade, utilização de pequena quantidade de material para produção dos filmes, possibilidade de caracterização por diversas técnicas, incluindo espectroscopia no infravermelho e ultravioleta, medidas eletroquímicas e microscópicas^{9; 47}.

3.2. Nanotubos de Carbono (CNTs)

O carbono é um elemento químico surpreendente, pois através das suas ligações químicas é possível obter interessantes materiais com estruturas e propriedades distintas como, por exemplo, substâncias frágeis e baratas como o grafite; duras e caras, como diamante; ou ainda estruturas fechadas de carbono contendo dezenas de átomos, como fulerenos e nanotubos de carbono³⁸, que podem ser bastante resistentes.

CNTs constituem uma forma alotrópica do carbono extremamente promissora, versátil e capaz de integrar diferentes áreas do conhecimento⁴⁸. Desde sua descoberta em 1991⁴⁹, avanços foram feitos para desenvolver novos métodos de síntese, técnicas de caracterização e aplicações^{38; 50}, e isso deve-se ao fato de que essa estrutura pode apresentar propriedades fascinantes⁵¹, como elevadas resistência mecânica, condutividades elétricas e térmicas, permitindo diversas aplicações como materiais compósitos³⁷, circuitos eletrônicos⁵² e sensores⁵³.

Um nanotubo de carbono é conceitualmente construído a partir de uma folha de grafite (grafeno) enrolada com “um átomo de espessura”, ou seja, sua estrutura cilíndrica apresenta diâmetro na ordem de poucos nanômetros e comprimentos da ordem de micra³⁸. As estruturas mais importantes (Figura 2) são o nanotubo de carbono de parede única (*do inglês, single walled carbon nanotube - SWNT*), que apresentam apenas uma camada cilíndrica de grafeno; e nanotubo de carbono de parede múltipla (*do inglês, multi walled carbon nanotube - MWNT*), que apresentam vários cilindros concêntricos de grafeno⁵⁴.

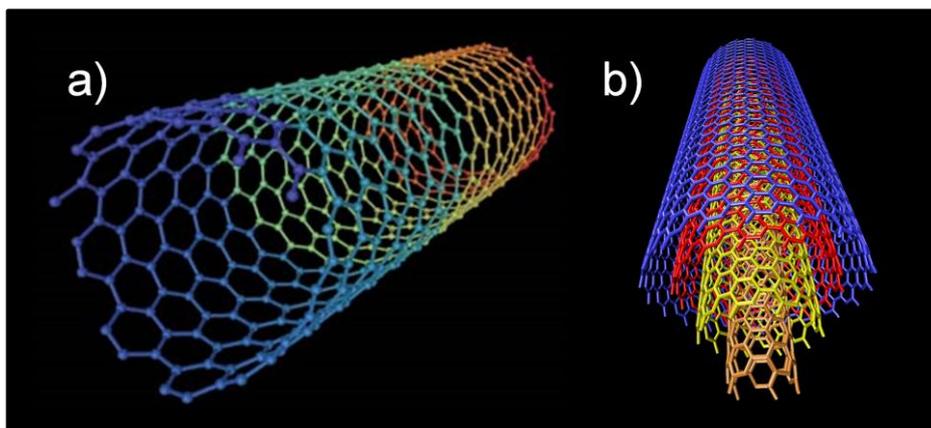


Figura 2: Representação das estruturas dos nanotubos de carbono. a) SWNT e b) MWNT.

Fonte Adaptada: <http://www.nanotech-now.com>

As estruturas e as propriedades dos SWNTs dependem da maneira pela qual a folha de grafeno é enrolada (quiralidade), do diâmetro e do comprimento do tubo. Entretanto, existem várias direções possíveis para folha de grafeno enrolar. A cada direção está associado um vetor e um ângulo quiral. O vetor quiral \mathbf{C} pode ser determinado através de dois números inteiros (n , m) e pelos vetores unitários da rede hexagonal \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 ($\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$) como ilustrado na Figura 3. Se ($n = m$) o tubo é chamado de “armchair”, (n , $m = 0$) é chamado de “zig-zag” e, se ($n \neq m \neq 0$) é “quiral”⁴⁸.

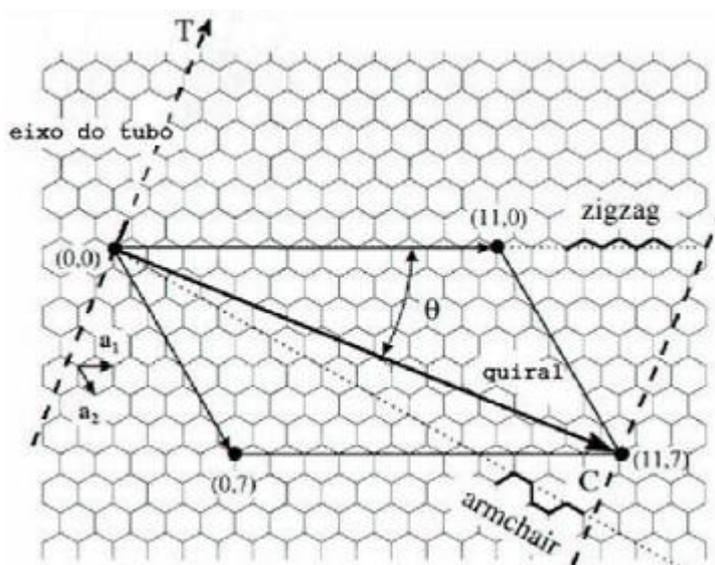


Figura 3: Formação de CNT a partir de uma folha de grafeno.

Fonte: Química Nova, 2007⁵⁵.

O ângulo quiral, θ , varia de 0° a 30° , podendo gerar tubos partindo do tipo “armchair” até o “zig-zag”, passando pelos tubos “quiral”⁴⁸. Algumas variedades de CNTs são ilustradas na Figura 4.

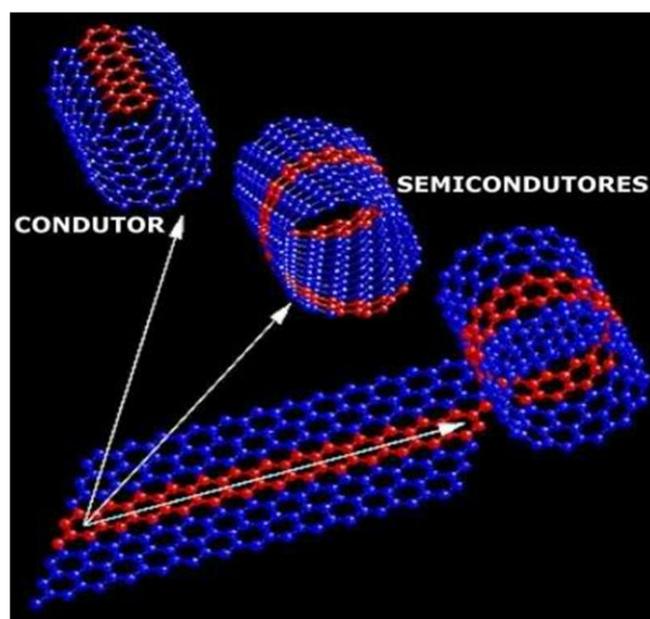


Figura 4: Estruturas dos CNTs. Esquerda: armchair; Meio: chiral; Direita (última): zig-zag.

Fonte Adaptada: <http://www.sensorsmag.com>

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNT) perfeitos assemelham-se às propriedades dos SWNT, por causa do fraco acoplamento entre os cilindros de carbono concêntricos⁵³. Na tabela 1 a seguir, estão relatados resumidamente os critérios para determinação da estrutura do SWNT, bem como as propriedades condutoras de cada uma dessas estruturas.

Tabela 1: Diferentes estruturas e propriedades eletrônicas do SWNT a partir do ângulo quiral e dos números inteiros (n, m).

Estrutura	Números inteiros (n, m)	Ângulo Quiral (θ)	Propriedades Eletrônicas
Armchair	$n = m$	$\Theta = 0^\circ$	Condutor
Zig-zag	$n, m = 0$	$\Theta = 30^\circ$	Semicondutor
Quiral	$n \neq m \neq 0$	$0^\circ \leq \Theta \leq 30^\circ$	Semicondutor

Os CNTs podem ser obtidos por diversos métodos ³⁸, incluindo ablação a laser (*laser ablation*), descarga por arco voltaico ⁵⁶ e o de deposição química em fase vapor (do inglês, *Chemical Vapor Deposition*, CVD). O método CVD (Figura 5), se baseia na decomposição de compostos gasosos ou voláteis de carbono, geralmente um hidrocarboneto, catalisadas por nanopartículas metálicas, que servem como sítios de nucleação para o início de crescimento de nanotubos de carbono sobre um substrato ³⁸. O catalisador é fundamental para a obtenção dos CNTs e são exemplos de catalisadores metaloceno: ferroceno, cobaltoceno e níquelceno. A técnica CVD tem a vantagem de formar nanoestruturas ordenadas sobre um substrato para aplicação em dispositivos eletrônicos; é o método comercial mais importante na produção de SWNT e MWNT; apresenta alto rendimento ³⁸.

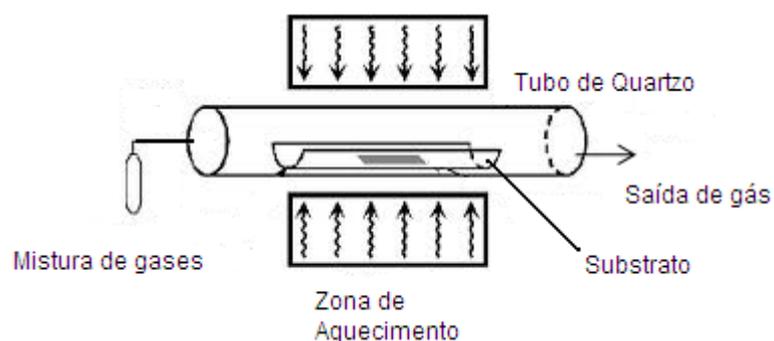


Figura 5: Representação simplificada do método CVD para síntese de CNT.

Fonte Adaptada: Droopa Jr., 2004 ⁵⁷.

A quiralidade do nanotubo pode afetar as propriedades ópticas, mecânicas e em particular as propriedades eletrônicas do CNT. Nos últimos anos muitos progressos têm sido feitos no controle das características estruturais, tais como diâmetro, propriedades condutoras e de quiralidade durante a síntese do CNT ⁵⁸. Yagang Yao et al ⁵⁹, desenvolveram um método de “clonagem” capaz de sintetizar SWNT em qualquer índice (n, m), isto é, pode determinar a natureza condutora do nanotubo. Este método consiste na utilização de SWNT ultra longo com extremidades abertas, através de litografia por feixe de elétrons. Este ultra longo SWNT foi cortado em vários segmentos mais curtos. Estes segmentos, denominados “sementes”, serviram como mestres para crescimento de novos

nanotubos, com mesmas características da original, que pode ser previamente escolhida, dependendo das características de interesse.

Em outro trabalho, Xuechun Yu e colaboradores ⁶⁰ cresceram SWNT pela técnica CVD, a partir da abertura do fulereno (C60) através do tratamento de oxidação química (Fig. 6). Os resultados mostraram que o pré-tratamento da 'tampa' do fulereno, que consiste em um tratamento de água seguido por tratamento térmico, é indispensável para o crescimento SWNT e, a temperatura utilizada no tratamento de oxidação afeta fortemente o tamanho, a estrutura e o diâmetro do nanotubo.

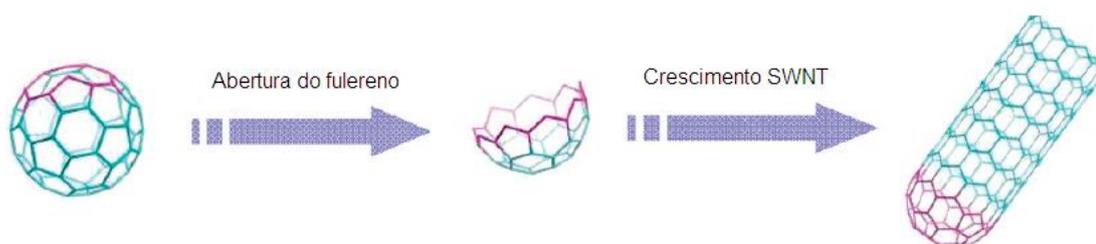


Figura 6: Crescimento SWNT a partir do Fulereno (C60).

Fonte Adaptada: *Nano Letters*, 2010 ⁶⁰.

Os CNTs apresentam características que podem ser melhoradas como miscibilidade e processabilidade através da funcionalização por oxidação ⁶¹. Diferentes formas de funcionalização ⁵⁵ resultam em alterações nas propriedades eletrônicas e estruturais dos CNTs. Neste caso, átomos ou moléculas podem ser adsorvidos ou ligados aos nanotubos, devido o tipo de hibridização sp^2 presente entre as ligações de carbono, alterando de forma covalente ou não covalente, as propriedades originais dos nanotubos, tornando-os interessantes e com novas propriedades. Existem vários métodos de funcionalização do nanotubo ^{37; 62; 63}, dentre os quais tratamentos por oxidação através de ácido nítrico e o ácido sulfúrico são normalmente mais utilizados ^{41; 61; 62; 63; 64}. Este tratamento por oxidação ácida gera grupos ácidos carboxílicos ($-COOH$) na superfície dos CNTs (Figura 7) aumentando solubilidade em água ⁴¹ e melhorando o desempenho na fabricação do sensor através da técnica de automontagem. Ao interagir com outras substâncias, como por exemplo, polímeros condutores, CNTs pode melhorar propriedade de armazenamento de carga e sensoriais ^{30; 31}.

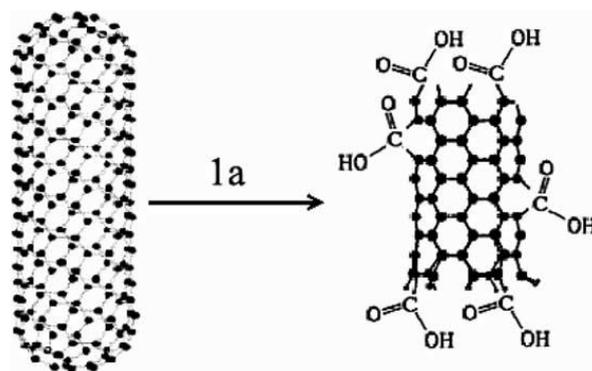


Figura 7: Representação esquemática da funcionalização do SWNT.

Fonte Adaptada: *Polymer*, 2006 ⁶⁵.

3.3. Polianilina (PAni)

Décadas atrás, os polímeros convencionais (plásticos) eram tradicionalmente utilizados de acordo com suas propriedades químicas, mecânicas e isolantes, e não apresentavam aplicações voltadas para a área eletrônica ⁶⁶. A ideia de incorporar propriedades elétricas aos polímeros é relativamente nova. Os polímeros extrínsecos recebiam cargas de materiais condutores como, por exemplo, negro de fumo, fibras metálicas ou fibra de carbono para se tornarem condutores ⁶⁷. Anos mais tarde os polímeros intrinsecamente condutores ⁶⁸ se tornaram um grupo de materiais muito promissores no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos como baterias, capacitores, sensores entre outros.

Os polímeros condutores também são conhecidos como “metais sintéticos” ⁶⁹ por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas parecidas com os metais e semicondutores. Dentro desta classe de polímeros condutores estão os poliacetilenos, polipirróis, politiofenos e polianilinas ⁶⁷. Devido a vantagens como estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, e baixo custo, a polianilina tem sido explorada em várias aplicações, incluindo a fabricação de sensores ^{47; 70; 71}.

A partir da polimerização do monômero anilina (Figura 8), a PAni apresenta em sua estrutura ligações duplas (C=C) alternadas com ligações simples (fato que caracteriza a condutividade do polímero); grupos amina, e também pode apresentar grupos nitrogênicos imínicos (-N=), que são responsáveis pela dopagem por protonação, isto é, a dopagem sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/ redução) associados à cadeia polimérica.

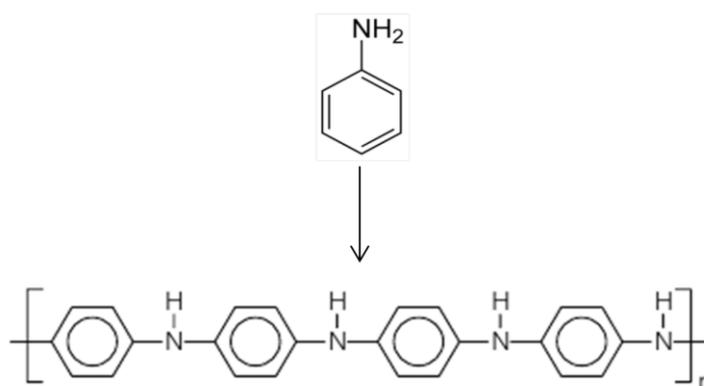


Figura 8: Representação da polimerização da PAni.

Devido à sua estrutura a PAni pode ocorrer em diferentes estados de oxidação, sendo mais importantes as formas leucoesmeraldina que apresenta estrutura totalmente reduzida; a pernigranilina apresenta estrutura totalmente oxidada e a esmeraldina (Figura 9) que apresenta a estrutura no estado intermediário.

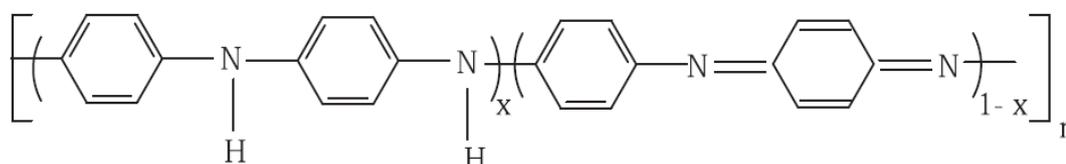


Figura 9: Representação esquemática da estrutura da PAni base esmeraldina³⁶.

Existem dois processos responsáveis pela oxidação da PAni. No primeiro, elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula, e o segundo processo de oxidação/ redução é efetuado por agentes de transferência de carga (aceptores/ doadores de elétrons) onde há conversão do polímero isolante em condutor ou semiconductor através da inserção de íons na estrutura promovendo oxidação das ligações saturadas e deslocalização de elétrons na cadeia polimérica. Estes agentes são chamados de dopantes. Na Tabela 2 está apresentado de maneira resumida a propriedade condutora de cada um dos estados e o percentual de espécies oxidadas da PAni

Tabela 2: Principais estados de oxidação da PANi e suas propriedades.

Estados de Oxidação	% Oxidação/ Redução	Condutividade	Cor
Leucoesmeraldina	0% Oxidada 100% Reduzida	Isolante	Amarela
Base Esmeraldina (PANi_EB)	50% Oxidada 50% Reduzida	Isolante	Azul
Sal Esmeraldina (PANi_ES)	50% Oxidada 50% Reduzida	Condutora	Verde
Pernigranilina	100% Oxidada 0% Reduzida	Isolante	Púrpura

Apenas a forma de sal esmeraldina apresenta propriedades condutoras. Esta forma (50% oxidada) pode ser obtida através da síntese de oxidação da PANi leucoesmeraldina sob ação de um agente oxidante, normalmente o persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈), e um agente dopante, como ácido clorídrico (HCl). Durante a síntese de oxidação da polianilina para obtenção do sal esmeraldina, os elétrons da leucoesmeraldina se rearranjam na estrutura para compensar a perda de elétrons, causada pelo agente oxidante; assim, a PANi na forma de base esmeraldina é produzida (Fig. 9). A reação continua e o nitrogênio imínico protonado sob ação do agente dopante (HCl), resulta na PANi forma sal esmeraldina, apresentando em sua estrutura duas unidades repetitivas, a amina-fenileno e a imina-quinona .

