

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO  
CAMPUS EXPERIMENTAL DE SOROCABA  
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Michelle Ayres de Campos Pinto

ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS DE  
POLIANILINA E NANOTUBOS DE CARBONO EM SENSORES PARA  
DETECÇÃO DE FENÓIS

SOROCABA

2016

Michelle Ayres de Campos Pinto

ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS DE  
POLIANILINA E NANOTUBOS DE CARBONO EM SENSORES PARA  
DETECÇÃO DE FENÓIS

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista  
Júlio de Mesquita Filho – Curso de Mestrado em Ciência  
e Tecnologia de Materiais, como requisito à obtenção do  
título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais,  
área de concentração Materiais Poliméricos, Híbridos e  
Nano-estruturados.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marystela Ferreira

SOROCABA

2016

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Unesp  
Instituto de Ciência e Tecnologia – Câmpus de Sorocaba

Pinto, Michelle Ayres de Campos.

Estudo da utilização de filmes automontados de polianilina e nanotubos de carbono em sensores para detecção de fenóis / Michelle Ayres de Campos Pinto, 2016.  
91 f.: il.

Orientador: Marystela Ferreira.

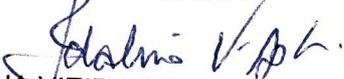
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba), 2016

1. Materiais nanoestruturados. 2. Nanotubos de carbono. 3. Fenóis. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba). II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MICHELLE AYRES DE CAMPOS PINTO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.**

Aos 07 dias do mês de junho do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) UFSCar - Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA - Orientador(a) do(a) Campus Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos, Profa. Dra. IDALINA VIEIRA AOKI do(a) Departamento de Engenharia Química / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MICHELLE AYRES DE CAMPOS PINTO, intitulada **Estudo da utilização de Filmes Automontados de Polianilina e Nanotubos de Carbono em Sensores para Detecção de Fenóis..** Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo 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.

  
Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA

  
Profa. Dra. IDALINA VIEIRA AOKI

  
Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho....

...à minha família, especialmente a minha mãe Maria Elena de Campos Pinto, pelo apoio e incentivo...

... ao meu filho Rodrigo Ayres Ito Bueno, pela paciência e pela parceria...

....ao meu avô Luiz Ayres de Campos (in memorian).

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à Profa. Dra. Marystela Ferreira, por aceitar o desafio de me orientar e, com isso, me dar uma oportunidade de realizar este antigo sonho.

A todos os meus colegas de Laboratório que sempre me apoiaram Juliana Souza, Juliana Graça, Celina, Eduardo, Nathália, à Daiane pelas conversas e conselhos, à Paula pelas vezes em que chorei em seu ombro, à Ane por todo apoio, dicas e ideias, e, especialmente, a Daniela Branco que foi fundamental para que eu chegasse até aqui.

Ao Prof. Fábio M. Yamaji, Prof. Vagner R. Botaro e Profa. Jane M. F. Paiva do Laboratório de Pesquisa Bioenergia e Materiais Lignocelulósicos por me permitir utilizar o FTIR.

Aos meus colegas da Escola Estadual “Prof. Francisco Coccaro” que me incentivaram e motivaram, especialmente, Eduardo Sanches, Elisabete, Elisete, Diogo, Dalva, Cabral e Neusa e Mara.

À minha família, meus pais, Clóvis e Lena, minha tia Rosângela e meu filho amado Rodrigo, por ser meu porto seguro.

Ao meu amigo Celso Ferreira pelo apoio, mesmo que distante, ao Rafael Parra pela ajuda incondicional e ao Fabiano Bueno pela paciência e compreensão.

“Pássaros criados em gaiola, acreditam que voar é uma doença.”

Alejandro Jodorowsky  
(Cineasta, Poeta, Escritor e Psicólogo Chileno)

PINTO, M. A. C. **Estudo da Utilização de Filmes Automontados de Polianilina e Nanotubos de Carbono em Sensores para Detecção de Fenóis**. 91f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP, Campus de Sorocaba, 2016.

## RESUMO

O presente trabalho visa propor o uso de filmes nanoestruturados de PAni/MWCNT-COOH em sensores eletroquímicos aplicados à detecção de compostos fenólicos. A sinergia das propriedades condutoras dos nanotubos de carbono, CNT, com as propriedades mecânicas, como a moldabilidade, e comportamento eletroquímico bem conhecido do polímero condutor polianilina, PAni, foram os fatores determinantes para a proposta. Os filmes nanoestruturados foram construídos através da técnica Layer by Layer (LbL) variando-se o número de bicamadas do filme (1, 3, 5, 7 e 10 bicamadas) para avaliar a influência de sua arquitetura no funcionamento do sensor. Para avaliar as propriedades do compósito foram utilizados dois filmes, PAni/PVS (polivinilsulfato de sódio) e PEI/MWCNT-COOH (polietilenoimina / nanotubos de parede múltipla funcionalizados), com ambos os materiais isolados para comparação dos resultados obtidos. A análise por Voltametria Anódica de Redissolução por Onda Quadrada (SWASV) demonstrou que os filmes de PAni/MWCNT-COOH com 1, 3 e 5 bicamadas, assim como o filme de PAni/PVS não detectaram o analito 2-clorofenol. Por outro lado, o filme de PAni/MWCNT-COOH com 7 e 10 bicamadas e o filme de PEI/MWCNT-COOH detectaram a presença do analito, porém o limite de quantificação inferior do filme de 7 bicamadas foi superior a 1 ppm ( $7,78 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) sendo ineficaz para aplicação ambiental. O filme que apresentou os melhores resultados para detecção dos analitos foi o filme PAni/MWCNT-COOH com 10 bicamadas. Os valores obtidos para o analito 2-clorofenol foram limites de quantificação de  $4,7 - 15,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ , limite de detecção de  $1,35 \mu\text{mol L}^{-1}$  e sensibilidade de  $3,35 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$ . Para o analito 3-clorofenol foram obtidos limites de quantificação de  $2,8 - 9,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ , limite de detecção de  $1,1 \mu\text{mol L}^{-1}$  e sensibilidade de  $2,3 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$ . Para o fenol, os seguintes valores foram obtidos: limites de quantificação de  $3,7 - 11,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ , limite de detecção de  $2,3 \mu\text{mol L}^{-1}$  e sensibilidade de  $1,4 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$ .