Além da propriedade condutora, a PANi apresenta outra propriedade interessante que é exibir diferentes colorações (Tabela 2) quando se variam as condições de pH ou o potencial elétrico. Uma vez que a espectroscopia UV-vis determina o comprimento de onda da absorção máxima de grupos cromóforos é possível determinar a propriedade condutora da PANi.

3.4. Sensores Químicos

Sensores são dispositivos que respondem a estímulos ambientais de natureza física, química ou biológica e converte esta resposta em uma corrente, potencial, ou seja, um sinal analiticamente mensurável. Este dispositivo apresenta duas unidades funcionais básicas: um receptor e um transdutor. No receptor a informação é transformada em uma forma de energia que pode ser medida pelo transdutor. Nesse transdutor, a energia que carrega a informação química é convertida em um sinal mensurável, de maneira análoga ao organismo vivo, onde os estímulos ambientais criados através do contato direto do órgão receptor com o ambiente são transformados em sinais elétricos conduzidos pelos neurônios até o cérebro que avalia a informação respondendo em uma ação ⁶⁶.

O desenvolvimento de sensores teve a seu favor investimentos que resultaram em aplicações em diversas áreas como médica, alimentícia e, principalmente no monitoramento ambiental ⁷⁰. Este último tem se destacado na literatura devido ao reflexo das preocupações globais com o meio ambiente, como detecção dos gases responsáveis pelo efeito estufa, nitrogênio, carbono e enxofre, e na detecção de contaminantes presentes no solo, na água e em alimentos, como, por exemplo, metais pesados e pesticidas (organoclorados, organofosforados carbamatos entre outros) ^{23; 72; 73}.

Os sensores podem ser classificados em diferentes grupos ⁷⁴: sensores ópticos, eletroquímicos, elétricos, magnéticos ⁶⁶. O sensor utilizado neste projeto está classificado entre os sensores eletroquímicos, no subgrupo dos sensores potenciométricos. A rapidez, o baixo custo das análises, a facilidade no manuseio da instrumentação e os baixos limites de detecção fazem da técnica eletroquímica por voltametria cíclica e onda quadrada uma alternativa extremamente viável às tradicionais técnicas cromatográficas, para detecção de compostos organoclorados ⁷⁵.

A técnica eletroquímica de voltametria cíclica consiste em ciclos entre intervalos definidos de potencial a uma velocidade de varredura constante em uma célula eletrolítica constituída por três eletrodos (Fig. 10). O eletrodo de trabalho,

onde as reações irão ocorrer, o eletrodo de referência, com potencial fixo, e o eletrodo auxiliar, utilizado para captar a corrente gerada.

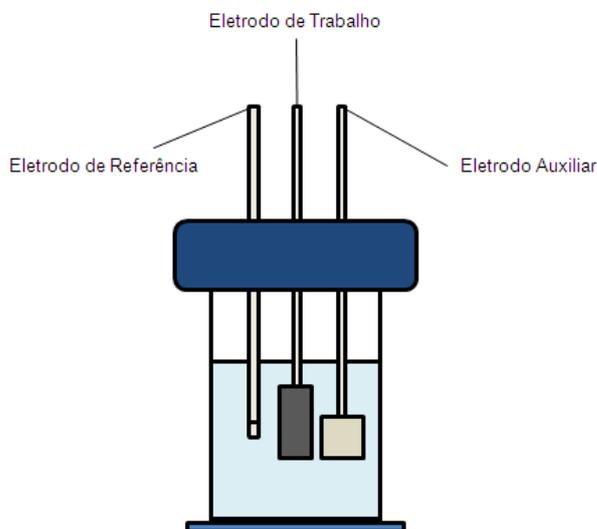


Figura 10: Representação da Célula Eletrolítica.

O eletrodo de trabalho é o próprio sensor, que constituirá do nanocompósito PANi e os CNTs fabricado a partir da técnica LbL e depositado sobre um substrato de óxido de estanho dopado com índio (ITO). A verificação do comportamento eletroquímico do sensor está associada às reações de oxidação e redução do sistema e pode ser analisado através dos picos de corrente presente no intervalo de varredura de potenciais.

As técnicas eletroquímicas têm sido reportadas na detecção de pesticidas devido às vantagens como excelente sensibilidade e alta velocidade de varredura. Stülp e colaboradores⁷⁶ realizaram um estudo do comportamento eletroquímico de pesticidas organofosforados (Malathion) em meio aquoso utilizando a técnica de voltametria cíclica. O resultado apresentou dependência linear entre a corrente de pico e a concentração do Malathion, indicando uma possibilidade de aplicação desta metodologia eletroanalítica na detecção de pesticidas em amostras ambientais.

Su et al⁷³ detectaram pesticidas organofosforados através da utilização de um nanocompósito de nanopartículas de ouro, nanofios de silício e a enzima

acetilcolinesterase (AChE). A compatibilidade entre os componentes facilitou a movimentação dos elétrons aumentando a resposta do sensor através da técnica eletroquímica por voltametria cíclica, mostrando que o biossensor baseado em sensores eletroquímicos pode ser uma ferramenta promissora para o monitoramento de pesticidas. Outro biossensor ⁷⁷ foi desenvolvido para detecção de pesticidas organofosforados por voltametria cíclica com alta sensibilidade.

Qu et al ³⁰, desenvolveram filmes ultrafinos de PANi e MWNTs fabricados através da técnica de automontagem (casting) e depositados sobre o substrato de carbono vítreo para detecção de colina. O filme apresentou alta sensibilidade amperométrica ao peróxido de hidrogênio e ação antiinterferente, com possibilidade de imobilizar enzimas oxidase para a fabricação de biossensores. Em outros trabalhos, nanocompósito de PANi e CNT estão relatados como sensores eletroquímicos fabricados a partir da técnica de automontagem apresentado excelente estabilidade e reprodutibilidade ^{27; 30; 40}. CNTs, também tem sido relatado como base de sensores eletroquímicos na detecção de pesticidas ^{23; 78}, demonstrando melhorias significativas no desempenho como, por exemplo, tempo de resposta mais rápido e melhor estabilidade em comparação aos sensores sem CNTs.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes Utilizados

Os MWNTs foram fabricados pela *Sigma Aldrich* com 90% de pureza, diâmetro entre 110-170 nm e comprimento entre 5-9 μm . Outro material utilizado neste projeto, o monômero da anilina purificada foi cedido pelo Instituto de Física de São Carlos e a PANi foi polimerizada na UFSCar - Campus Sorocaba. O analito, 2-clorofenol apresenta massa molar de $128,56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e os polieletrólitos usados de suporte para estudo individual do filme: poli(etilenoimina) - PEI, apresenta massa molar média, M_w média = $25000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; e, poli(vinil sulfonato de sódio) – PVS, com $M_w = 50\%$ da massa total, wt, em H_2O . O analito e os polieletrólitos utilizados foram fabricados pela Sigma Aldrich, os demais reagentes utilizados neste projeto estão apresentados na Tabela 3 e algumas estruturas químicas estão ilustradas na Figura 11.

Tabela 3: Características dos reagentes utilizados.

Reagentes	Massa Molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Fabricante
Ácido Nítrico (HNO_3)	63,01	Vetec
Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	98,08	F. Maia
Ácido Clorídrico (HCl)	36,46	ECIBRA
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	34,01	ECIBRA
Hidróxido de Amônia (NH_4OH)	35,05	Labsynth
Clorofórmio	119,38	Proquímios
Álcool Isopropílico	60,10	ECIBRA
Persulfato de Amônio (NH_4) ₂ S ₂ O ₈	228,20	Labsynth
N,n dimetilacetamida (Dmac) C ₄ H ₉ NO	87,12	Sigma Aldrich

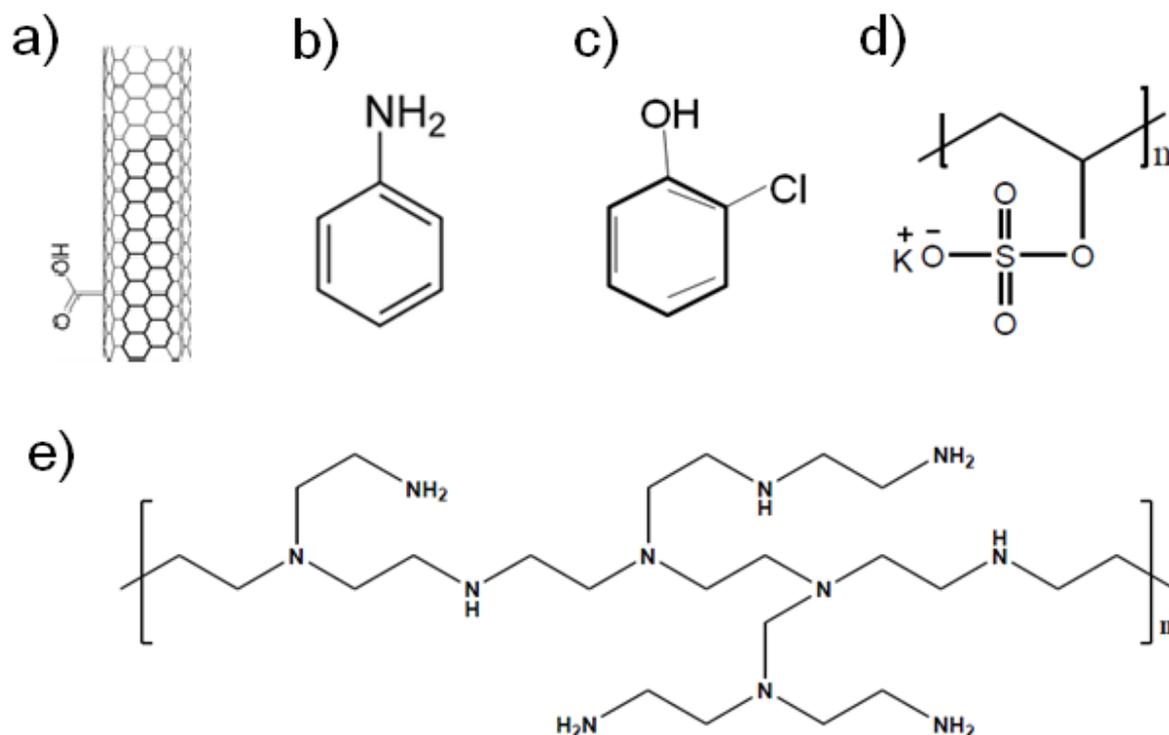


Figura 11: Representação das estruturas químicas: a) nanotubo de carbono funcionalizado, (b) monômero anilina, c) 2-clorofenol, d) PVS e e) PEI.

4.2. Preparo das Soluções e Materiais

4.2.1. Funcionalização dos MWNT

No tratamento de oxidação ácida, 20 mg de MWNT foram adicionados à uma mistura concentrada de ácidos sulfúrico e nítrico (H_2SO_4 , HNO_3) na proporção 3:1 (v/v)^{65; 79; 80}, e mantida em ultrassom com temperatura entre 60 e 80°C por 24 horas (3 períodos de 8 horas).

Após o tratamento ácido, os MWNT-COOH foram neutralizados (MWNT-COO⁻) por sucessivas lavagens em água ultrapura, seguidas de centrifugação até que a solução sobrenadante apresentasse levemente ácida (pH próximo a 6,0). Depois de retirado o sobrenadante, a solução remanescente foi seca em estufa a 90°C por 2 horas, resultando em um pó negro. Os grupos ácidos

carboxílicos gerados foram investigados através de espectroscopia UV-vis, FTIR e Raman.

4.2.2. Preparo da Dispersão dos MWNT para Filmes LbL

Foram preparadas dispersões de MWNT-COOH com concentração de 0,1 mg. mL⁻¹, dissolvidas em água ultrapura com pH ajustado em torno de 3,0 (utilizando HCl 0,1 mol.L⁻¹) e, mantidas por 3 horas no ultrassom. As bandas de absorbância dos MWNT funcionalizados foram observadas por meio de espectroscopia na região ultravioleta- visível.

4.2.3. Preparo da PAni para Filmes LbL

Para o preparo da solução da PAni ⁸¹, o monômero da anilina foi destilado e armazenado em um frasco ao abrigo da luz. Após destilação, a anilina purificada foi diluída em HCl 1 mol.L⁻¹. Separadamente, o agente oxidante persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈) foi dissolvido em HCl 1 mol.L⁻¹, as soluções foram mantidas em um sistema refrigerado a -10°C. Após estabilização da temperatura, foi adicionado lenta e cuidadosamente a solução de (NH₄)₂S₂O₈ à solução de anilina. A solução resultante foi mantida sob agitação por 2 horas e, em seguida, através de um sistema à vácuo, esta solução foi filtrada e o precipitado retido no papel de filtro foi lavado com acetona até apresentar aspecto claro ⁸¹.

Adicionou-se hidróxido de amônio (NH₄OH 0,2 mol.L⁻¹) ao precipitado e mantendo-se em agitação por 16 horas. Esta solução foi novamente filtrada e, o precipitado retido no papel filtro foi seco em um dessecador à vácuo e finalmente triturado, obtendo um pó fino de coloração azul escura (PAni_EB) ⁸¹.

A solução de PAni sal esmeraldina (PAni_ES) ⁸² foi preparada a partir de 20 mg de PAni base esmeraldina (PAni_EB) diluída em 1,0 mL n,n-dimetilacetamida (DMAc), permanecendo sob agitação por uma noite. A solução foi filtrada a vácuo e

uma parte do filtrado (PAni_EB/ DMAc) foi adicionado gota a gota sob agitação lenta e constante em nove partes água ultrapura que teve seu pH ajustado para 3,0-3,5 utilizando HCl a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, obtendo-se uma solução de coloração verde escura, característica da PAni_ES⁸².

4.2.4. Preparo da Solução dos Polieletrólitos Poli(etilenoimina)-PEI e Poli(vinil sulfonato de sódio)-PVS

Os polieletrólitos PEI e PVS são polímeros que sofrem dissociação iônica em meio aquoso e, por não apresentarem bandas características de absorbância na região ultravioleta e visível, e serem quimicamente estáveis, são utilizados na fabricação dos filmes ultrafinos em conjunto com outros materiais.

A solução de PEI foi preparada com concentração de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ através da dissolução em água ultrapura com pH em torno de 3,0. A solução de PVS $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ foi preparada através da diluição de $40 \mu\text{L}$, em 10 mL de água ultrapura com pH 3,0. O pH da água foi ajustado com a adição de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.2.5. Preparo da Solução do Analito 2-Clorofenol

A solução do analito 2-clorofenol foi preparada com concentrações de 1 ppm, 2 ppm, 4 ppm, 8 ppm, 12 ppm e 16 ppm através da diluição uma solução estoque de 400 mg.L^{-1} . As soluções foram diluídas em uma solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.2.6. Preparo dos Materiais na Forma de Pó para Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Após secar, previamente KBr (brometo de potássio), os MWNT (forma de pó) foram misturados com KBr por meio de um almofariz e pistilo, e secas em estufa. A

mistura foi colocada sob pressão em um molde para produzir uma pastilha. Esta pastilha foi colocada no feixe de radiação do instrumento FTIR, para a análise espectroscópica⁸³. Foi realizado mesmo procedimento para os MWNT-COOH e para a PAni-EB na forma de pó. As medidas FTIR foram realizadas no IFSC/USP.

4.2.7. Hidrofilização das Lâminas

Lâminas de Quartzo

A hidrofilização das lâminas de quartzo é extremamente importante antes da deposição de materiais na fabricação de filmes automontados, pois compreende um processo de limpeza na superfície do substrato.

Na capela de exaustão, as lâminas foram primeiramente imersas em solução de acetona (1 minuto) e depois em solução de álcool etílico (1 minuto). Na outra lavagem, as lâminas são inseridas em uma solução de água ultrapura, hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio (H_2O , NH_4OH , H_2O_2) na proporção 5:1:1 e mantidas entre 75 e 80°C por 10 minutos e, finalmente na última em uma solução de água ultrapura, HCl e H_2O_2 (6:1:1) à 75 - 80°C por 10 minutos. As lâminas de quartzo são utilizadas para o acompanhamento do crescimento de filmes automontados LbL através da caracterização espectroscópica UV-vis. Estas lâminas são utilizadas neste tipo de caracterização por serem transparentes nesta região do espectro eletromagnético.

Lâminas de vidro coberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO)

As lâminas de ITO utilizam tratamento de hidrofilização (limpeza) diferenciado, quando comparado às lâminas de quartzo: na capela de exaustão, as lâminas de ITO foram imersas em clorofórmio p.a. (1 minuto), seguidas por lavagem com água ultrapura. Em uma segunda lavagem, a lâmina foi inserida em uma solução de álcool isopropílico p.a e mantida no banho ultrassônico por 30 minutos. Após retirada da lâmina do banho, estas são secas ao ar. As lâminas de ITO são utilizadas na verificação do comportamento eletroquímico do filme e na verificação quanto ao aspecto morfológico através do SEM.

Lâminas de Silício

As lâminas de silício foram limpas com álcool isopropílico e são utilizadas para caracterização espectroscópicas FTIR e Raman.

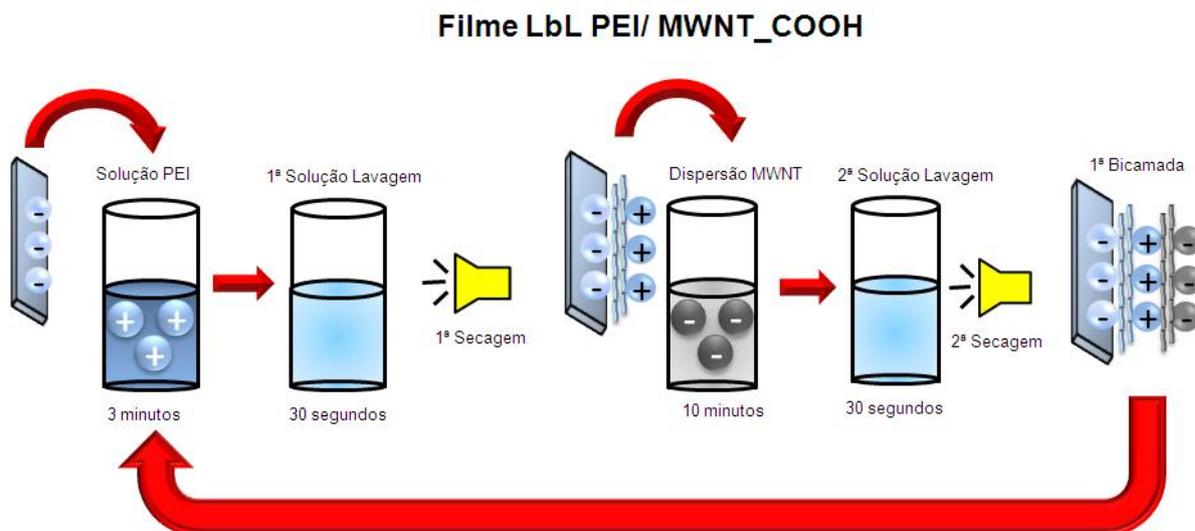
4.3. Fabricação de Filmes Automontados (LbL)

O crescimento dos filmes ultrafinos, foi obtido através da técnica LbL. O substrato foi imerso de maneira alternada em diferentes soluções durante o tempo necessário para que uma camada adsorvesse completamente no substrato.

Inicialmente foram fabricados filmes com 10 bicamadas de MWNT_COOH e Pani_ES separadamente, para tanto, foram utilizados polieletrólitos PEI e PVS, respectivamente. Posteriormente foi avaliado o comportamento do filme utilizando simultaneamente MWNT_COOH/ PANi_ES.

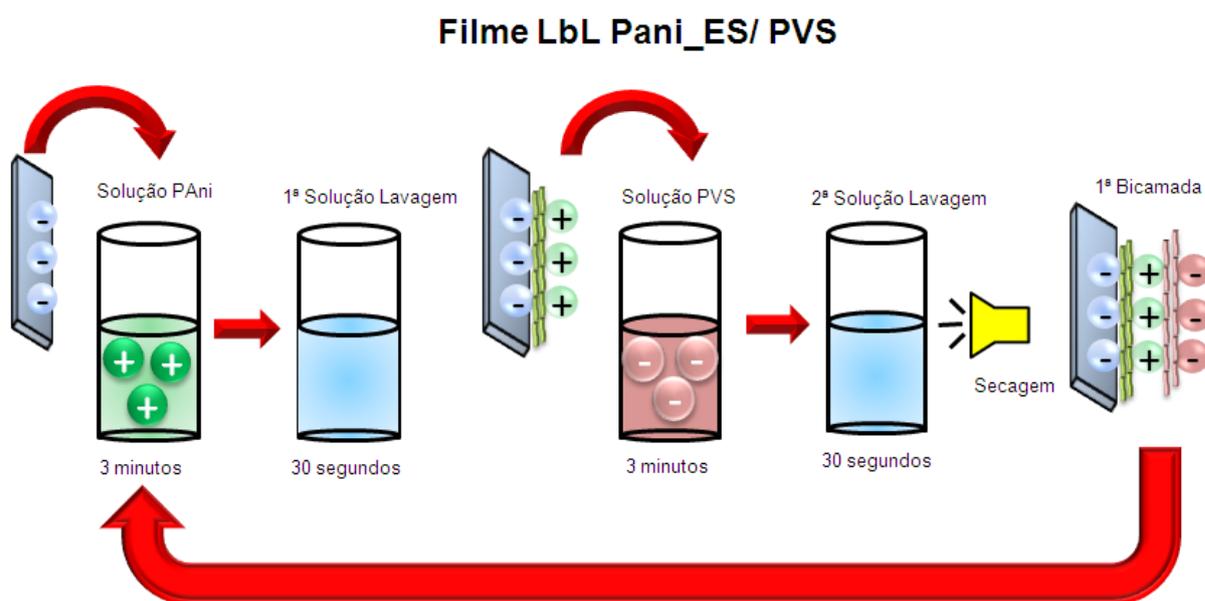
4.3.1. Crescimento do filme LbL MWNT_COOH/ PEI

O mecanismo de crescimento do filme de MWNT_COOH com o polieletrólito PEI está representado na Figura 12. Todas as soluções utilizadas, inclusive as soluções de lavagem, foram preparadas em meio ácido (pH 3,0). O tempo de imersão para PEI foi de 3 minutos⁸⁴, 10 minutos para MWNT_COOH e a secagem da lâmina através de um fluxo de ar medicinal. O procedimento foi repetido por 10 vezes para produção de 10 bicamadas. O tempo de imersão do substrato na dispersão dos MWNTs foi definido experimentalmente através da cinética de adsorção apresentadas no Tópico 5.1.4.



4.3.2. Crescimento do filme LbL PANi_ES/ PVS

O crescimento do filme de PANi com o polieletrólito PVS está representado na Figura 13. As soluções utilizadas foram preparadas em meio ácido (pH 3,0) e o tempo de imersão para PANi_ES e PVS foram de 3 minutos⁸⁴ e finalmente os filmes foram secos por fluxo de ar medicinal formando a 1ª bicamada. Foram fabricadas 10 bicamadas.



4.3.3. Crescimento do filme LbL MWNT_COOH/ PANi_ES

A Figura 14 ilustra de maneira esquemática o crescimento do filme nanocompósito de PANi_ES/MWNT_COOH. As soluções utilizadas foram preparadas em meio ácido (pH 3,0) e o tempo de imersão na solução da PANi e na dispersão dos MWNTs foi de 3 e 10 minutos, respectivamente. Para cada imersão, o substrato permaneceu 30 segundos na solução de lavagem e secagem por ar medicinal. Este procedimento foi repetido até a fabricação de 10 bicamadas.

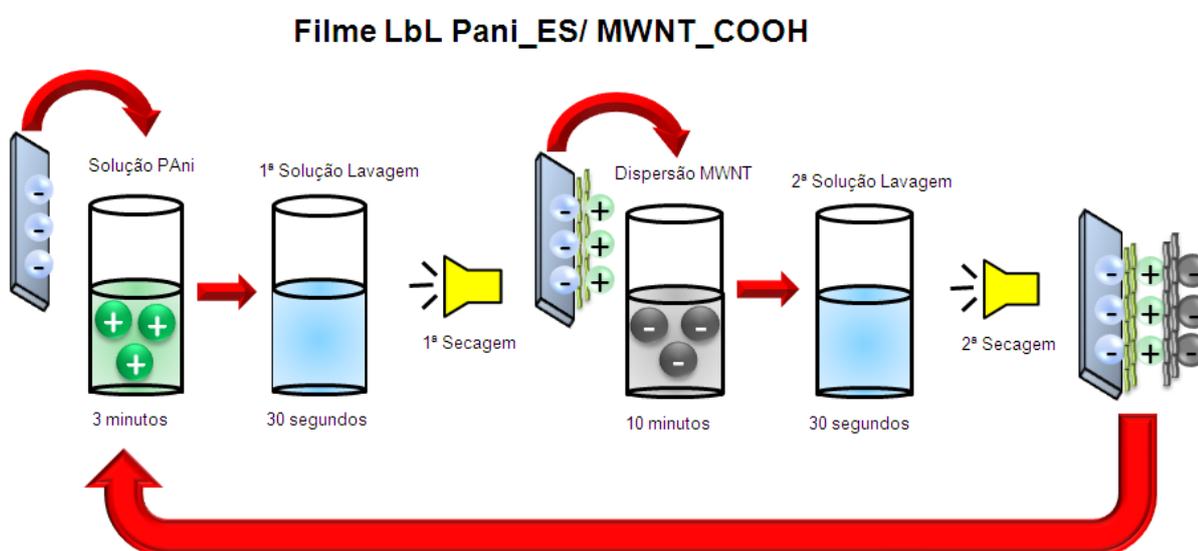


Figura 14: Representação esquemática do mecanismo de crescimento do filme LbL PANi_ES/ MWNT_COOH.

4.4. Caracterização dos Filmes Automontados (LbL)

Os filmes automontados LbL fabricados no Tópico 4.3 foram caracterizados por meio de técnicas espectroscópicas, microscópicas e eletroquímicas. As técnicas de caracterização, os equipamentos e os tipos de caracterização, estão apresentados resumidamente na Tabela 4.

Tabela 4: Caracterização dos filmes automontados (LbL).

Técnicas de Caracterização, equipamento (marca/ modelo)	Tipo de Caracterização
Espectroscopia UV-vis (Thermo Scientific /Genisys 10)	Acompanhar o crescimento e a interação dos filmes automontados; Verificar bandas características de grupos cromóforos das soluções e dos filmes automontados.
Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR (Thermo Nicolet/ Nexus 470)	Analisar grupos funcionais presentes nas amostras. Confirmar funcionalização dos MWNT
Espectroscopia Raman (Renishaw/ In Via Raman Microscope Enclosure R02)	Confirmar a presença de grupos funcionais através da ordem e desordem da estrutura dos MWNT; Verificar o estado de dopagem da PANi.
Microscopia – MEV FEG (Zeiss/ supra 35)	Observar a morfologia superficial do filme automontado de MWNT_COOH/ PEI e MWNT_COOH/ PANi
Eletroquímica – Potenciostato, Galvanostato (Autolab / PGSTAT 30)	Avaliar o comportamento eletroquímico dos sensores com e sem o analito de interesse (2-clorofenol).

As medidas UV-vis e eletroquímicas foram realizadas no laboratório da UFSCar – Campus Sorocaba, as medidas FTIR foram realizadas na USP – São Carlos, as medidas Raman na UNESP - Presidente Prudente e as imagens SEM na Universidade Federal do ABC.

4.5. Aplicação Sensorial

O comportamento sensorial dos filmes automontados foram caracterizados através de técnicas eletroquímicas conforme apresentado anteriormente no Tópico 3.4, deste projeto. O eletrodo modificado será submetido às soluções de 2-clorofenol com concentrações conhecidas e observado o comportamento dos picos de oxidação/ redução por meio de modificações do voltamograma do filme no eletrólito suporte (HCl 0,1 mol.L⁻¹).

Capítulo 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões aqui apresentados foram obtidos através de técnicas de caracterização de espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis), na região do infravermelho (FTIR), Raman, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e eletroquímica por voltametria cíclica e voltametria de redissolução anódica por onda-quadrada (SWASV).

5.1. Espectroscopia UV-vis

A caracterização por espectroscopia UV-vis das soluções aquosas e dos filmes automontados sobre os substratos de quartzo dos CNTs e da PAni são necessárias para:

- ❖ Verificar bandas de absorção características destes materiais;
- ❖ Comparar os espectros de absorção das soluções aquosas com os filmes automontados;
- ❖ Determinar o tempo ideal de imersão do substrato na solução para deposição de cada material, através da cinética de adsorção;
- ❖ Monitorar o crescimento do filme através da absorbância em função do número de camadas depositadas.

5.1.1. Dispersão dos MWNTs

Antes da caracterização UV-vis, os MWNTs passaram por um tratamento de funcionalização por oxidação, conforme comentado no Tópico 4.2.1, para melhorar sua miscibilidade em meio aquoso. A Figura 15 ilustra fotografias comparativas das misturas aquosas dos MWNT antes e depois da oxidação ácida. As amostras foram

preparadas utilizando água ultrapura com pH 3,0, ajustado com HCl 0,1 mol.L⁻¹, e analisados quanto ao aspecto visual do sistema.

Na mistura dos MWNT em água, antes da oxidação ácida, foram observados vários agregados que estão relacionados à insolubilidade deste material em meio aquoso e as forças de Van der Waals envolvidas neste sistema tornando os MWNTs extremamente difíceis de se dispersarem³⁷. Após 15 minutos de repouso, parte destes aglomerados se depositaram na parte inferior do balão volumétrico (Fig. 15). Após oxidação ácida, os MWNT não apresentaram estes aglomerados, tornando-se uma dispersão homogênea, e isso deve ao fato de que possivelmente grupos ácidos carboxílicos (_COOH) e defeitos estruturais foram gerados favorecendo a dispersão em meio aquoso devido à presença de ligações de hidrogênio criados na superfície dos CNTs. Vale a pena ressaltar a importância deste tratamento ácido, uma vez que esta dispersão manteve-se mesmo aspecto homogêneo durante várias semanas, tornando possível o crescimento do filme automontado utilizando os MWNT_COOH em um substrato sólido. Para confirmação da presença de _COOH na superfície dos MWNTs foram realizadas caracterização FTIR e Raman que serão comentadas nos próximos tópicos.

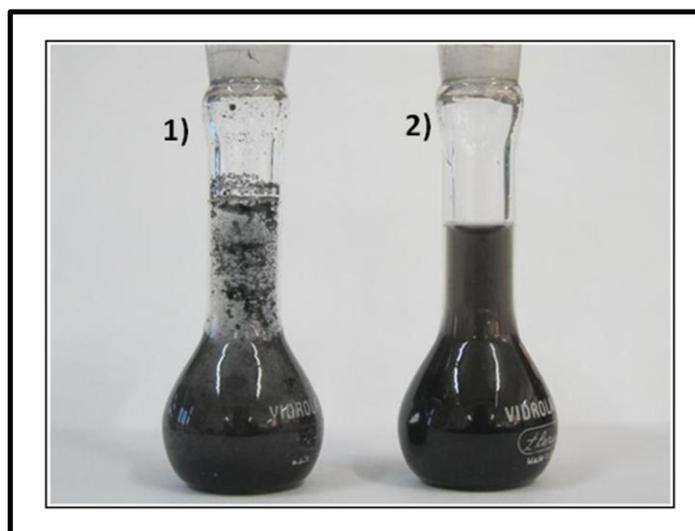


Figura 15: Comparação entre misturas aquosas dos MWNT antes (1) e depois (2) da funcionalização (pH 3,0).

5.1.2. Análise dos Espectros UV-vis da Dispersão dos MWNT_COOH

Para as medidas por espectroscopia UV-vis da dispersão dos MWNT_COOH (diluída na proporção 1:1), uma varredura foi realizada no comprimento de onda entre 200 à 1000 nm. Para *baseline* foi utilizado o mesmo solvente das amostras (água ultrapura, pH 3,0).

A Figura 16 ilustra o espectro de absorção da dispersão dos MWNT_COOH, apresentando uma forte banda de absorção que ocorre no comprimento de onda de 270 nm. Esta banda possivelmente está relacionada à transição do elétron de um orbital ligante (π) para orbital antiligante (π^*), característica do sistema conjugado na presença de grupos funcionais ⁸⁵.

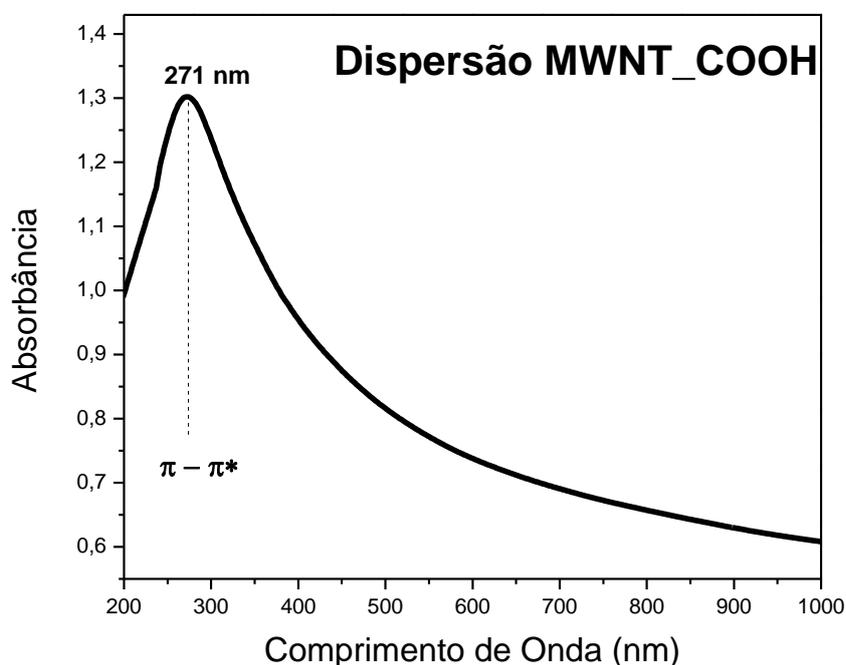


Figura 16: Espectro UV-vis da dispersão em meio aquoso dos MWNT_COOH ($\lambda = 270$ nm).

5.1.3. Análise dos Espectros UV-vis das Soluções da PANi

A Figura 17 apresenta uma comparação entre os espectros da PANi dopada (ES) e desdopada (EB):

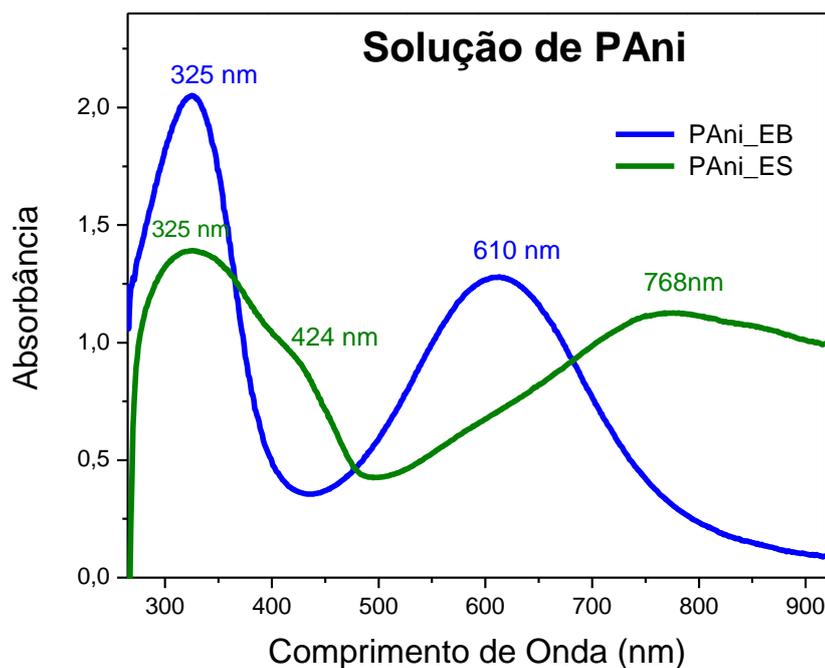


Figura 17: Espectros UV-vis da solução de PANi_ES (dopada) e PANi_EB (desdopada).

O espectro UV-vis da PANi_EB (não dopada) apresenta duas fortes bandas de absorção com os máximos em aproximadamente 325 nm e 610 nm, correspondente à transição do elétron do orbital ligante (π) para orbital antiligante (π^*), transições relacionadas aos anéis benzeno e quinóide^{35; 86}, respectivamente. O espectro de absorção da solução aquosa de PANi_ES mostra a mesma banda da PANi_EB em 325 nm que está associado à transição do elétron do orbital ligante (π) para orbital antiligante (π^*), além do surgimento de um “ombro” (novo pico) em 424 nm, responsável pela transição do elétron antiligante (π^*) para banda polarônica^{35; 86}, e uma absorção próxima a 800 nm, atribuída a deslocalização de elétrons nas cadeias poliméricas, devido à formação de uma banda polarônica correspondente ao estado dopado da PANi_ES^{36; 86}.

5.1.4. Cinética de Adsorção

A caracterização da cinética de crescimento dos MWNT_COOH foi realizada por meio da fabricação de filmes automontados com a PAni. O substrato de quartzo utilizado foi previamente modificado através da deposição de duas bicamadas de PEI/ PVS. O tempo de imersão do substrato na solução de PAni permaneceu fixo em 3 minutos, com alteração do tempo de imersão da solução de MWNT_COOH.

A cinética de crescimento está representada na Figura 18, com monitoração da absorbância máxima no comprimento de onda de 270 nm ao longo do tempo de imersão. A partir da cinética de crescimento é possível observar uma tendência à saturação da adsorção dos MWNTs em aproximadamente 700 segundos, indicando que o tempo necessário para adsorção completa de uma camada de MWNT está em acordo com a literatura apresentada por *Li Xiao-bo e Jiang Xiao-yin*⁸.