PINTO, M. A. C. **Estudo da Utilização de Filmes Automontados de Polianilina e Nanotubos de Carbono em Sensores para Detecção de Fenóis**. 91f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP, Campus de Sorocaba, 2016.

#### ABSTRACT

This work proposes the use of PANi/MWCNT-COOH nanostructured films as electrochemical sensors applied to the detection of phenolic compounds. The synergy of carbon nanotubes, CNT, conductive properties with the mechanical properties, such as moldability, and well known electrochemical behavior of conducting polymer polyaniline, Pani, were the determining factors for this proposal. The nanostructured films were built using layer by layer (LbL) technique, changing the number of film bilayers (1, 3, 5, 7 and 10 bilayers) to evaluate the architectures influence on sensor performance. To compare the properties of the composite, two films were used, PANi/PVS (sodium poly(vinyl) sulfato) and PEI/MWCNT-COOH (polyethyleneimine / multi wall carbon nanotubes functionalized), with each isolated material for comparing the obtained results. Square-wave anodic stripping voltammetry (SWASV) analysis showed that the PANi/MWCNT-COOH films with 1, 3 and 5 bilayers, as well as the PANi/PVS film, did not detect the analyte 2-chlorophenol. On the other hand, the PANi/MWCNT-COOH film with 7 and 10 bilayers, and the PEI / MWCNT-COOH film detected the analyte, but the 7 bilayer film quantification limit was higher than 1 ppm ( $7.78 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) being ineffective for environmental applications. The best results for analyte detection were presented by the PANi/MWCNT-COOH film. The values obtained for the 2-chlorophenol analyte were in the range from 4.7 to  $15.9 \mu\text{mol L}^{-1}$ , the detection limit was  $1.35 \mu\text{mol L}^{-1}$  and the sensibility was  $3.35 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$ . For the 3-chlorophenol analyte the range was 2.8 to  $9.3 \mu\text{mol L}^{-1}$ , the detection limit was  $1.1 \mu\text{mol L}^{-1}$  and the sensibility was  $2.3 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$ . For phenol, the following values were obtained: range of 3.7 –  $11.2 \mu\text{mol L}^{-1}$ , detection limit of  $2.3 \mu\text{mol L}^{-1}$  and sensibility of  $1.4 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$ .

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Sequência de montagem LbL: (a) O béquer 1 contém o poliânion, o béquer 3 contém o policação e os béqueres 2 e 4 contêm soluções de lavagem; (b) O resultado da montagem da bicamada sobre o substrato.....	19
<b>Figura 2:</b> Representação Geral da Estrutura da Polianilina: (a) PANi leucoesmeraldina, (b) PANi pernigralina e (c) PANi esmeraldina.....	20
<b>Figura 3:</b> Representação da Estrutura da Polianilina Protonada.....	21
<b>Figura 4:</b> Estruturas moleculares: (a) diamante, (b) grafite e (c) grafeno.....	22
<b>Figura 5:</b> Indicação do Vetor Chiral C, com os versores $\hat{a}_1$ e $\hat{a}_2$ , e o vetor chiral C indicado.....	23
<b>Figura 6:</b> Representação de SWCNT (a) <i>armchair</i> , (b) zigzag e (c) chiral.....	23
<b>Figura 7:</b> Tipos de Vibrações Moleculares: (a) estiramento simétrico, (b) estiramento assimétrico, (c) balanço ou <i>rocking</i> , (d) tesoura ou <i>scissoring</i> , (e) sacudida ou <i>wagging</i> e (f) torção ou <i>twisting</i> .....	27
<b>Figura 8:</b> Representação da aplicação do potencial na Voltametria de Onda Quadrada.....	28
<b>Figura 9:</b> Estruturas químicas (a) PEI e (b) PVS.....	33
<b>Figura 10:</b> Reação química de oxidação da anilina com persulfato de amônio produzindo PANi-ES, onde A representa o ânion cloreto.....	34
<b>Figura 11:</b> Fluxograma do preparo da PANi-EB.....	36
<b>Figura 12:</b> Fluxograma do preparo da Solução de PANi-ES para LbL.....	37
<b>Figura 13:</b> Fluxograma da funcionalização do MWCNT.....	39
<b>Figura 14:</b> Sequencia de montagem dos filmes (a) “colchão” e (b) PEI/MWCNT-COOH.....	42
<b>Figura 15:</b> Sequencia de montagem dos filmes (a) PANi/PVS e (b) PANi/MWCNT-COOH.....	44
<b>Figura 16:</b> Representação esquemática da célula eletroquímica.....	48
<b>Figura 17:</b> Espectro de absorção da Solução de PANi em pH 3,0 (Diluição 1:12).....	51
<b>Figura 18:</b> Espectro de absorção da dispersão de MWCNT-COOH em pH 3,0 (Diluição 1:2).....	53
<b>Figura 19:</b> Espectros de absorção do filme de PEI/MWCNT-COOH (Teste 1).....	54
<b>Figura 20:</b> Espectros de absorção do filme de PEI/MWCNT-COOH (Teste 2).....	54

<b>Figura 21:</b> Espectros de absorção do filme de PEI/MWCNT-COOH (Teste 3).....	55
<b>Figura 22:</b> Gráfico Comparativo do Crescimento do filme de PEI/MWCNT-COOH.....	56
<b>Figura 23:</b> Espectros de absorção do filme de PAni/MWCNT-COOH.....	57
<b>Figura 24:</b> Espectros de absorção das soluções estoque de 2-clorofenol (Diluição 1:20).....	58
<b>Figura 25:</b> Espectro de FTIR do pó MWCNT-COOH em pastilha de KBr.....	59
<b>Figura 26:</b> Espectro de FTIR das soluções de estoque.....	61
<b>Figura 27:</b> Voltamogramas do filme de PEI/MWCNT-COOH, com <i>baseline</i> corrigido, para o analito 2-clorofenol.....	63
<b>Figura 28:</b> Curva Analítica do filme de PEI/MWCNT-COOH para o analito 2-clorofenol.....	64
<b>Figura 29:</b> Voltamogramas do filme de PAni/MWCNT-COOH durante as primeiras leituras até a sua estabilização. No detalhe, o momento em que a corrente começa a aumentar em 600 ppb.....	67
<b>Figura 30:</b> Voltamogramas do filme de PAni/MWCNT-COOH – 10 bicamadas, com <i>baseline</i> corrigido, para o analito 2-clorofenol.....	68
<b>Figura 31:</b> Curva Analítica do filme de PAni/MWCNT-COOH para o analito 2-clorofenol.....	68
<b>Figura 32:</b> Voltamogramas do filme de PAni/MWCNT-COOH invertido – 10 bicamadas, com <i>baseline</i> corrigido, para o analito 2-clorofenol.....	69
<b>Figura 33:</b> Curva Analítica do filme de PAni/MWCNT-COOH invertido – 10 bicamadas para o analito 2-clorofenol.....	70
<b>Figura 34:</b> Voltamograma do Filme PAni/MWCNT-COOH para o analito 2-clorofenol, sem correção de <i>baseline</i> .....	72
<b>Figura 35:</b> Curva Analítica do filme de PEI/MWCNT-COOH para o analito 3-clorofenol.....	73
<b>Figura 36:</b> Curva Analítica do filme de PAni/MWCNT-COOH – 10 bicamadas para o analito 3-clorofenol.....	74
<b>Figura 37:</b> Curva Analítica do filme de PAni/MWCNT-COOH invertido – 10 bicamadas para o analito 3-clorofenol.....	75
<b>Figura 38:</b> Curva Analítica do filme de PEI/MWCNT-COOH para o analito fenol.....	77

- Figura 39:** Curva Analítica do filme de PAni/MWCNT-COOH – 10 bicamadas para o analito fenol.....78
- Figura 40:** ITO não modificado (a) Voltamogramas Cíclicos com velocidades de varredura variando entre 25 e 250 V s<sup>-1</sup> (b) Densidade de corrente de pico anódico e catódico.....80
- Figura 41:** ITO modificado com filme de PEI/MWCNT-COOH (a) Voltamogramas Cíclicos com velocidades de varredura variando entre 25 e 250 V s<sup>-1</sup> (b) Densidade de corrente de pico anódico e catódico.....81
- Figura 42:** ITO modificado com filme de PAni/MWCNT-COOH (a) Voltamogramas Cíclicos com velocidades de varredura variando entre 25 e 250 V s<sup>-1</sup> (b) Densidade de corrente de pico anódico e catódico.....81
- Figura 43:** ITO modificado com filme de PAni/MWCNT-COOH invertida (a) Voltamogramas Cíclicos com velocidades de varredura variando entre 25 e 250 V s<sup>-1</sup> (b) Densidade de corrente de pico anódico e catódico.....81

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Comparação da Toxicidade de Compostos Fenólicos.....	16
<b>Tabela 2:</b> Resumo do procedimento para montagem dos filmes.....	45
<b>Tabela 3:</b> Bandas do Espectro de FTIR do MWCNT funcionalizado.....	59
<b>Tabela 4:</b> Bandas do Espectro de FTIR das soluções de estoque.....	60
<b>Tabela 5:</b> Concentrações de 2-clorofenol utilizadas nas análises por SWASV dos filmes de PEI/MWCNT-COOH e PAni/PVS.....	62
<b>Tabela 6:</b> Concentrações de 2-clorofenol utilizadas nas análises por SWASV dos filmes de PAni/MWCNT-COOH – 7 e 10 bicamadas.....	66
<b>Tabela 7:</b> Resultados obtidos para a análise de detecção do 2-clorofenol.....	71
<b>Tabela 8:</b> Resultados obtidos para a análise de detecção do 2-clorofenol e 3-clorofenol.....	75
<b>Tabela 9:</b> Limites de quantificação e de Detecção do 2-clorofenol e 3-clorofenol.....	76
<b>Tabela 10:</b> Resultados obtidos para análise de detecção do 2-clorofenol, 3-clorofenol e fenol.....	79
<b>Tabela 11:</b> Limites de quantificação e de Detecção do 2-clorofenol e 3-clorofenol e Fenol.....	79
<b>Tabela 12:</b> Áreas Eletroativas.....	82
<b>Tabela 13:</b> Comparação com os resultados da literatura.....	83