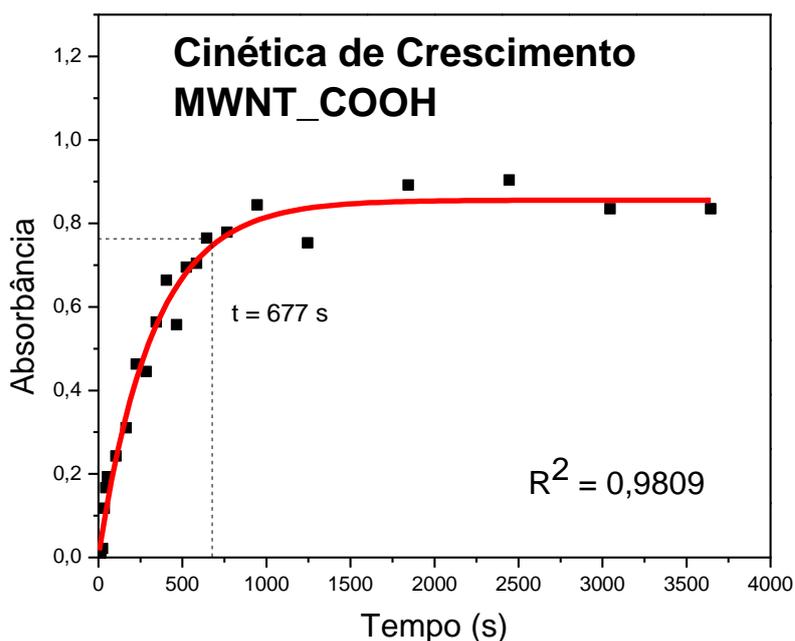


Figura 18: Cinética de crescimento dos MWNT_COOH ($\lambda = 270$ nm).

5.1.5. Crescimento dos Filmes LbL MWNT_COOH/PEI e PANI_ES/PVS

O crescimento dos filmes MWNT_COOH/PEI e PANI_ES/PVS foi monitorado por espectroscopia UV-vis a cada bicamada depositada no substrato e estão apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente. O filme dos MWNTs apresentou a banda de absorção característica em comprimento de onda de 270 nm. O filme automontado da PANI_ES/PVS (Figura 20) apresentou as principais bandas de absorção apresentadas pela solução, entretanto, com pequenos deslocamentos (317, 430, 837 nm). O pico apresentado em 837 nm confirma estado dopado (condutor) da PANI_ES no filme automontado.

Os pequenos deslocamentos observados no espectro do filme LbL PANI_ES/PVS podem estar associados à mudança de conformação das estruturas e formação de agregados na superfície do filme.

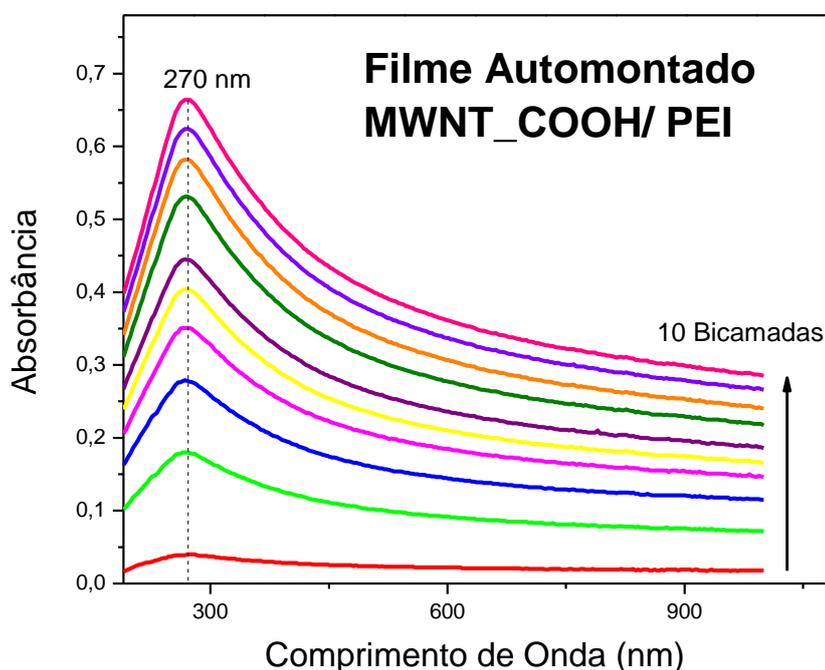


Figura 19: Espectro UV-vis do filme automontado LbL de PEI/ MWNT_COOH (10 bicamadas).

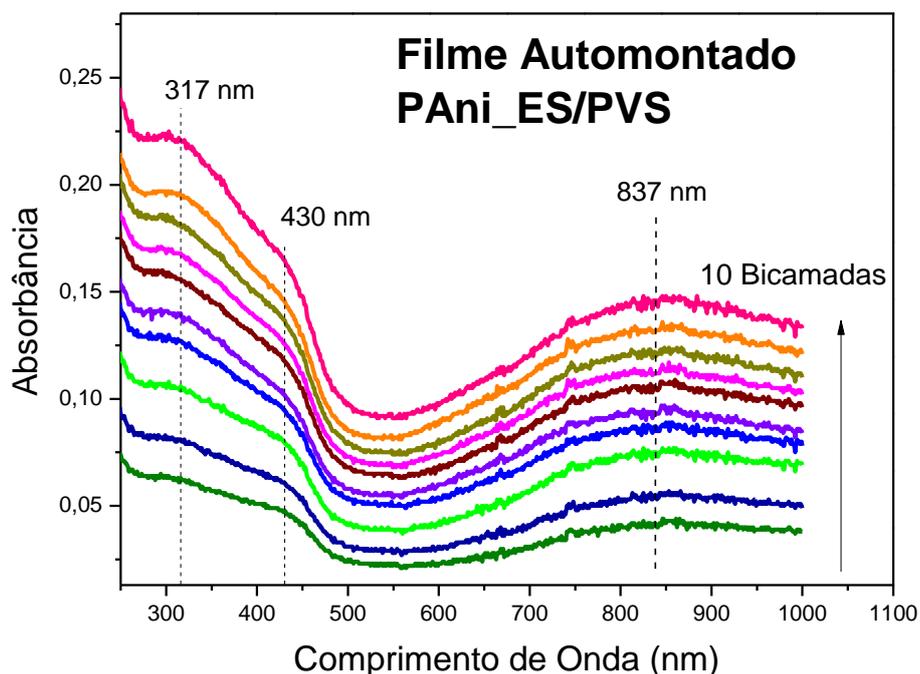


Figura 20: Espectro UV-vis do filme automontado LbL de PANi_ES/ PVS (10 bicamadas).

O crescimento da absorbância máxima para os filmes individuais de MWNT e PANi com relação ao número de bicamadas estão apresentados nas Figuras 21 e 22 respectivamente. Para o filme individual dos MWNT_COOH/PEI o crescimento do filme indica que a cada bicamada há menos material sendo adsorvido no substrato, entretanto, o filme apresentou bom crescimento com absorbância próxima de 0,7 ao longo de 10 bicamadas depositadas no substrato. A curva representada na Figura 22 para o filme de PANi_ES/PVS mostrou bom crescimento linear, indicando que a cada bicamada há mesma quantidade de material sendo adsorvido no substrato.

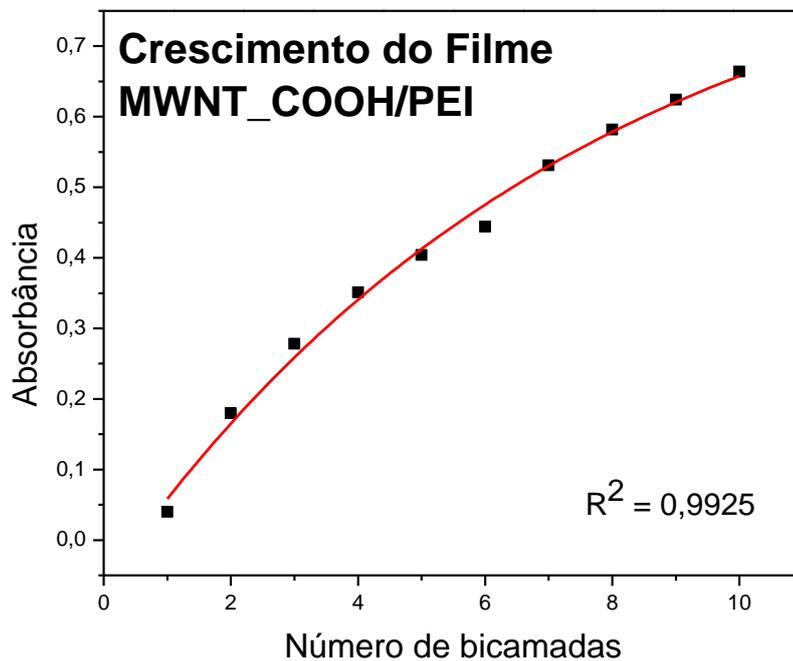


Figura 21: Absorbância em função do número de bicamadas do filme PEI/MWNT_COOH ($\lambda = 270$ nm).

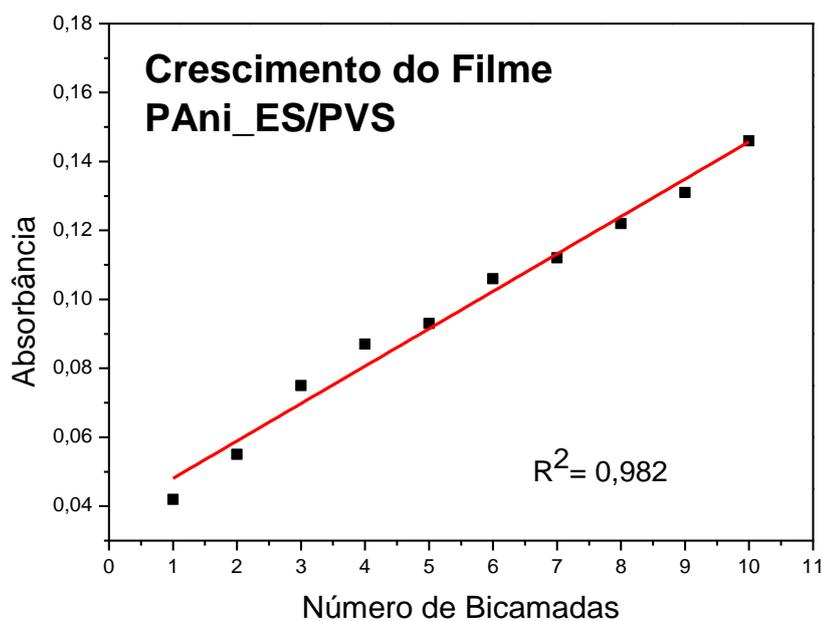


Figura 22: Absorbância em função do número de bicamadas do filme PAni_ES/PVS ($\lambda = 837$ nm).

5.1.6. Crescimento do Filme LbL MWNT_COOH/PAni_ES

Nos espectros UV-vis do filme automontado dos MWNT_COOH/PAni_ES, apresentados na Figura 23, verificou-se que a absorbância máxima do nanocompósito apresentou um aumento de duas vezes, quando comparado com o filme individual dos MWNTs, com mesma quantidade de bicamadas depositadas (10 bicamadas). Ainda na Figura 23, pode-se observar no crescimento do filme automontado do nanocompósito (MWNT_COOH/ PAni_ES) que as bandas características dos MWNTs são dominantes para estas estruturas, podemos destacar os picos em torno de 270 nm oriundos dos MWNT (transição $\pi - \pi^*$) e uma discreta banda de absorção no comprimento de onda 424 nm pertencentes à PAni (transição π^* para banda polarônica). O espectro do filme do nanocompósito (Fig. 23) não apresentou a banda de absorção bem definida no comprimento de onda em 800 nm, que indica o estado de dopagem da PAni_ES, entretanto, será confirmado seu estado condutor no filme nanocompósito através das caracterizações FTIR e Raman, que serão discutidas posteriormente, revelando que a presença dos CNTs não afeta a condutividade da PAni.

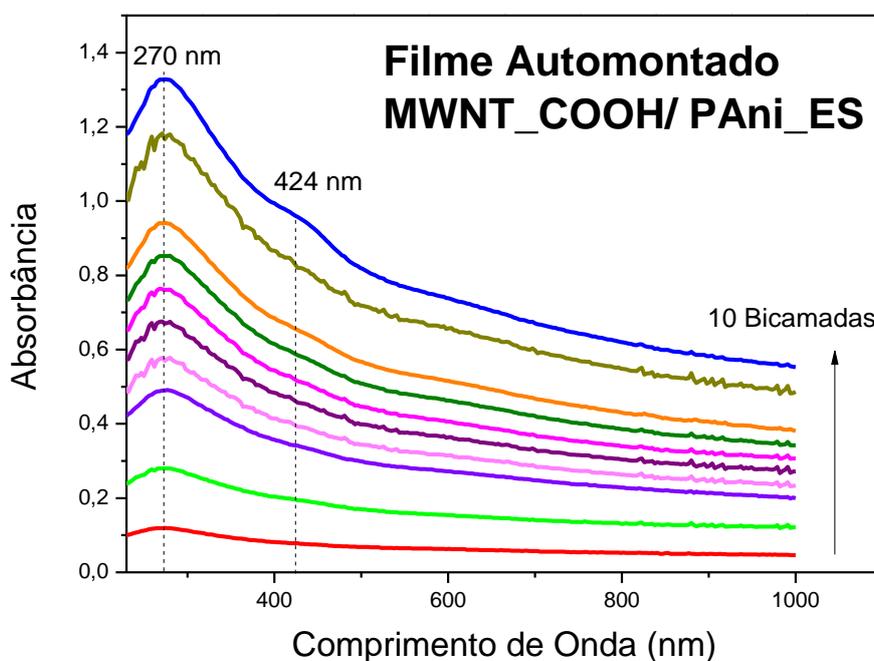


Figura 23: Espectro UV-vis do filme automontado de MWNT_COOH/PAni_ES (10 bicamadas).

O crescimento do filme MWNT_COOH/PAni_ES com absorção máxima de 270 nm com relação ao número de bicamadas está apresentado na Figura 24 e indica um bom crescimento linear ao longo de 10 bicamadas, com deposição de uma mesma quantidade de material adsorvida na superfície, considerando que o ajuste dos pontos no gráfico (obtidos por meio de uma reta) apresenta coeficiente de correlação de 0,98.

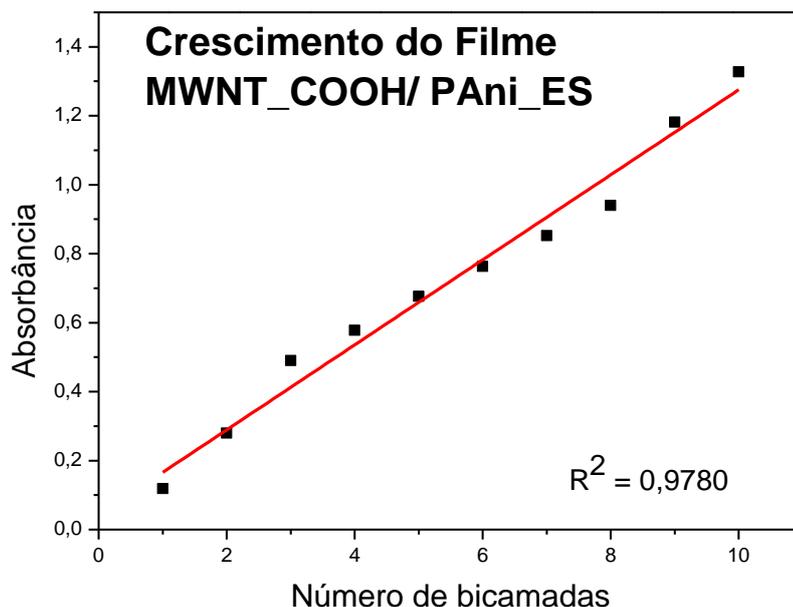


Figura 24: Absorbância em função do número de bicamadas do filme MWNT_COOH/PAni_ES ($\lambda = 270$ nm).

Após fabricação do filme LbL de MWNT_COOH/ PAni_ES foi verificado a aderência entre filme e o substrato. O filme produzido foi imerso em uma solução de HCl (pH 3,0) durante 15 minutos sob rigorosa agitação. Este procedimento de lavagem foi repetido por seis vezes com monitoramento da absorbância máxima de 270 nm em relação ao tempo de imersão do substrato na solução de lavagem.

De modo geral, não houve perda significativa do filme durante o procedimento de lavagem, nestas condições, a arquitetura do filme (MWNT_COOH/ PAni_ES) foi definida, apresentando ótima aderência entre o filme e o substrato.

5.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização por espectroscopia FTIR dos materiais CNTs e PAni puros forma de pó e dos filmes automontados sobre o substrato de silício, são necessárias para:

- ❖ Verificar grupos funcionais, característicos destes materiais;
- ❖ Estado de dopagem da PAni_ES;
- ❖ Funcionalização MWNT;
- ❖ Comparar os espectros dos materiais na forma de pó com os filmes automontados individuais;
- ❖ Comparar os espectros dos filmes automontados individuais e misto.

5.2.1. Espectros FTIR dos Materiais na Forma de Pó

A Figura (25. A) apresenta o espectro FTIR dos MWNT (na forma de pó) antes do tratamento ácido. A banda larga que aparece na região entre os números de onda $3500-2900\text{ cm}^{-1}$ está atribuída à presença de grupos hidroxila, de vestígios de água presente na pastilha de KBr utilizada na análise^{87; 88}. As bandas que aparecem nos números de onda 2916 e 2847 cm^{-1} correspondem ao estiramento C-H⁸⁹. As bandas 1636 e 1433 cm^{-1} estão atribuídos às deformações C-O^{63; 85; 88; 89}, neste caso, podemos afirmar que foram formados defeitos estruturais na superfície dos MWNTs durante sua fabricação^{27; 89}. Esta afirmação será confirmada no Tópico 5.3 através de uma técnica de caracterização complementar: a espectroscopia Raman.

O espectro FTIR na Figura (25.B) apresenta os MWNTs (na forma de pó) após o tratamento ácido. Assim como no espectro dos MWNTs antes da funcionalização, a banda larga no número de onda de 3439 cm^{-1} corresponde possivelmente à presença de grupos hidroxilas devido à contaminação da água nas pastilhas de KBr^{87; 88}. As bandas na região entre $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ estão atribuídas às ligações C-H⁸⁹, e as bandas do íon carboxilato uma mais intensa em torno de 1630

nm provém da deformação axial assimétrica, a outra, mais fraca, é observada em torno de 1400 nm provém da deformação axial simétrica.⁸⁵ O surgimento das novas bandas apresentadas em 1745 cm^{-1} e em 1127 cm^{-1} correspondem ao estiramento C=O de grupos carboxílicos (COOH)^{85; 89} e ao estiramento C-O⁹⁰, respectivamente. Nessas condições, podemos observar através do espectro FTIR a existência de grupos de ácidos carboxílicos, indicando que o tratamento de oxidação ácida utilizado, mostrou-se bastante eficiente⁸⁷.

O espectro FTIR da Figura (25.C) apresenta as bandas características da PAni_EB. Observa-se que a banda em 3456 cm^{-1} corresponde ao estiramento N-H^{17; 35; 91}, as bandas apresentadas em 1589 e 1491 cm^{-1} é característica do modo de vibração de ligações C-C de anéis quinóides e benzenóides^{17; 35; 87; 92}, respectivamente. A banda em 1295 cm^{-1} está atribuída ao estiramento C-N de aminas aromáticas^{35; 87; 92; 93}. A banda apresentada em 1138 cm^{-1} corresponde ao estiramento das ligações N=Q=N (Q=anéis quinóides) e, finalmente a banda em 829 cm^{-1} está atribuída à deformação angular C-H fora do plano⁹².

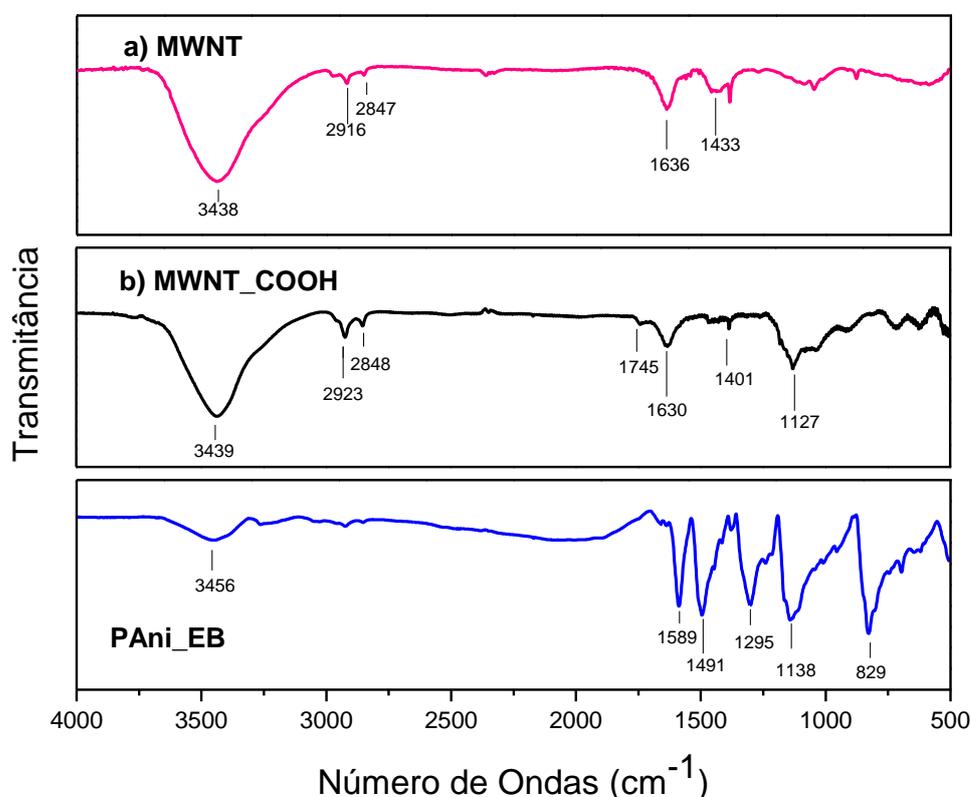


Figura 25: Espectros de FTIR para os materiais na forma de pó em pastilha de KBr, (a- rosa) MWNT antes da funcionalização e (b-preto) MWNT-COOH (depois da funcionalização) e (c-azul) PAni na forma base esmeraldina.

5.2.2. Espectros FTIR dos Filmes Automontados LbL

Os espectros FTIR apresentados na Figura 26 ilustram os filmes individuais de MWNT_COOH/PEI e PAni_ES/PVS, e o filme misto (nanocompósito) formado por MWNT_COOH/PAni_ES. Estes filmes foram fabricados através da técnica de automontagem, depositados sobre o substrato de silício, totalizando 10 bicamadas em cada filme.

O espectro FTIR da Figura (26. A) apresenta as bandas características para o filme individual dos MWNT_COOH. Através de uma comparação feita entre os espectros dos MWNT na forma de pó (Figura 25.A) com a forma de filme MWNT_COOH percebemos o desaparecimento da banda larga na região de 3400 cm^{-1} , confirmando a contaminação de água das pastilhas de KBr. As bandas 2919 , 2850 , 1585 , 1455 e 1109 cm^{-1} estão presentes nos dois espectros, sendo que 2919 e 2850 cm^{-1} , apesar de se apresentarem quase imperceptíveis no espectro do filme, estão atribuídos às ligações C-H, as bandas apresentadas em 1585 e 1455 cm^{-1} correspondem aos íons carboxilato, e a banda em 1109 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-O. As bandas novas apresentadas no espectro do filme em 903 , 738 e 614 são atribuídas à deformação angulares C-H⁹³.

O espectro FTIR da Figura (26.B) corresponde ao filme individual da PAni_ES. Comparando os espectros FTIR da PAni_EB na forma de pó e da PAni_ES na forma de filme observamos que as principais bandas características deste material estão presentes em ambos os espectros. Dentre as principais bandas estão 1589 , 1497 , 1309 , 1151 e 814 cm^{-1} . A intensa banda em 1151 cm^{-1} é característica da PAni_ES, neste sentido, o filme LbL individual da PAni apresenta-se no estado condutor^{94,87}.

E, finalmente, no último espectro FTIR (Figura 26.C) ilustra o filme automontado do nanocompósito MWNT_COOH/PANI_ES. Vale à pena destacar neste espectro o aumento da intensidade da banda quinóide (1587 cm^{-1}) em comparação com a banda benzenóide (1497 cm^{-1}) está relacionada com a presença dos MWNT no filme⁹¹. A inversão da intensidade dessas bandas no filme nanocompósito em relação ao filme automontado da PAni_ES/PVS, não afeta a condutividade da polianilina, pelo contrário, sugere que há uma forte interação no filme entre as ligações π da superfície dos MWNT com os anéis quinóides da PAni_ES que facilita a movimentação dos elétrons e, portanto, aumenta a

condutividade entre as cadeias poliméricas, mantendo a polianilina no estado dopado^{94,87}. A condutividade do filme automontado MWNT_COOH/PAni_ES será discutida neste projeto no Tópico 5.5, na caracterização eletroquímica por voltametria cíclica.

A identificação de ambos os materiais imobilizados no filme nanocompósito e suas atribuições podem ser observadas e comparadas na Tabela 5.

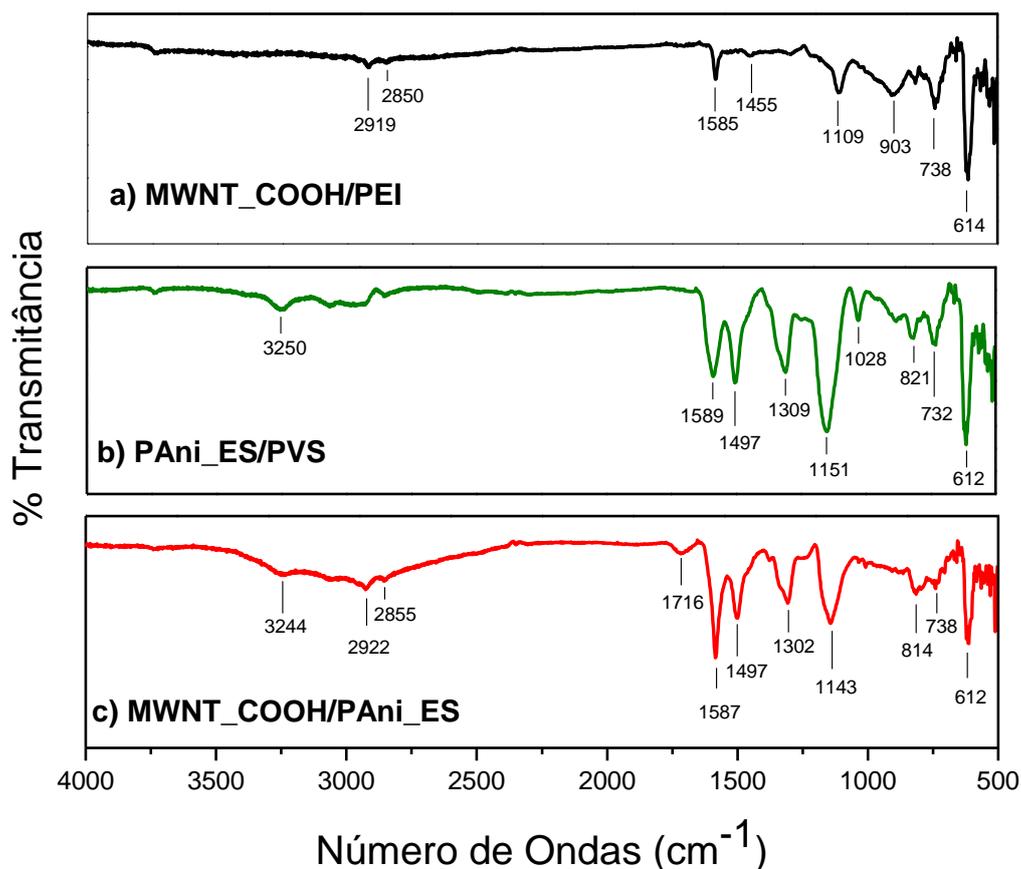


Figura 26: Espectros de FTIR para os filmes LbL depositados em substratos de silício até a 10ª bicamada, (a) filme LbL MWNT_COOH/PEI, (b) filme LbL PAni_ES/PVS e (c) filme LbL MWNT_COOH/PAni_ES.

Tabela 5: Atribuições das bandas nos espectros FTIR do filme automontado do nanocompósito MWNT_COOH/PAni_ES e as amostras na forma de pó dos MWNT_COOH e da PAni_EB.

Número de Ondas (cm ⁻¹)			Atribuições
MWNT_COOH (pó)	PAni_EB (pó)	Filme MWNT_COOH/PAni_ES	
***	3456	***	Corresponde ao estiramento N-H
3439	***	***	Contaminação de água nas pastilhas de KBr
***	***	3244	Estiramento N-H do anel benzenóide
2923/ 2848	***	2922/ 2855	Estiramento C-H
1745	***	1716	Estiramento de grupo carboxílico (COOH)
***	1589	1587	Modo de vibração de ligações C-C de anéis quinóides
1630	***	***	Deformações C-O
***	1491	1497	Modo de vibração de ligações C-C de anéis benzenóides
1401	***	***	Deformações C-O
***	1295	1302	Estiramento C-N de aminas aromáticas
1127	***	***	Estiramento C-O
***	1138	1145	Estiramento das ligações N=Q=N (Q=anéis quinóides)
***	829	814/ 738/ 612	Deformação angular C-H fora do plano

5.3. Espectroscopia Raman

A caracterização por espectroscopia Raman dos materiais MWNTs e PAni na forma de pó e dos filmes LbL, são necessárias para:

- ❖ Confirmar estado de dopagem da PAni_ES;
- ❖ Confirmar a presença de grupos funcionais através da ordem e desordem da estrutura dos MWNTs;
- ❖ Verificar formação de agregados nos filmes;

Os filmes foram fabricados através da técnica de automontagem, depositados sobre o substrato de silício, totalizando 10 bicamadas em cada filme.

5.3.1. Espectros Raman dos Materiais na Forma de Pó

O espectro Raman dos MWNTs (Figura 27.A - vermelho), antes do tratamento ácido, permite visualizar regiões bastante distintas para estruturas ordenadas em torno de 1575 cm^{-1} , como no caso, os CNTs perfeitos, das regiões atribuídas à desordem da estrutura em torno de 1335 cm^{-1} , como os CNTs defeituosos e carbonos amorfos. A banda associada aos CNTs perfeitos é chamada banda G, já a banda que corresponde aos CNTs defeituosos é conhecida como banda D^{20,35; 65; 87; 95; 96}. Neste contexto, a discreta banda D presente neste espectro revela que antes do tratamento ácido, os MWNTs já apresentam estruturas defeituosas, entrando em acordo com a discussão já comentada no Tópico 5.2.1 do espectro FTIR dos MWNT. A outra banda em 2655 cm^{-1} (banda G') está associada à propriedade característica dos CNTs, e pode ser visualizada no espectro Raman na Figura 27. A banda G' pode estar presente até mesmo em CNTs sem defeito, onde a banda D está completamente ausente.

O segundo espectro Raman da Figura 27.B (verde) ilustra as principais bandas características dos MWNT depois da funcionalização. O aumento de

intensidade da banda D (1335 cm^{-1}) é bastante expressivo em relação aos MWNT antes da funcionalização e isso se deve ao tratamento de oxidação ácida, que aumenta os locais de defeitos na superfície e extremidade dos CNTs permitindo a inserção dos grupos ácidos carboxílicos, que são responsáveis pelo aumento da miscibilidade dos CNTs em meio aquoso^{65,55}. A presença da banda G (1574 cm^{-1}) neste espectro revela que mesmo após a oxidação ácida, uma proporção dos CNTs apresentou estrutura perfeita^{65,55}. O aumento acentuado na assimetria (banda larga) da banda G está atribuído à interação entre os elétrons livres com os fônons dos CNTs⁵⁵ e pode ser observada na ampliação do espectro Raman (verde) abaixo da Figura 27.

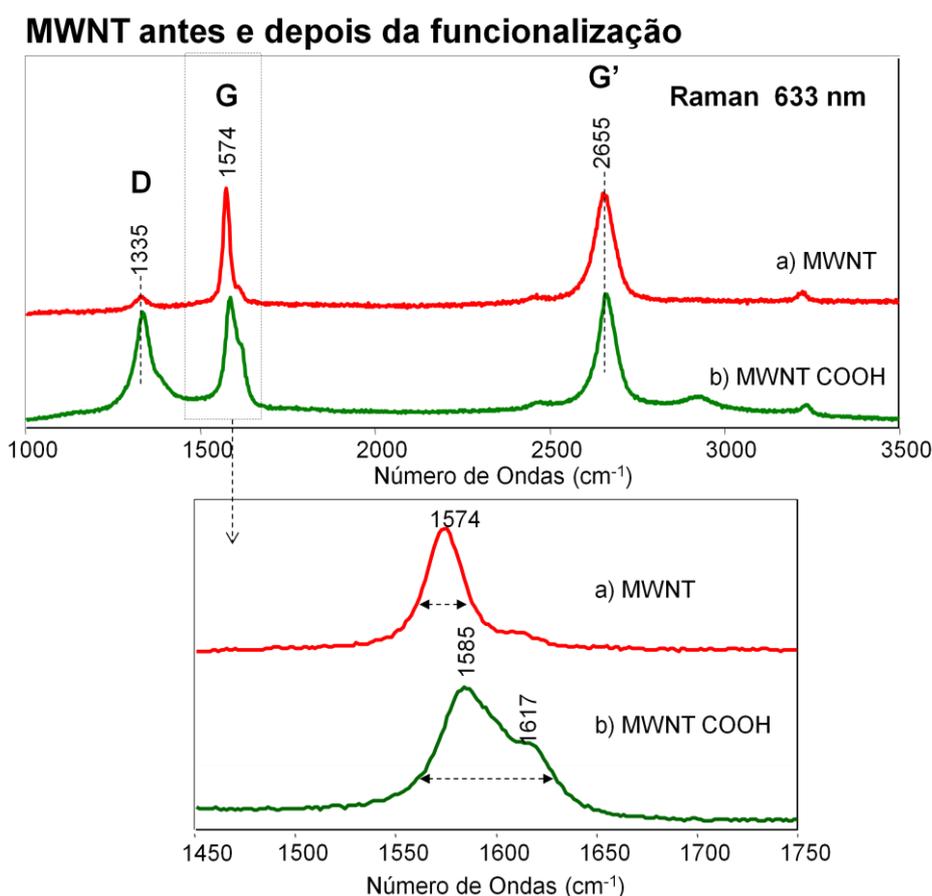


Figura 27: Espectros de Raman para amostra na forma de pó dos: a) MWNT antes da funcionalização e, b) MWNT_COOH depois da funcionalização.

A Figura 28 apresenta no espectro Raman as principais bandas características da PANi na forma de pó. As bandas apresentadas em 838 cm^{-1} e em 1160 cm^{-1} estão atribuídas ao estiramento simétrico do anel⁹⁶ e às deformações da ligação C-H do anel quinóide^{21; 87; 97}, respectivamente. Em 1215 cm^{-1} , corresponde ao estiramento C-N⁹⁶, o estiramento da ligação C-N+ dos anéis quinóides está apresentado em 1343 cm^{-1} ^{21; 65}, a deformação dos anéis benzenóides em 1398 cm^{-1} ⁸⁷, estiramento C=N em 1485 cm^{-1} ^{65; 87; 95} e a banda apresentada em 1586 cm^{-1} corresponde ao estiramento C=C do anel quinoidal⁸⁵. Na Tabela 6 estão apresentadas, para comparação, as bandas do espectro Raman correspondentes à PANi e suas respectivas atribuições.

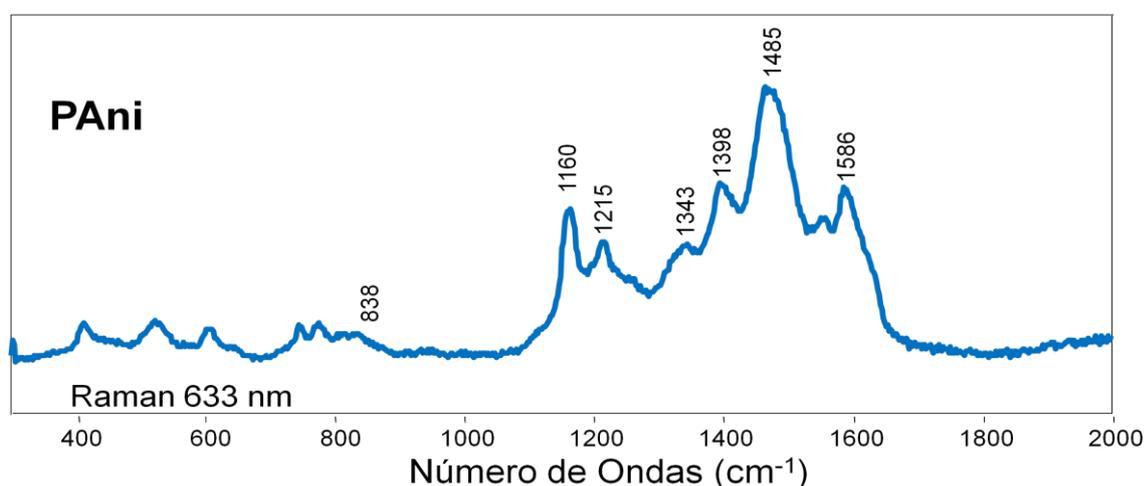


Figura 28: Espectros de Raman para amostra de pó da PANi .

Tabela 6: Espectro Raman da PANi na forma de pó, com suas respectivas atribuições.