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CD** *β-cyclodextrin* (β-ciclodextrina)
- CNT** *Carbon Nanotubes* (Nanotubos de Carbono)
- CPE** *Carbon Paste Electrode* (Eletrodo de Pasta de Carbono)
- CVD** *Chemical Vapour Deposition* (deposição química em fase vapor)
- ECS** Eletrodo de Calomelano Saturado
- EPA** *Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental)
- DMAc** n,n-dimetilacetamida
- FTIR** *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)
- GPNS** Grupo de Pesquisa em Nanociência e Nanotecnologia Aplicada em Sensoriamento
- GRs** *Functionalized Graphene* (Grafeno Funcionalizado)
- HRP** *Horseradish Peroxidase* (Peroxidase de Raíz Forte)
- ICP** *Intrinsically Conducting Polymers* (Polímeros Intrinsecamente Condutivos)
- IL** *Ionic Liquid* (Líquido Iônico)
- ITO** Óxido de Estanho Dopado com Índio
- LB** *Langmuir-Blodgett*
- LbL** *Layer by Layer* (Camada por Camada)
- LDH** *Layered Double Hydroxide* (Dupla Camada de Hidróxido)
- MEV** Microscopia Eletrônica de Varredura
- MIP** *Molecularly Imprinted Polymer* (Polímero de Impressão Molecular)
- MWCNT** *Multi Wall Carbon Nanotubes* (Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla)
- MWCNT-COOH** *Multi Wall Carbon Nanotubes Functionalized* (Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla Funcionalizados)
- N-GE** *Nitrogen-Doped Graphene* (Grafeno Dopado com Nitrogênio)
- NGNRs** *Nitrogen-doped Graphene Nanoribbons*
- NNI** *National Nanotechnology Initiative* (Iniciativa Nacional de Nanotecnologia)
- P.A.** Padrão Analítico
- PAni** Polianilina
- PAni-EB** Polianilina - Base esmeraldina
- PAni-ES** Polianilina - Sal esmeraldina
- PCZ** Policarbazol
- PEI** *Polyethyleneimine* (Polietilenoimina)

**pH** Potencial Hidrogeniônico

**ppb** partes por bilhão

**PPGCM** Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais

**ppm** partes por milhão

**PPy** *Poly(pyrrole)* (Polipirrol)

**PSi** *Porous Silicone* (Silicone Poroso)

**PTh** *Polythiophene* (Politiofeno)

**PVS** *Sodium Poly(vinyl) Sulfate* (Polivinilsulfato de Sódio)

**US** *United States* (Estados Unidos)

**UV** Ultra Violeta

**UV-Vis** Ultra Violeta – Visível

**VC** Voltametria Cíclica

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

**SWCNT** *Single Wall Carbon Nanotube* (Nanotubo de Carbono de Parede Simples)

**SWV** *Square wave voltammetry* (Voltametria de Onda Quadrada)

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>1.1. Fenóis no Meio Ambiente.....</b>	<b>15</b>
<b>1.2.Sensores Eletroquímicos.....</b>	<b>17</b>
<b>1.3.Polianilina (PAni).....</b>	<b>19</b>
<b>1.4.Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (MWCNT).....</b>	<b>22</b>
<b>1.5.Técnicas Analíticas.....</b>	<b>24</b>
<b>1.6.Nanocompósitos e Sensoriamento.....</b>	<b>30</b>
<b>1.7. Objetivo e Justificativa do Trabalho.....</b>	<b>32</b>
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>33</b>
<b>2.1.Preparo das Soluções.....</b>	<b>33</b>
<b>2.2.Preparação do Substrato.....</b>	<b>39</b>
<b>2.3. Montagem do Filme.....</b>	<b>41</b>
<b>2.4.Análises.....</b>	<b>46</b>
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>50</b>
<b>3.1. Espectroscopia UV-Visível .....</b>	<b>50</b>
<b>3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>58</b>
<b>3.3. Voltametria Anódica de Redissolução por Onda Quadrada (SWASV).....</b>	<b>61</b>
<b>4. CONCLUSÕES.....</b>	<b>84</b>
<b>5. SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....</b>	<b>86</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>87</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Fenóis no Meio Ambiente

O fenol é uma função orgânica caracterizada por uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel aromático, sendo, também, o nome usual do fenol mais simples, o hidroxibenzeno, composto por um único grupo hidroxila ligado a um anel benzênico. Sua utilização teve início na década de 1870 como bactericida e fungicida na prevenção de infecções pós-operatórias, que eram, na época, a maior causa de morte de pacientes nos hospitais, tornando-o o primeiro antisséptico comercial<sup>1</sup>. Atualmente, os fenóis são utilizados na produção de resinas, plásticos, medicamentos, herbicidas e desinfetantes<sup>2</sup>.

Devido à ampliação de seu uso, verifica-se um aumento nas possibilidades de contaminação ambiental, que pode ocorrer pela ventilação de tanques de armazenagem, durante o transporte (carregamento/ descarregamento de caminhões) ou pela combustão de madeira ou carvão (no Brasil aproximadamente 64 kg de fenol por ano - valor estimado - são lançados na atmosfera por termoelétricas movidas a carvão)<sup>2</sup>. Com as chuvas, estes contaminantes atmosféricos podem ser arrastados para os lençóis freáticos, contaminando a água. Além disso, devido ao seu uso como desinfetante, compostos fenólicos podem ser despejados em efluentes industriais, domésticos e hospitalares, sendo o limite aceitável de até 1,0 mg L<sup>-1</sup> em águas doces<sup>1</sup>. Mesmo vazamentos que contaminem o solo podem ser carregados pela água da chuva percolada e contaminar corpos d'água. Dentre os fatores que colaboraram para o aumento da contaminação da água estão o crescimento populacional, a urbanização, o aumento da produção agrícola e o desenvolvimento industrial<sup>3</sup>.

A dose letal estimada para seres humanos adultos é de 70 mg kg<sup>-1</sup> de massa corporal<sup>2</sup>, como mostrado na Tabela 1, motivo que faz com que estes compostos sejam considerados poluentes altamente tóxicos aos organismos vivos e estejam incluídos em listas de poluentes prioritários em vários países, como na lista da Agência de Proteção Ambiental Americana (*US Environmental Protection Agency – EPA*)<sup>3,4</sup>. O envenenamento por fenol pode se dar através do contato com a pele ou mucosas, ingestão ou inalação<sup>3,5</sup>. Compostos fenólicos causam lesões ao sistema nervoso central<sup>3,5</sup>, além do fígado, rins, miocárdio e sangue<sup>3</sup>.