PAni (pó) Número de Ondas (cm^{-1})	Atribuições
838	Estiramento simétrico do anel
1160	Deformações da ligação C-H do anel quinóide
1215	Estiramento C-N
1343	Estiramento da ligação C-N+ dos anéis quinóides
1398	Deformação dos anéis benzenóides
1485	Estiramento C=N
1586	Estiramento C=C do anel quinoidal

5.3.2. Espectros Raman dos Filmes Automontado LbL

Na microscopia Raman (Figura 29), o filme automontado da PAni_ES/PVS apresentou-se aspecto morfológico pouco homogêneo, sendo composto de poucas regiões com pequenos agregados (regiões escuras) e uma vasta região mais clara. O espectro Raman (verde) da Figura 29 representa a região mais clara, e ilustra um forte pico em 500 cm^{-1} que corresponde ao substrato de silício. Já o espectro Raman (preto – *zoom + baseline*) retirado do agregado, está presente as principais bandas correspondentes à polianilina em 820 , 1167 , 1339 , 1484 e 1599 cm^{-1} (com o surgimento de um ombro em 1638 cm^{-1}) que corresponde o estado dopado da PAni

35

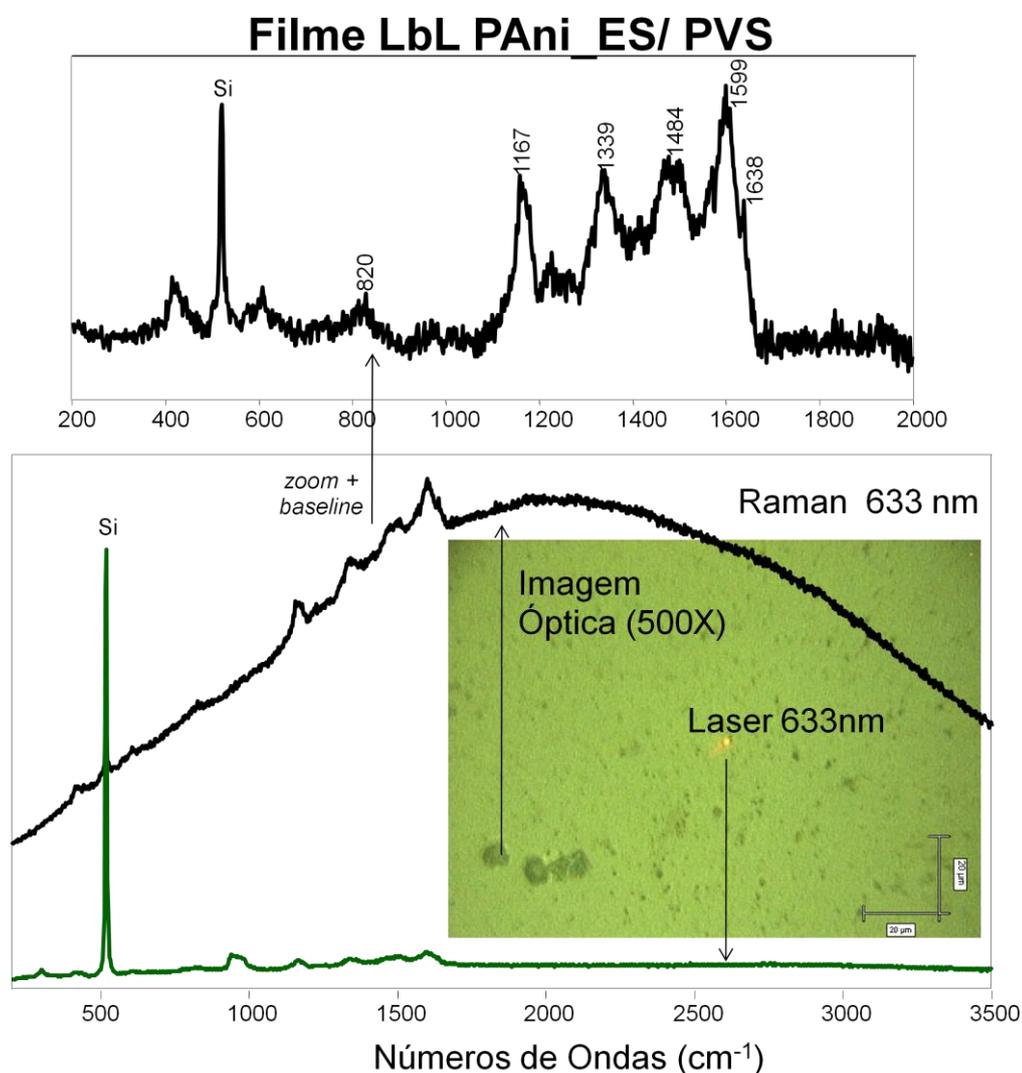


Figura 29: Espectros Raman para o filme LbL de PAni_ES/PEI composto por 10 bicamadas depositadas em substrato de silício.

Uma comparação entre a microscopia Raman do filme automontado da PAni_ES/PVS com o filme dos MWNT_COOH/PEI (Figura 30), observou-se diferenças interessantes, sendo que o filme individual dos CNTs apresentaram agregados maiores com aspecto morfológico pouco homogêneo. O espectro Raman do filme dos MWNT_COOH/PEI (Figura 30) revelou mesmas bandas (banda D em 1334 cm^{-1} , larga banda G em 1582 cm^{-1} e a banda G' em 2663 cm^{-1}) apresentadas nos espectros dos MWNT antes e depois da funcionalização, entretanto, a banda D fortemente acentuada se assemelha com o espectro Raman dos MWNT_COOH, desta maneira, a forma de apresentação (pó ou filme automontado) não influencia na funcionalização dos CNTs.

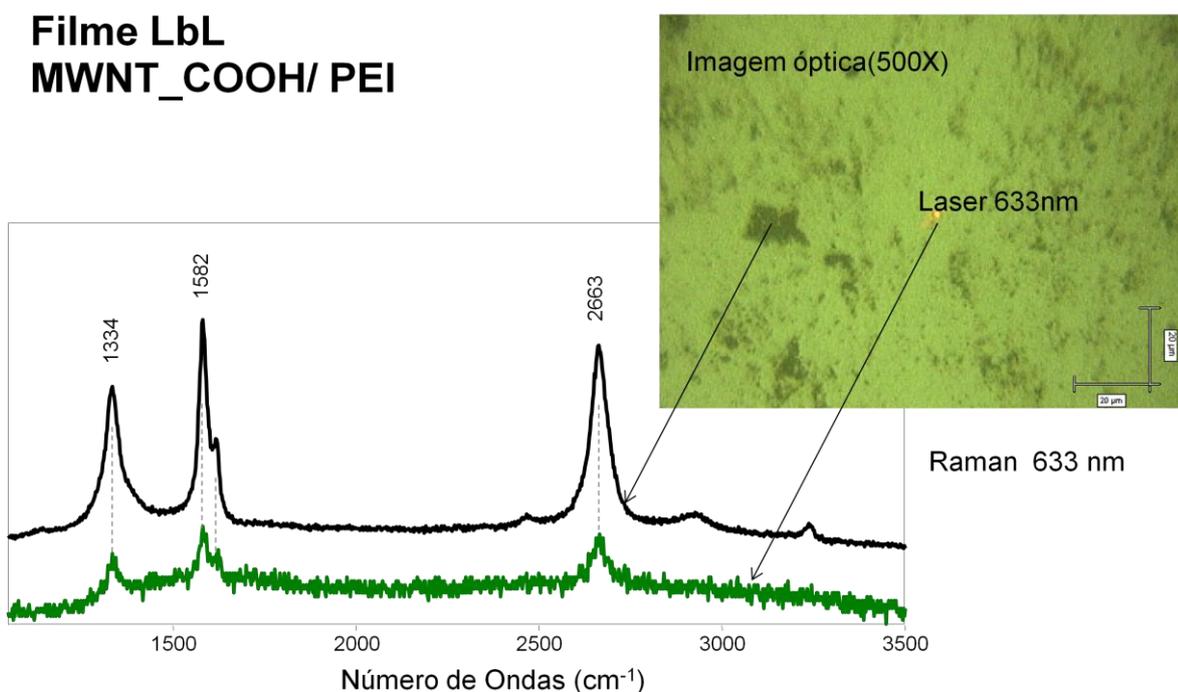


Figura 30: Espectros Raman para o filme LbL de MWNT_COOH/PEI composto por 10 bicamadas, depositadas em substrato de silício

Na Figura 31 ilustra uma comparação entre os espectros Raman do filme automontado dos MWNT_COOH/PAni_ES na região de agregados (espectro preto) e nas regiões mais claras (espectro verde) sobre a superfície do substrato. Observa-se que as principais bandas de cada material estão ativas em ambas as regiões (escuras e claras), revelando através do espectro que houve boa adsorção dos materiais sobre o substrato de silício, refletindo na imagem microscópica do filme, onde o aspecto morfológico apresentou maior homogeneidade. Os espectros Raman

do filme LbL dos MWNT_COOH/PAni_ES (Figura 31) contêm todas as bandas características da PAni no estado dopado nas posições praticamente inalteradas quando comparadas com o filmes LbL PAni_ES/PVS (Ver Tabela 7). A presença do ombro em 1638 cm^{-1} no filme que indica que a imobilização da PAni no filme nanoestruturado permanece com propriedades condutoras. As bandas em 1334 , 1586 cm^{-1} do filme do nanocompósito apresentaram intensidades aumentadas com relação do filme individual da PAni e isto está associado à presença dos CNTs, indicando novamente a interação entre os anéis quinóides da PAni com as ligações defeituosas na superfície dos MWNT, como já discutidos no espectros FTIR no Tópico 5.2.2. O aspecto morfológico (uniformidade) dos filmes automontados na microscopia Raman desta discussão, considera o aumento óptico fixado de 500 vezes.

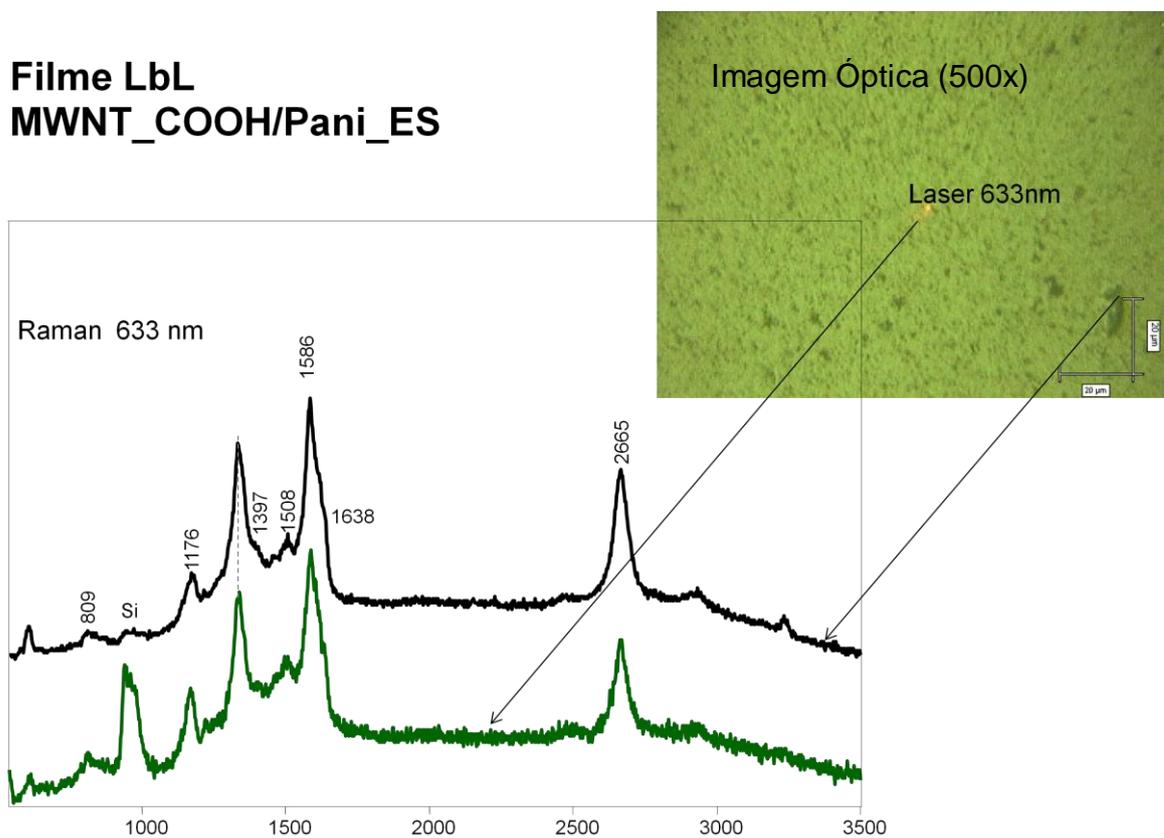


Figura 31: Espectros Raman para o filme LbL de MWNT_COOH/PAni_ES composto por 10 bicamadas, depositados sobre substrato de silício.

Tabela 7: Tabela de comparação do espectro Raman dos filmes LbL da PAni_ES/PVS com MWNT_COOH/PAni

Atribuições (Filmes LbL)	Números de ondas (cm^{-1})	
	PAni_ES/ PVS	MWNT_COOH/ PAni_ES
	Estiramento simétrico do anel	820
Deformação da ligação C-H do anel quinóide	1167	1176
Estiramento da ligação C-N+ dos anéis quinóides	1339	1334
Estiramento C=N	1484	1508
Estiramento C=C do anel quinóidal	1599	1586
Estiramento C-C do anel quinóidal	1638	1638

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Para caracterização por microscopia eletrônica de varredura (SEM), foram fabricados filmes automontados com 10 bicamadas de MWNT_COOH/ PEI e MWNT_COOH/PAni_ES sobre o substrato ITO. Este tipo de caracterização tem por objetivo analisar quanto ao aspecto morfológico superficial do filme.

A microscopia SEM (Figura 32) do filme automontado de MWNT_COOH/PEI revela que não houve distribuição uniforme MWNTs sobre o substrato, apresentando regiões com agregados de tamanhos variados. Já na Figura 33 do filme LbL dos MWNT_COOH/PAni_ES, os houve maior dispersão dos MWNTs sobre o substrato, essa dispersão possivelmente está relacionada com a interação entre as duplas ligações da PAni com os grupos carboxílicos gerados nos defeitos estruturais dos MWNTs como discutido no Tópicos 5.2 e 5.3. Apesar de não ser possível observar através das imagens, as caracterizações espectroscópicas confirmaram presença da PAni_ES no filme automontado no nanocompósito. O aspecto morfológico (uniformidade) dos filmes automontados desta discussão considera o aumento óptico fixado de 10 e 1 μm .

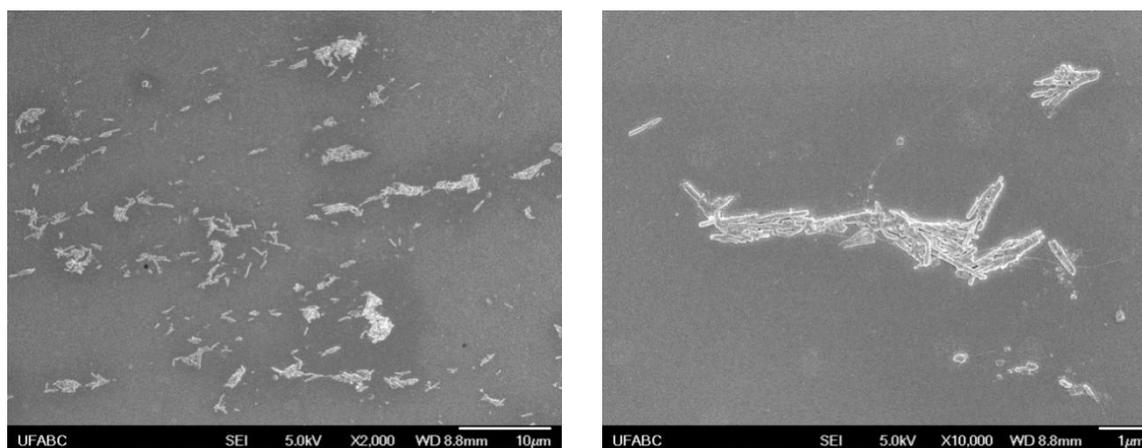


Figura 32: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do Filme LbL MWNT_COOH/PEI, a) 10 μm (aumento 2000 xs) e b) 1 μm (aumento 10000xs).

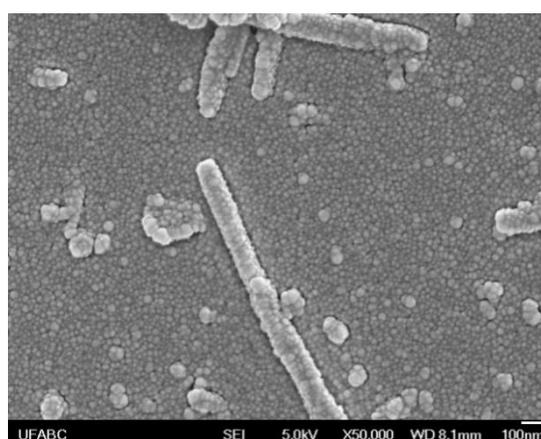
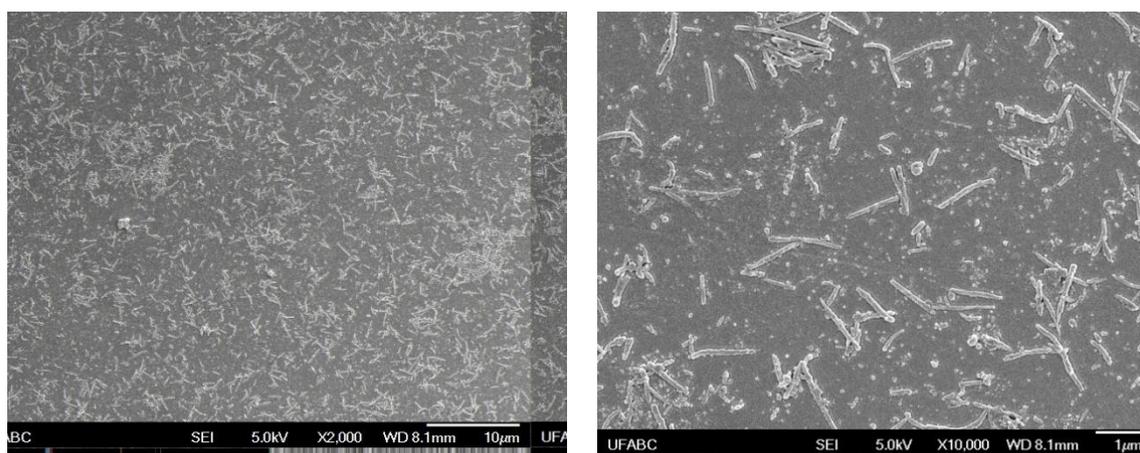


Figura 33: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do Filme LbL MWNT_COOH/PAni_ES, a) 10 μm (2000 xs), b) 1 μm (10000 xs) e c) 100nm (50000 xs).

5.5. Medidas Eletroquímicas por Voltametria Cíclica (CV)

A caracterização eletroquímica dos eletrodos de ITO modificados com filme automontado, foi inicialmente realizada por voltametria cíclica, para estas medidas foi utilizado como solução do eletrólito de suporte HCl 0,1 mol.L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹. A Figura 34 mostra voltamogramas de filmes automontados com 10 bicamadas de MWNT_COOH/PEI (azul), PAni_ES/PVS (verde) e MWNT_COOH/PAni_ES (vermelho) em um intervalo de potencial entre -0,4 a 0,4 V. O filme (eletrodo modificado) MWNT_COOH/PEI não apresentou eletroatividade bem definida (sem picos redox) no intervalo de potencial utilizado. Já o eletrodo modificado PAni_ES/PVS apresentou picos redox em 0,1 V (oxidação) e 0,04 V (redução) que correspondem à transição da PAni na forma leucoesmeraldina para forma sal esmeraldina (condutora) ⁹⁸.

O voltamograma apresentado na Figura 34, correspondente ao filme MWNT_COOH/PAni_ES (vermelho), observa-se apenas os picos redox característicos da PAni, sugerindo que a presença dos MWNTs incorporados ao filme não altera o estado condutor da PAni e gerando aumento na corrente de pico do filme nanocompósito ³⁵. Este aumento na corrente pode ser devido a uma maior área de superfície eletroativa no filme MWNT_COOH/PAni_ES que auxilia na diminuição da resistência de transferência de carga que pode aumentar a sensibilidade do eletrodo modificado melhorando sua resposta final.

Depois de caracterizados os filmes individuais e misto em solução do eletrólito suporte de HCl 0,1 mol.L⁻¹, foram verificados a sensibilidade do filme automontado MWNT_COOH/PAni_ES para detecção do composto organoclorado 2-clorofenol por voltametria cíclica. Verificou-se através do voltamograma (Figura 35) apenas os picos redox característicos da PAni (0,1 V e 0,04V) com diminuição na intensidade na corrente, neste caso, não foi possível identificar picos característicos do analito (2- clorofenol). O resultado apresentado pode estar relacionado com a transferência de elétrons muito lenta entre o analito e o eletrodo de trabalho ⁷⁵.

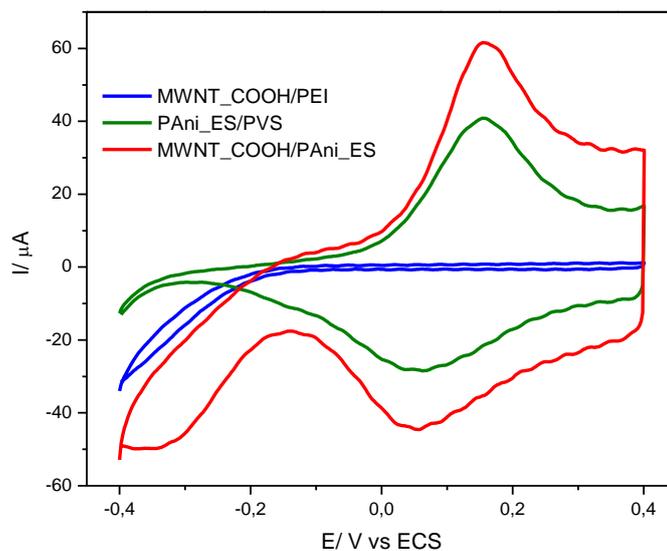


Figura 34: Voltamogramas cíclicos para os filmes LbL compostos por 10 bicamadas, depositadas em substratos de ITO com solução do eletrólito de suporte HCl 0,1 mol.L⁻¹.

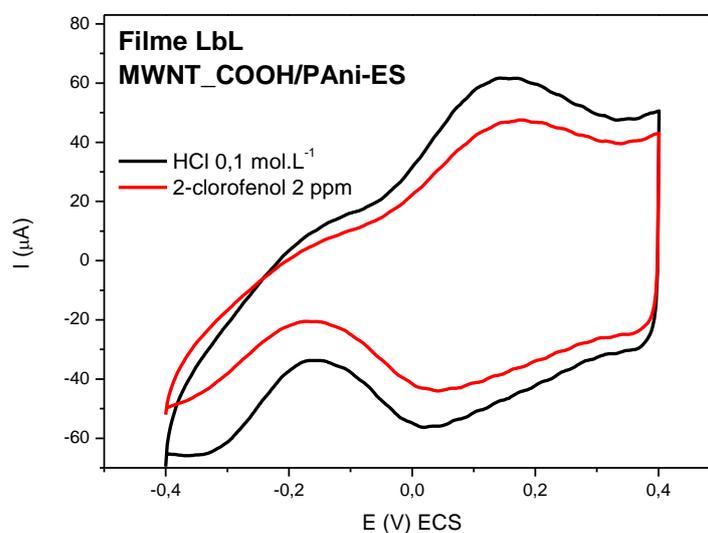


Figura 35: Voltamogramas cíclicos para o filme LbL MWNT_COOH/PANI_ES compostos por 10 bicamadas, depositado em substrato de ITO (preto) com solução do eletrólito suporte HCl 0,1 mol.L⁻¹ e (vermelho) com analito 2-clorofenol 2ppm.

A fim de obter respostas do sensor, foi utilizada a técnica eletroquímica por voltametria de onda quadrada.

5.6. Medidas Eletroquímicas por Voltametria Anódica de Redissolução por Onda-Quadrada (SWASV)

As caracterizações eletroquímica por voltametria de onda quadrada (SWV), foram realizadas através do eletrodo de ITO puro e eletrodos de ITO modificados nos filmes automontados de MWNT_COOH/PEI, PAni_ES/PVS e MWNT_COOH/PAni_ES. Os filmes compostos por 10 bicamadas foram inicialmente submetidos à solução do eletrólito de suporte HCl 0,1 mol.L⁻¹ e posteriormente foram verificados a sensibilidade do sensor em soluções de 2-clorofenol nas concentrações de 1ppm, 2ppm, 4ppm, 8ppm, 12 ppm e 16 ppm. Os parâmetros utilizados durante as medidas eletroquímicas SWV foram potencial de deposição de -0,05 V, em uma frequência de 15 Hz, uma amplitude de aproximadamente 50 mV com intervalo de potencial de 0,2 a 1,5 V e 0,8 a 1,5 para o eletrodo modificado de MWNT_COOH/PEI.

A Figura 36 ilustra o voltamograma do eletrodo de ITO puro (sem modificações), testado nas soluções do eletrólito suporte HCl 0,1 mol.L⁻¹ (branco) e 2-clorofenol nas concentrações 2, 4, 8, 12 e 16 ppm. Observa-se um aumento de intensidade de corrente com o aumento da concentração do analito a partir do potencial de 1,2 V, entretanto, não foram detectados picos característicos do 2-clorofenol.

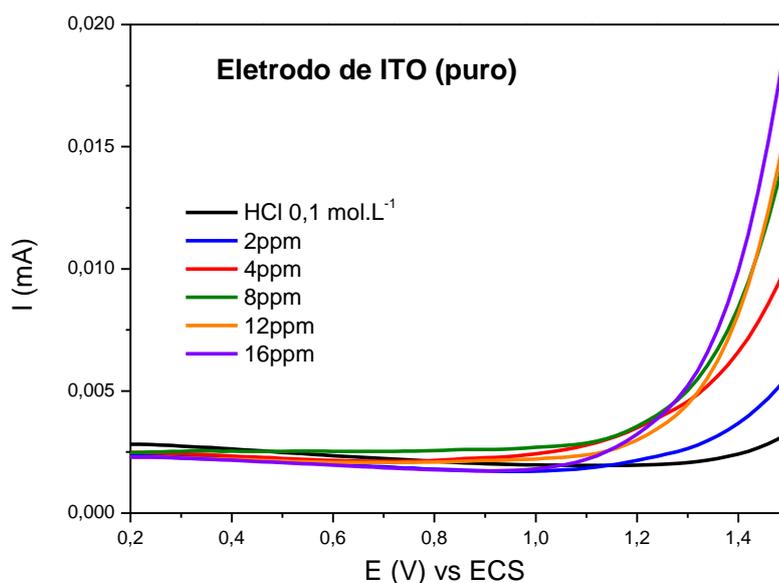


Figura 36: Voltamogramas de SWV obtido em substrato de ITO puro, para determinação de 2-clorofenol. Análise feita em potencial de deposição de - 0,05 V, tempo de acumulação de 60 s, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz.

O voltamograma do eletrodo modificado no filme automontado de MWNT_COOH/PEI (Figura 37) detecta presença do analito 2-clorofenol em um potencial próximo a 1,0 V. A detecção do analito está relacionada com o mecanismo redox destes compostos que geralmente envolvem a remoção de um átomo de cloro.

O comportamento da intensidade de corrente em relação ao aumento da concentração pode ser acompanhado no *inset* do gráfico da Figura 37, nota-se que entre 2 ppm a 4 ppm não houve mudança na corrente, com aumento considerado iniciando a partir de 4 ppm até 12 ppm, seguido de uma queda brusca na corrente na concentração de 16 ppm. Nessas condições o eletrodo modificado de MWNT_COOH/PEI apresentou menor detecção da concentração de 2- clorofenol em 4 ppm e maior detecção da concentração em 12 ppm com intensidade de corrente de 0,028 mA e 0,052 mA, respectivamente, a partir da concentração máxima de detecção houve saturação do composto organoclorado adsorvido na superfície do eletrodo. A detecção dos clorofenóis está relacionada à presença de anel benzênico na sua estrutura, que adsorvem fortemente na superfície e bloqueia os sítios eletroativos da superfície do eletrodo até a saturação.

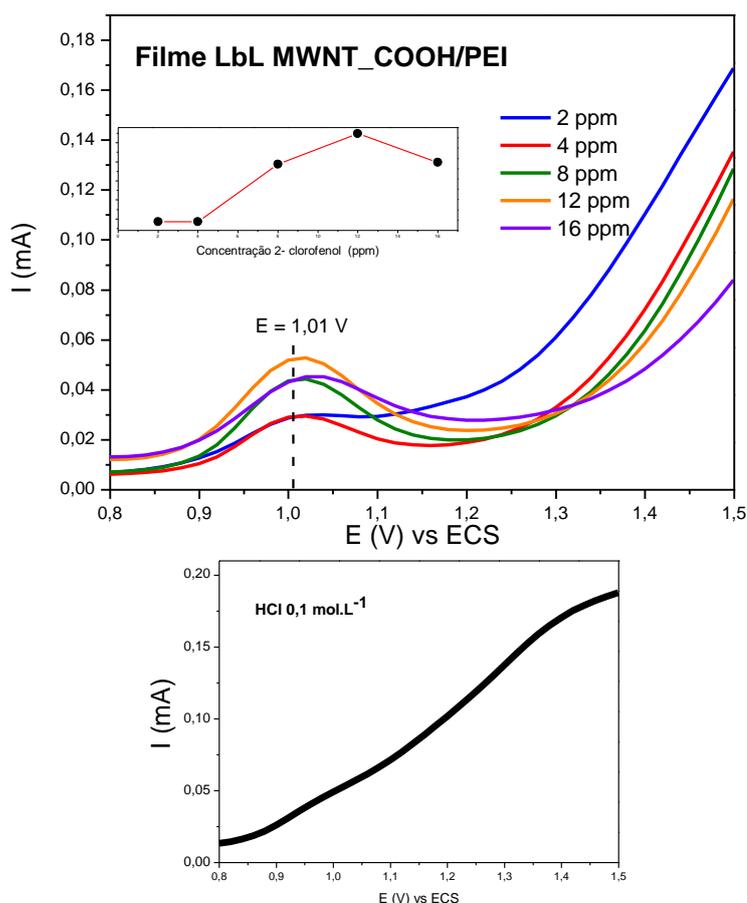


Figura 37: Voltamogramas de SWV obtido em substrato ITO modificado com filme LbL de MWNT_COOH/PEI, para determinação de 2-clorofenol. Análise feita em potencial de deposição de - 0,05 V, tempo de acumulação de 60 s, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz. O voltamograma no “inset” corresponde à resposta da intensidade da corrente em função da concentração do 2-clorofenol. O gráfico abaixo corresponde ao filme de MWNT_COOH/PEI em solução eletrolítica de HCl 0,1 M.

O voltamograma apresentado na Figura 38 ilustra o comportamento do eletrodo modificado do filme LbL de PAni_ES/PVS. Observa-se que o voltamograma da solução do eletrólito suporte e a solução contendo 2-clorofenol apresentam um pico no potencial próximo 0,41 V, entretanto a ausência do pico no potencial 1,0 V em ambas as soluções indica que não foi possível à detecção do composto organoclorado com o eletrodo modificado de PAni-ES/PVS. No inset da Figura 38 mostra que o pico característico do eletrodo de PAni_ES/PVS, é inversamente proporcional a concentração do 2-clorofenol, ou seja, à medida que a concentração do analito aumenta, diminui a intensidade na corrente.

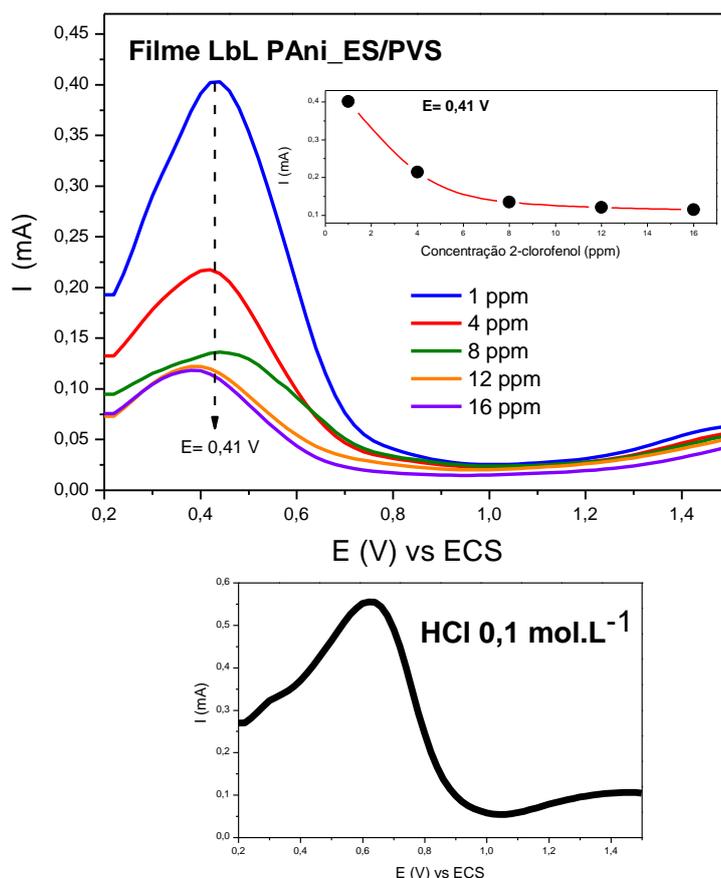


Figura 38: Voltamogramas de SWV obtido em substrato ITO modificado com filme LbL de PAni_ES/PVS, para determinação de 2-clorofenol. Análise feita em potencial de deposição de - 0,05 V, tempo de acumulação de 60 s, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz. O voltamograma no “inset” corresponde à resposta da intensidade da corrente em função da concentração do 2-clorofenol. O gráfico abaixo corresponde ao filme de e PAni_ES/PVS em solução eletrolítica de HCl 0,1 M.

A interação entre os materiais utilizados no filme automontado MWNT_COOH/PAni_ES para modificação da superfície do eletrodo está apresentada no voltamograma da Figura 39. O analito 2-clorofenol foi detectado no potencial próximo de 1,0 V e o pico característico da PAni no potencial de 0,41 V também foi observado.

O comportamento da intensidade de corrente na adsorção de 2-clorofenol no eletrodo e o bloqueio dos sítios ativos da PAni em relação ao aumento da concentração do analito podem ser acompanhados no inset da Figura 39. A detecção mínima da concentração de 2-clorofenol com o eletrodo modificado de MWNT_COOH/PAni_ES foi de 2 ppm com intensidade na corrente de 0,13 (mA) um

aumento considerável de 5 vezes na corrente de pico do filme nanocompósito foi observado em comparação com o eletrodo de MWNT_COOH/PEI. A detecção máxima da concentração de 2- clorofenol foi de 12 ppm na corrente de 0,22 (mA).

O pico em potencial 0,41 V característico da PAni novamente é observado (Figura 38). Nota-se que à medida que a intensidade de corrente diminui, o pico no potencial 1,01 V de 2- clorofenol aumenta, indicando que a cada solicitação do eletrodo (cada medida realizada) menor quantidade de sítios ativos está disponível na superfície do eletrodo até o momento de saturação da superfície onde não é mais possível detecção de 2- clorofenol.

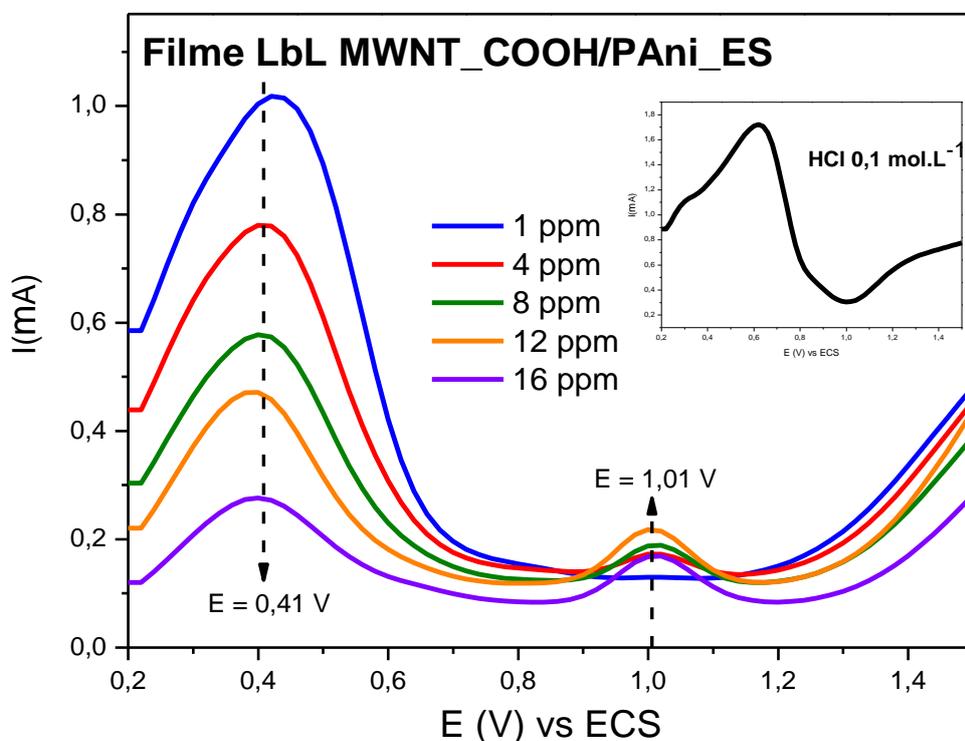


Figura 39: Voltamogramas de SWV obtido em substrato ITO modificado com filme LbL de MWNT_COOH/PAni_ES, para determinação de 2-clorofenol. Análise feita em potencial de deposição de - 0,05 V, tempo de acumulação de 60 s, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz. O voltamograma no “inset” corresponde ao filme de e MWNT_COOH/PAni_ES em solução eletrolítica de HCl 0,1 M.

Nestas condições o eletrodo modificado com o filme LbL de MWNT_COOH/PAni_ES apresentou melhor sensibilidade como o aumento de intensidade na corrente e menor concentração do analito quando comparado com os outros

eletrodos puros (MWNT_COOH/PEI e PAni_ES/PVS), mostrando-se eficiente na detecção de 2-clorofenol. Uma comparação entre as menores concentrações detectadas entre o filme individual e o nanocompósito dos CNTs pode ser observada na Tabela 8.

Tabela 8: Comparação entre as menores concentrações detectadas de 2-clorofenol dos filmes LbL MWNT_COOH/PEI e MWNT_COOH/PAni.

Filmes Automontados LbL na detecção de 2-clorofenol		
	Concentração 2-clorofenol (ppm)	Intensidade na Corrente (mA)
MWNT_COOH/PEI	4	0,028
MWNT_COOH/PAni	2	0,13

*O filme LbL MWNT_COOH/PAni apresentou maior sensibilidade na detecção de 2-clorofenol em comparação com o filme individual.

Capítulo 6

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que o objetivo principal do projeto em propor o uso de eletrodos modificados para detecção do composto 2-clorofenol foi alcançado através do filme LbL de MWNT-COOH e PAni. A técnica LbL se mostrou eficiente em combinar no filme diferentes componentes mantendo a integridade estrutural e funcional dos materiais que foram confirmadas nas diferentes técnicas de caracterização.

Através da caracterização por espectroscopia UV-Vis do filme LbL dos nanotubos de carbono com PEI, foi possível identificar uma banda próxima de 270 nm correspondente às transições eletrônicas (π e π^*) de sistemas conjugados na presença de grupos funcionais, indicando que possivelmente grupos funcionais foram gerados na superfície dos nanotubos. As medidas UV-Vis confirmam o estado de dopagem do filme LbL da PAni_ES/PVS com a presença da banda em torno de 800nm, entretanto, o espectro UV-Vis do filme nanocompósito, revelou que a banda dos CNTs são dominantes, sobrepondo a banda correspondente ao estado condutor da PAni_ES, necessitando de outras técnicas complementares para confirmação da dopagem da mesma como FTIR e Raman.