Os clorofenóis são derivados do fenol que apresentam um ou mais átomos de cloro ligados ao anel aromático. Esses compostos, utilizados como agentes desinfetantes e como matéria prima da indústria farmacêutica, se destacam entre os poluentes orgânicos mais comuns, podendo ser encontrados em efluentes advindos de indústrias farmacêuticas, de corantes e de papel e celulose. Esses derivados fenólicos são compostos cancerígenos e nos seres humanos podem causar danos genéticos e comprometer os sistemas respiratório e digestivo, olhos, pele, cérebro, rins, coração e fígado. A posição do átomo de cloro no anel influencia a sua toxicidade, sendo que o 3-clorofenol (meta-clorofenol) é mais tóxico que seu isômero 2-clorofenol (orto-clorofenol). A dose diária segura do composto 2-clorofenol (orto-clorofenol) é de  $5 \mu\text{g kg}^{-1}$  de massa corporal para seres humanos, como apresentado na Tabela 1<sup>4</sup>.

Devido à periculosidade, a detecção de fenóis e seus derivados em água, mesmo em concentrações muito baixas, é necessária para a manutenção da saúde da população. Os métodos tradicionalmente utilizados para a detecção de fenol são: cromatografia (líquida ou gasosa)<sup>3,5</sup>, espectrofotometria<sup>3,5</sup>, eletroforese capilar<sup>3</sup> e espectrometria de massa<sup>5</sup>, porém estes métodos normalmente requerem um complexo pré-tratamento das amostras e longos tempos de análise. Além do mais, a instrumentação necessária é razoavelmente cara, o que impossibilita sua utilização para uma detecção rápida em campo<sup>3,5</sup>. Visando superar esses aspectos, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos de baixo custo, fácil utilização e que apresentem uma boa precisão na detecção de baixas concentrações. Dentre estes, encontram-se na literatura os biossensores<sup>5</sup> e os sensores eletroquímicos<sup>3</sup>. Neste trabalho abordaremos os sensores eletroquímicos, descritos em detalhe na seção seguinte.

**Tabela 1:** Comparação da Toxicidade de Compostos Fenólicos<sup>2,4</sup>

Composto	Toxicidade
Fenol	Dose letal: $70 \text{ mg kg}^{-1}$ de massa corporal
2-clorofenol	Dose diária segura: $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ de massa corporal
3-clorofenol	> 2-clorofenol

## 1.2.Sensores Eletroquímicos

Sensor é um dispositivo que responde a estímulos físicos e transmite um impulso (mensurável ou operante) correspondente<sup>6</sup>. Um sensor é composto por duas partes funcionais, um receptor, interface seletiva ao analito, e um transdutor, que converte o sinal obtido em sinal eletrônico, que pode ser posteriormente processado<sup>7</sup>. Os sensores eletroquímicos, em particular, utilizam um eletrodo como elemento transdutor, que é recoberto por um material ativo, seletivo e sensível ao analito (receptor). O analito, ao entrar em contato com o material ativo sofre uma reação redox e gera um sinal elétrico que pode ser medido<sup>7</sup>.

As vantagens do uso de sensores eletroquímicos são boa sensibilidade, relativo baixo custo, facilidade de automação, possibilidade de miniaturização e de realização medições *in situ*<sup>8,9</sup>. Pontos desfavoráveis da técnica é a impossibilidade de analisar alguns compostos por oxirredução e o fato do analito ser inutilizado após a análise<sup>8</sup>.

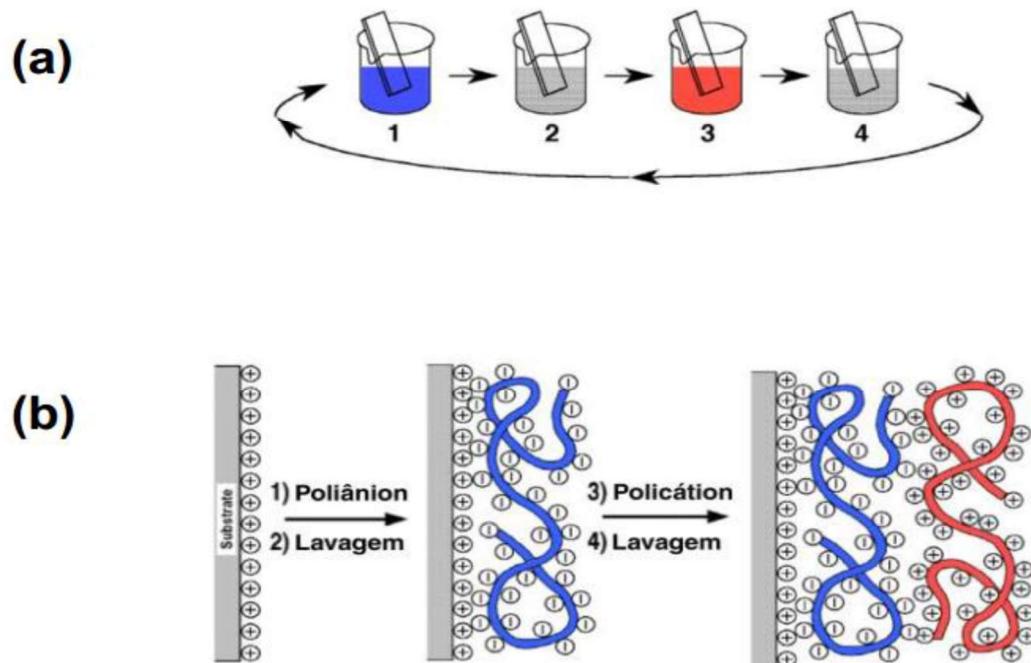
Os sensores eletroquímicos são utilizados desde a década de 1950, porém novas tecnologias vêm sendo empregadas em sua fabricação como, por exemplo, a nanotecnologia<sup>7</sup>. Para a Iniciativa Nacional de Nanotecnologia do governo federal dos Estados Unidos (NNI – *The National Nanotechnology Initiative*), nanotecnologia pode ser definida como “utilização de propriedades dos materiais em nanoescala, a qual difere da escala dos átomos, das moléculas e da matéria a granel, para a criação de melhores materiais, dispositivos e sistemas que exploram essas propriedades”. Lembrando que 1 nm equivale a  $10^{-9}$  m e que a unidade de medida do raio atômico é o angstrom (Å), que equivale a  $10^{-10}$  m. No caso deste trabalho, podemos dizer que os materiais nanoestruturados equivalem a estrutura molecular, para moléculas orgânicas com grande número de átomos<sup>10</sup>.

Para a produção do material nanoestruturado e aplicação nos sensores do presente trabalho foi utilizada a técnica de automontagem por adsorção física (LbL, do inglês “*Layer by Layer*”). Esta técnica foi proposta por G. Decher<sup>11</sup> na década de 1990 como uma alternativa à técnica de Langmuir-Blodgett (LB), na qual as monocamadas são formadas sobre a superfície da água, antes de serem transferidas para o substrato, que utiliza um equipamento especial o que encarece o processo de formação do filme nanoestruturado. Sendo assim, a técnica LbL seria mais abrangente e permitiria a formação de novos filmes nanoestruturados

sem limitações relacionadas ao tamanho e condições da superfície para os substratos utilizados, sem o uso de equipamentos especiais e com baixo custo, expandindo o seu campo de aplicação<sup>12</sup>. A montagem dos filmes LbL é simples e de baixo custo pois não requer equipamentos especiais<sup>11,12</sup>.

A formação de filmes em forma de multicamadas misturando dois componentes com propriedades diferentes permite a obtenção de um compósito que possua uma combinação desejável das propriedades dos componentes utilizados. Como exemplo, pode-se citar a melhora da resistência das moléculas orgânicas ao calor ou à oxidação<sup>12</sup>, ou a melhoria da ductibilidade mecânica de um filme composto por nanotubos de carbono e polímero<sup>13</sup>.

Conforme o esquema ilustrado na Figura 1, o substrato positivamente carregado é mergulhado em um recipiente contendo o poliânion. Este será atraído eletrostaticamente pelo o substrato e será adsorvido em sua superfície. Em seguida, o substrato será colocado em um recipiente para lavagem do excesso de poliânion, para que não ocorra contaminação nas etapas seguintes. O substrato é, então, mergulhado em outro recipiente contendo o polication que, novamente, será atraído eletrostaticamente pelas cargas negativas do poliânion e ficará adsorvido na superfície do substrato. Mais uma vez, é realizado o processo de lavagem, tendo-se formado a primeira bicamada do filme. Para a criação de mais bicamadas, deve-se apenas repetir o procedimento quantas vezes forem desejadas<sup>10,11,12,14</sup>. Para criar arquiteturas mais complexas, basta adicionar mais polieletrólitos e montar uma sequência diferente de deposição. O uso de polieletrólitos, nome dado aos polímeros que possuem grupos ionizados ao longo da cadeia, possibilita o melhor assentamento das camadas, uma vez que pequenas imperfeições do substrato não irão influenciar o filme, pois o polieletrólito funcionará como uma ponte sobre elas<sup>11</sup>. Diversos materiais podem ser utilizados como substrato, por exemplo: o vidro, quartzo, silício, ITO, e cada um destes substratos possuem características diferentes com relação à rugosidade e à interação com os polieletrólitos, porém, após algumas camadas, esta influência deixa de ser sentida<sup>12</sup>.



**Figura 1:** Sequência de montagem LbL: (a) O recipiente 1 contém o poliânion, o 3, contém o policátion e os recipientes 2 e 4 contêm soluções de lavagem; (b) O resultado da montagem da bicamada sobre o substrato<sup>15</sup>.

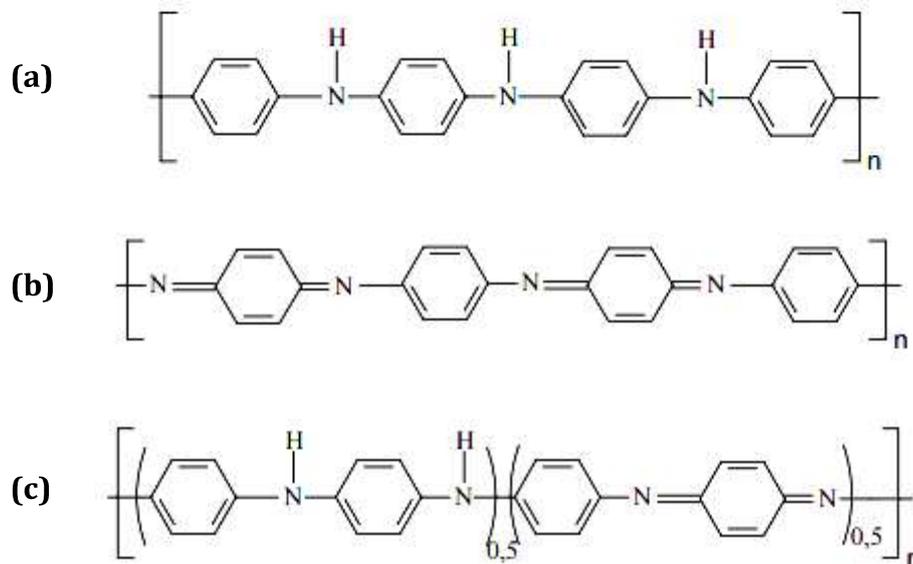
Neste trabalho a construção dos sensores eletroquímicos será feita utilizando a técnica de automontagem e a combinação de um polímero condutor PANi e nanotubos de carbono.