A funcionalização dos CNTs foi confirmada no espectro FTIR através do surgimento das bandas em 1745 cm^{-1} e 1127 cm^{-1} , relacionadas aos ácidos carboxílicos, entretanto, foi observado que antes do tratamento ácido, já existiam íons carboxilatos (confirmados nas bandas próximas 1600 e 1400 cm^{-1}) indicando que os CNTs podem apresentar estruturas defeituosas durante o processo de síntese. Vale ressaltar que o tratamento de oxidação ácida nos MWNTs foi essencial para obtenção de uma dispersão capaz de se manter homogênea durante a fabricação dos filmes automontados.

A integridade estrutural e funcional dos MWNT-COOH e PAni_ES imobilizados no filme LbL foi comprovada por espectroscopia FTIR, em que a presença da banda em 1716 cm^{-1} , característica de $-\text{COOH}$, confirma a permanência da funcionalização dos MWNTs e a PAni mantém seu estado condutor no filme LbL do nanocompósito devido à influência existente entre as ligações π da superfície dos

MWNT com os anéis quinóides da PAni_ES. A interação entre os componentes do filme facilita a movimentação dos elétrons aumentando a condutividade entre as cadeias poliméricas.

Os dados obtidos por espectroscopia Raman para o filme LbL MWNT_COOH/PAni_ES estão em acordo com os resultados obtidos na espectroscopia FTIR, confirmando a permanência da funcionalização dos MWNT com aumento da intensidade da banda D, e confirmando estado condutor da polianilina através dos picos característicos. As microscopias Raman permitiram observar que o aspecto morfológico do filme nanocompósito apresentou na superfície do substrato maior dispersão e poucas regiões de agregados em comparação ao filmes individuais.

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostrou que o filme MWNT_COOH/PEI apresentou aspecto morfológico pouco homogêneo com regiões de agregados, no entanto, a microscopia para o filme MWNT_COOH/PAni_ES revelou maior homogeneidade do material depositado sobre o substrato, corroborando com as microscopias Raman.

Os voltamogramas cíclicos para eletrodo MWNT_COOH/PEI não apresentaram picos redox definidos. O eletrodo de PAni_ES/PVS apresentaram picos de oxidação e redução característicos da transição da forma desdopada para forma dopada da PAni. A presença dos MWNT_COOH e da PAni_ES no filme LbL, mostraram aumento de intensidade na corrente devido ao aumento da área de superfície eletroativa no filme mas, não respondeu à presença do 2- clorofenol por voltametria cíclica.

Através da técnica de caracterização eletroquímica por onda quadrada foi detectado presença do 2-clorofenol com os eletrodos modificados de MWNT_COOH/PEI e MWNT_COOH/PAni_ES. Foi apresentado melhor sensibilidade com o filme nanocompósito, mostrando eficiência na detecção do composto organoclorado com diminuição da concentração do analito (de 4 ppm para 2 ppm) e um aumento de 5 vezes na intensidade de corrente, quando comparado com o eletrodo modificado de MWNT_COOH/PEI.

De modo geral, este trabalho mostrou uma nova alternativa para o controle ambiental: os sensores eletroquímicos fabricados através da técnica camada por

camada, utilizando como unidades sensoriais os MWNT-COOH e PAni-ES. A interação entre os componentes do filme melhorou as propriedades condutoras do nanocompósito, mostrando-se sensíveis na presença de 2-clorofenol em baixas concentrações molares por voltametria de onda quadrada.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Apesar de os resultados do projeto demonstrarem viabilidade em sensores químicos na detecção de compostos organoclorados é necessário obter melhor sensibilidade que pode ser alcançada com a incorporação de partículas de ouro e/ou na modificação do tratamento de funcionalização dos nanotubos de carbono, como por exemplo, com o uso de surfactantes.

REFERÊNCIAS

- 1 CARDEÑA, U. M. J. **Tratamento de efluentes aquosos contendo clorofenóis por meio de processo oxidativo avançado foto-fenton**. 2009. 107 (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 2 YADUGIRI, V. T.; MALHOTRA, R. 'Plenty of room' - fifty years after the Feynman lecture. **Current Science**, v. 99, n. 7, p. 900-907, 2010.
- 3 JUNK, A.; RIESS, F. From an idea to a vision: There's plenty of room at the bottom. **American Journal of Physics**, v. 74, n. 9, p. 825-830, Sep 2006.
- 4 DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAES, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. Artliber, 2006.
- 5 LEE, Y. S. **Self-assembly and nanotechnology : a force balance approach**. Wiley, 2008.
- 6 NICOLINI, C. **Nanobiotechnology & Nanobiosciences**. University of Genoa, Italy: Pan Stanford, 2009.
- 7 NIEMEYER, C. M.; A, M. C. **Nanobiotechnology: Concepts, Applications and Perspectives**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- 8 LI, X. B.; JIANG, X. Y. Electrostatic layer-by-layer assembled multilayer films of chitosan and carbon nanotubes. **New Carbon Materials**, v. 25, n. 3, p. 237-240, 2010.
- 9 MANJUNATHA, R. et al. Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using polystyrene sulfonate wrapped multiwalled carbon nanotubes bound to graphite electrode through layer-by-layer technique. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 145, n. 2, p. 643-650, 2010.
- 10 LI, C. S. et al. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by air: benefits for electric double layer capacitors. **Powder Technology**, v. 142, n. 2-3, p. 175-179, 2004.
- 11 MCEUEN, P. L. Nanotechnology - Carbon-based electronics. **Nature**, v. 393, n. 6680, p. 15+, 1998.
- 12 RUSLING, J. F. et al. Biochemical applications of ultrathin films of enzymes, polyions and DNA. **Chemical Communications**, n. 2, p. 141-154, 2008.
- 13 CARROLL, D. L.; CZERW, R.; WEBSTER, S. Polymer-nanotube composites for transparent, conducting thin films. **Synthetic Metals**, v. 155, n. 3, p. 694-697, 2005.

- 14 ARIGA, K.; NAKANISHI, T.; MICHINOBU, T. Immobilization of biomaterials to nano-assembled films (self-assembled monolayers, Langmuir-Blodgett films, and layer-by-layer assemblies) and their related functions. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 8, p. 2278-2301, Aug 2006.
- 15 FERRER-ANGLADA, N.; KAEMPGEN, M.; ROTH, S. Transparent and flexible carbon nanotube/polypyrrole and carbon nanotube/polyaniline pH sensors. **Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics**, v. 243, n. 13, p. 3519-3523, 2006.
- 16 WU, K. B.; SUN, Y. Y.; HU, S. S. Development of an amperometric indole-3-acetic acid sensor based on carbon nanotubes film coated glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 96, n. 3, p. 658-662, 2003.
- 17 DHAND, C. et al. Polyaniline-carbon nanotube composite film for cholesterol biosensor. **Analytical Biochemistry**, v. 383, n. 2, p. 194-199, 2008.
- 18 LI, C. L. et al. Electrochemical acetylene sensor based on Au/MWCNTs. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 149, n. 2, p. 427-431, 2010.
- 19 LIM, J. H. et al. Electrical and gas sensing properties of polyaniline functionalized single-walled carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 21, n. 7, 2010.
- 20 SRIVASTAVA, S. et al. Characterization of gas sensing behavior of multi walled carbon nanotube polyaniline composite films. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 19, p. 8444-8450, 2009.
- 21 HE, L. F. et al. Gas sensors for ammonia detection based on polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v. 163, n. 2, p. 76-81, 2009.
- 22 PINHEIRO, S. C. L. et al. Simultaneous determination of copper, mercury and zinc in water with a tailored fluorescent bipyridine ligand entrapped in silica sol-gel. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 398, n. 7-8, p. 3127-3138, Dec 2010.
- 23 QU, Y. H. et al. Layer-by-Layer self-assembled acetylcholinesterase/PAMAM-Au on CNTs modified electrode for sensing pesticides. **Bioelectrochemistry**, v. 77, n. 2, p. 139-144, 2010.
- 24 RIUL, A. et al. Artificial taste sensor: Efficient combination of sensors made from Langmuir-Blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex and self-assembled films of an azobenzene-containing polymer. **Langmuir**, v. 18, n. 1, p. 239-245, Jan 2002.

- 25 _____ . Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 98, n. 1, p. 77-82, Mar 2004.
- 26 _____ . An artificial taste sensor based on conducting polymers. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 18, n. 11, p. 1365-1369, Oct 2003.
- 27 HU, Z. C. et al. Layer-by-layer assembly of poly(sodium 4-styrenesulfonate) wrapped multiwalled carbon nanotubes with polyaniline nanofibers and its electrochemistry. **Carbon**, v. 48, n. 13, p. 3729-3736, 2010.
- 28 SIQUEIRA JR, J. R. **Filmes automontados de nanotubo de carbono aplicados em sensores**. 2010. (Tese - Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos, , Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 29 BARROS, A. **Filmes Nanoestruturados de Polianilina e Argila para aplicação em sensores ambientais**. 2010. Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba.
- 30 QU, F. L. et al. Amperometric biosensor for choline based on layer-by-layer assembled functionalized carbon nanotube and polyaniline multilayer film. **Analytical Biochemistry**, v. 344, n. 1, p. 108-114, 2005.
- 31 SHIRSAT, M. D.; TOO, C. O.; WALLACE, G. G. Amperometric glucose biosensor on layer by layer assembled carbon nanotube and polypyrrole multilayer film. **Electroanalysis**, v. 20, n. 2, p. 150-156, 2008.
- 32 SPINKS, G. M. et al. Carbon-nanotube-reinforced polyaniline fibers for high-strength artificial muscles. **Advanced Materials**, v. 18, n. 5, p. 637-+, 2006.
- 33 BREUER, O.; SUNDARARAJ, U. Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites. **Polymer Composites**, v. 25, n. 6, p. 630-645, 2004.
- 34 COLEMAN, J. N. et al. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. **Carbon**, v. 44, p. 1624-1652, 2006.
- 35 GAJENDRAN, P.; SARASWATHI, R. Polyaniline-carbon nanotube composites. **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, n. 11, p. 2377-2395, 2008.
- 36 RIUL JR., A. **Filmes de Langmuir e Langmuir Blodgget (LB) de polianilinas**. 1998. (Tese - Doutorado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 37 SAHOO, N. G. et al. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 7, p. 837-867, 2010.

- 38 JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications**. Springer, 2008.
- 39 ROUSE, J. H.; LILLEHEI, P. T. Electrostatic assembly of polymer/single walled carbon nanotube multilayer films. **Nano Letters**, v. 3, n. 1, p. 59-62, 2003.
- 40 ZYKWINSKA, A.; RADJI-TALEB, S.; CUENOT, S. Layer-by-Layer Functionalization of Carbon Nanotubes with Synthetic and Natural Polyelectrolytes. **Langmuir**, v. 26, n. 4, p. 2779-2784, 2010.
- 41 WEPASNICK, K. A. et al. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. **Carbon**, v. 49, n. 1, p. 24-36, 2011.
- 42 DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. **Thin Solid Films**, v. 210, n. 1-2, p. 831-835, 1992.
- 43 LVOV, Y.; DECHER, G.; MOHWALD, H. Assembly, structural characterization, and thermal-behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly (allylamine). **Langmuir**, v. 9, n. 2, p. 481-486, Feb 1993.
- 44 ARIGA, K.; HILL, J. P.; JI, Q. M. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 19, p. 2319-2340, 2007.
- 45 HAMMOND, P. T. Form and function in multilayer assembly: New applications at the nanoscale. **Advanced Materials**, v. 16, n. 15, p. 1271-1293, 2004.
- 46 QUINN, J. F. et al. Next generation, sequentially assembled ultrathin films: beyond electrostatics. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 5, p. 707-718, 2007.
- 47 SHI, X. Y. et al. Formation of uniform polyaniline thin shells and hollow capsules using polyelectrolyte-coated microspheres as templates. **Macromolecules**, v. 36, n. 11, p. 4093-4098, 2003.
- 48 HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. **Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar.**: Química Nova. 27: 986-992 p. 2004.
- 49 IIJIMA, S. Helical Microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
- 50 FREIMAN, S. et al. **Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes**. United States of America. Practice Guide 2008.

- 51 IJIMA, S.; AJAYAN, P. M.; ICHIHASHI, T. Growth- model for carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 69, n. 21, p. 3100-3103, 1992.
- 52 TERRONES, M. et al. N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 74, n. 3, p. 355-361, 2002.
- 53 BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. Carbon nanotubes - the route toward applications. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 787-792, 2002.
- 54 RAO, C. N. R. et al. Nanotubes. **Chemphyschem**, v. 2, n. 2, p. 78-105, Feb 2001.
- 55 SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono**: Química Nova. 30: 1695-1703 p. 2007.
- 56 ROMERO, J. G. V. et al. **Síntese de Nanotubos de Carbono de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio.**: Química Nova. 25: 59-61 p. 2002.
- 57 DROOPA JR., R. **Síntese e caracterização de nanotubos e fulerenos nitrogenados gerados por arco elétrico**. 2004. 130 (Doutorado). Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- 58 CHEN, M.; CHEN, C. M.; CHEN, C. F. Growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition using CH₄ and CO₂. **Thin Solid Films**, v. 420, p. 230-234, 2002.
- 59 YAO, Y. G. et al. "Cloning" of Single-Walled Carbon Nanotubes via Open-End Growth Mechanism. **Nano Letters**, v. 9, n. 4, p. 1673-1677, 2009.
- 60 YU, X. C. et al. Cap Formation Engineering: From Opened C-60 to Single-Walled Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 10, n. 9, p. 3343-3349, 2010.
- 61 BLANCHARD, N. P.; HATTON, R. A.; SILVA, S. R. P. Tuning the work function of surface oxidised multi-wall carbon nanotubes via cation exchange. **Chemical Physics Letters**, v. 434, n. 1-3, p. 92-95, 2007.
- 62 DATSYUK, V. et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 6, p. 833-840, 2008.
- 63 HU, C. G. et al. Systematic investigation on the properties of carbon nanotube electrodes with different chemical treatments. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 10, p. 1731-1736, 2004.
- 64 MASHETER, A. T. et al. Voltammetric and X-ray photoelectron spectroscopic fingerprinting of carboxylic acid groups on the surface of carbon nanotubes via derivatisation with arylnitro labels. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 33, p. 3515-3524, 2007.

- 65 WU, T. M.; LIN, Y. W. Doped polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites: Preparation, characterization and properties. **Polymer**, v. 47, n. 10, p. 3576-3582, 2006.
- 66 GRÜNDLER, P. **Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers**. Springer, 2007.
- 67 FAEZ, R. et al. **Polímeros Condutores**: Química Nova da Escola: 13-18 p. 2000.
- 68 CHIANG, C. K. et al. ELECTRICAL-CONDUCTIVITY IN DOPED POLYACETYLENE. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.
- 69 MATTOSO, L. H. C. **Polianilinas: síntese, estruturas e propriedades**: Química Nova. 19: 388- 399 p. 1996.
- 70 EVANS, H. M. **Nanotechnology: Enabled Sensing**. National Nanotechnology Initiative Workshop (NNI). Arlington, Virginia. 2009
- 71 WANG, J. et al. Electrochemically fabricated polyaniline nanoframework electrode junctions that function as resistive sensors. **Nano Letters**, v. 4, n. 9, p. 1693-1697, 2004.
- 72 LIEBERZEIT, P. A.; DICKERT, F. L. Sensor technology and its application in environmental analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, n. 1, p. 237-247, 2007.
- 73 SU, S. et al. High-sensitivity pesticide detection via silicon nanowires-supported acetylcholinesterase-based electrochemical sensors. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 2, 2008.
- 74 IUPAC. **Pure Appl Chem** 1991.
- 75 GALLI, A. et al. **Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos**: Química Nova. 29: 105 - 112 p. 2006.
- 76 S., S.; C., P.; S., M. **Avaliação eletroquímica e degradação fotoquímica do pesticida Malathion**. Revista Liberato. Novo Hamburgo. 9: 7-12 p. 2008.
- 77 ION, A. C. et al. Acetylcholinesterase voltammetric biosensors based on carbon nanostructure-chitosan composite material for organophosphate pesticides. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 30, n. 6, p. 817-821, 2010.
- 78 CHEN, H. D. et al. An electrochemical sensor for pesticide assays based on carbon nanotube-enhanced acetylcholinesterase activity. **Analyst**, v. 133, n. 9, p. 1182-1186, 2008.

- 79 HSIEH, C. T. et al. Synthesis, characterization, and electrochemical capacitance of amino-functionalized carbon nanotube/carbon paper electrodes. **Carbon**, v. 48, n. 15, p. 4219-4229, 2010.
- 80 WU, T. M.; LIN, Y. W.; LIAO, C. S. Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites. **Carbon**, v. 43, n. 4, p. 734-740, 2005.
- 81 DUAN, Y. P. et al. On the correlation between structural characterization properties of doped polyaniline. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 8, p. 1374-1381, 2010.
- 82 CHEUNG, J. H.; STOCKTON, W. B.; RUBNER, M. F. Molecular-level processing of conjugated polymers .3. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via electrostatic interactions. **Macromolecules**, v. 30, n. 9, p. 2712-2716, May 5 1997.
- 83 HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. Sexta edição. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- 84 BARROS, A. **Filmes Nanoestruturados de Polianilina e Argila para aplicação em sensores ambientais**. 2010. (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba.
- 85 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. Quinta edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1994.
- 86 LI, J. J. et al. Synthesis and thermoelectric properties of hydrochloric acid-doped polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 11-12, p. 1153-1158, 2010.
- 87 YANG, J. H. et al. Preparation of highly conductive CNTs/polyaniline composites through plasma pretreating and in-situ polymerization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 4, p. 448-452, 2010.
- 88 STOBINSKI, L. et al. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, n. 1, p. 77-84, 2010.
- 89 YUEN, S. M. et al. Morphology and properties of aminosilane grafted MWCNT/polyimide nanocomposites. **Journal of Nanomaterials**, 2008.
- 90 JIN, S. H. et al. Properties of surface-modified multiwalled carbon nanotube filled poly(ethylene terephthalate) composite films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, n. 2, p. 1163-1168, Jan 15 2008.
- 91 SAINZ, R. et al. Synthesis and properties of optically active polyaniline carbon nanotube composites. **Macromolecules**, v. 39, n. 21, p. 7324-7332, Oct 17 2006.

- 92 CHANG, Q. F. et al. Preparation of gold/polyaniline/multiwall carbon nanotube nanocomposites and application in ammonia gas detection. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 17, p. 5861-5866, 2008.
- 93 BAIBARAC, M. et al. Polyaniline and carbon nanotubes based composites containing whole units and fragments of nanotubes. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 21, p. 4149-4156, Oct 21 2003.
- 94 ZENGIN, H. et al. Carbon nanotube doped polyaniline. **Advanced Materials**, v. 14, n. 20, p. 1480+, Oct 16 2002.
- 95 KONYUSHENKO, E. N. et al. Multi-wall carbon nanotubes coated with polyaniline. **Polymer**, v. 47, n. 16, p. 5715-5723, 2006.
- 96 HUANG, F.; VANHAECKE, E.; CHEN, D. In situ polymerization and characterizations of polyaniline on MWCNT powders and aligned MWCNT films. **Catalysis Today**, v. 150, n. 1-2, p. 71-76, 2010.
- 97 ZHANG, H.; LI, H. X.; CHENG, H. M. Water-soluble multiwalled carbon nanotubes functionalized with sulfonated polyaniline. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 18, p. 9095-9099, 2006.
- 98 FERREIRA, M. et al. Langmuir-Blodgett films from polyaniline/ruthenium complexes as modified electrodes for detection of dopamine. **Thin Solid Films**, v. 446, n. 2, p. 301-306, Jan 15 2004.