### 1.3. Polianilina (PANi)

A descoberta dos polímeros condutores rendeu o Prêmio Nobel de Química do ano 2000 a Heeger, MacDiarmid e Shirakawa<sup>16</sup>. Denominados ICP (*Intrinsically Conducting Polymers*), esses materiais possuem aplicações em diversas áreas do conhecimento, por combinar propriedades mecânicas e de processabilidades dos polímeros com um comportamento elétrico, óptico e magnético, tipicamente encontrado em metais e semicondutores inorgânicos<sup>17,18</sup>. A PANi é um dos polímeros condutores mais importantes e populares, o que se deve à algumas propriedades, entre as quais, boa estabilidade química, disponibilidade de matéria-prima e facilidade de síntese<sup>16,18,19,20</sup>.

A PANi pode ser encontrada em diferentes estados de oxidação, de acordo com a porcentagem de formas oxidadas (grupo imina) e reduzidas (grupo amina) encontradas no polímero, porém serão citados apenas 3: leucoesmeraldina (100% reduzida), esmeraldina (50% oxidada, 50% reduzida) e pernigranilina (100% oxidada). A forma mais interessante é a esmeraldina, pois é o estado que apresenta a maior condutividade após a dopagem ( $\sigma = 10^3 (\Omega \text{ m})^{-1}$ )<sup>17</sup>.

Conforme observado na Figura 2(a), a PANi leucoesmeraldina possui apenas a forma reduzida, ou seja, a forma onde os nitrogênios estão ligados ao hidrogênio (grupo amina), e a PANi pernigranilina possui apenas a forma oxidada, ou seja, a forma na qual os nitrogênios possuem ligações duplas com o carbono (grupo imina) e não estão ligados ao hidrogênio (Figura 2(b)). No caso da PANi esmeraldina (Figura 2(c)), os índices iguais a 0,5 (cinco décimos) indicam que 50% dos nitrogênios estão na forma reduzida (grupo amina) e, os outros 50% estão na forma oxidada (grupo imina)<sup>17</sup>.

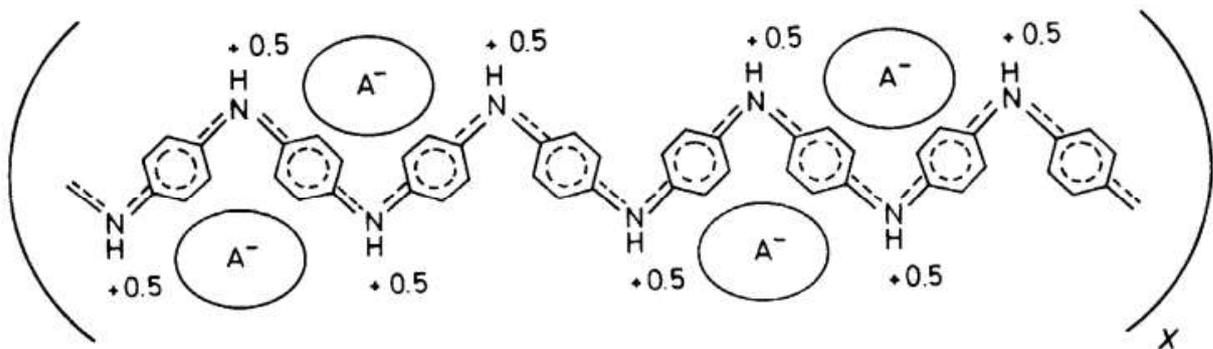


**Figura 2:** Representação Geral da Estrutura da Polianilina: (a) PANi leucoesmeraldina, (b) PANi pernigranilina e (c) PANi esmeraldina<sup>21</sup>.

Além disso, a dopagem da PANi pode ser feita por protonação, ou seja sem modificação do número de elétrons (oxidação/redução) da cadeia. A protonação ocorre quando a PANi é colocada em contato com meio ácido, onde o próton liberado pela ionização aquosa do ácido é adicionado ao nitrogênio da cadeia, protonando cerca de 42% dos átomos deste elemento, independentemente de se apresentarem na forma oxidada ou reduzida. O fato

de a carga estar presente no átomo de nitrogênio, ao invés do átomo de carbono é um diferencial deste polímero condutor e pode ser a causa da alta estabilidade química do material<sup>17,19</sup>.

A adição dos prótons aos átomos de nitrogênio causa uma redução parcial das ligações  $\pi$  entre o nitrogênio e o carbono dos grupos imina, ocasionando reações de oxi-redução internas a cadeia. Como estas ligações estão presentes em 50% dos nitrogênios da cadeia, e distribuídas por toda ela, ocorre a deslocalização da carga positiva devido à conjugação da cadeia. Desta forma, toda a cadeia se torna idêntica, considerando-se todos os átomos de nitrogênio e todos os anéis benzênicos, ou seja, cada átomo de nitrogênio possui carga +0,5 e faz ligação dupla parcial com o átomo de carbono do anel benzênico, como mostrado na Figura 3. Esta situação permite que a PANi no seu estado protonado possa apresentar condutividade metálica, dependendo, fortemente, do pH do meio. Assim, pode ser encontrada de duas formas: Base esmeraldina, PANi-EB, forma desprotonada e não condutora ou Sal esmeraldina, PANi-ES, forma protonada e condutora<sup>19</sup>.

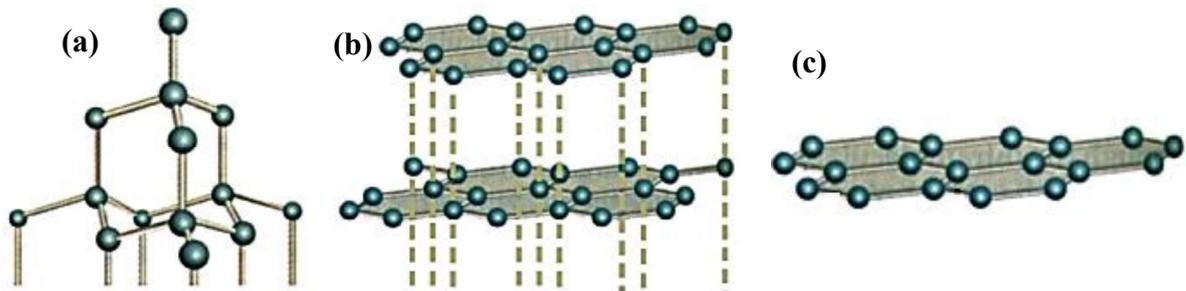


**Figura 3:** Representação da Estrutura da Polianilina Protonada<sup>19</sup>.

Existem dois processos de síntese da PANi, a síntese eletroquímica e a síntese química. O processo de obtenção da PANi utilizado neste trabalho foi a síntese química, que possui a vantagem de gerar um polímero de massa molar alta e pureza elevada, obtido diretamente no estado dopado e em grandes quantidades<sup>17</sup>. A síntese eletroquímica fornece um filme formado sobre um substrato o que impossibilitaria a utilização do método LbL para a obtenção do nanocompósito<sup>17,19</sup>.

#### 1.4. Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (MWCNT)

O carbono possui 6 (seis) elétrons, sendo 4 (quatro) deles em sua camada de valência. Estes elétrons, no grafite, são organizados em orbitais híbridos do tipo  $sp^2$ , diferente do diamante que tem seus elétrons organizados em orbitais híbridos do tipo  $sp^3$ . Neste último, os 4 (quatro) elétrons são distribuídos nos orbitais e realizam ligações do tipo  $\sigma$ , formando uma estrutura tetraédrica. No grafite, apenas 3 (três) elétrons estão disponíveis para ligações do tipo  $\sigma$ , formando uma estrutura hexagonal plana. O quarto elétron de valência realiza uma ligação do tipo  $\pi$  na direção normal ao plano das demais ligações. O grafeno é formado por uma folha de grafite e, portanto, possui a mesma estrutura descrita para o grafite. As estruturas são representadas na Figura 4<sup>23</sup>.

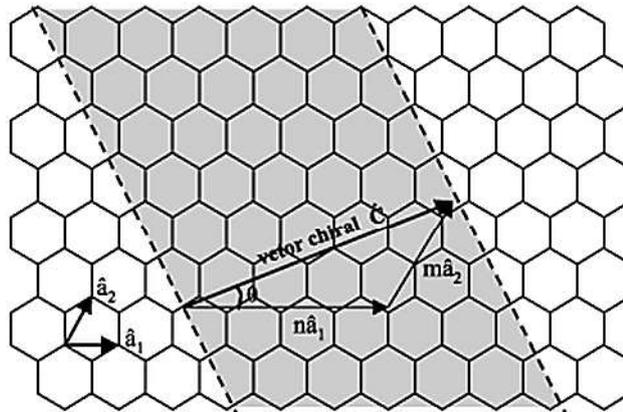


**Figura 4:** Estruturas moleculares: (a) diamante, (b) grafite e (c) grafeno<sup>24</sup>.

As ligações  $sp^3$  da estrutura do tipo diamante requerem uma energia de 360 kcal/mol para serem rompidas e tem 0,15 nm de comprimento, enquanto as ligações  $sp^2$  do grafeno no plano dos hexágonos requerem uma energia de 420 kcal/mol e tem 0,14 nm de comprimento. Analisando estas informações, pode-se perceber que o grafeno possui uma estrutura mais resistente que o diamante<sup>23</sup>.

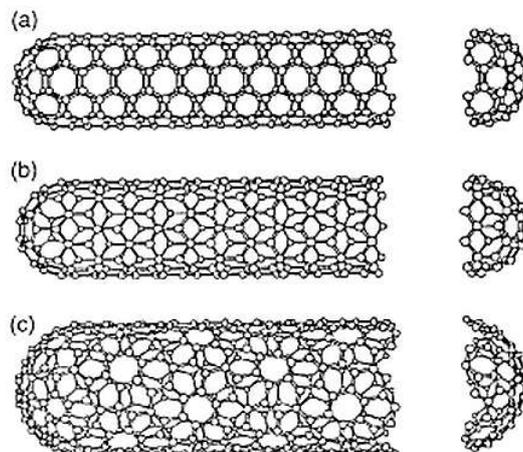
A partir de folhas de grafeno enroladas obtêm-se cascas cilíndricas com diâmetro da ordem de nanômetros, às quais se dá o nome de nanotubos<sup>16,22</sup>. Os nanotubos de carbono foram descobertos por Iijima em 1991<sup>14,16,25</sup>. Apresentam-se na forma de nanotubo de carbono de parede simples (*Single Wall Carbon Nanotube*, SWCNT) ou nanotubo de carbono de parede múltipla (*Multi Wall Carbon Nanotube*, MWCNT). O que diferencia as duas formas é o número de folhas de grafeno formando cilindros concêntricos; na primeira utiliza-se apenas uma folha, enquanto na segunda utilizam-se várias<sup>16,22</sup>.

A folha de grafeno é enrolada de maneira que coincidam dois sítios cristalográficos equivalentes de sua estrutura, na direção definida pelo vetor chiral  $C$ . Este vetor é caracterizado por dois números inteiros  $(n, m)$ , multiplicados, respectivamente, pelos versores  $\hat{a}_1$  e  $\hat{a}_2$ , que indicam as direções da rede hexagonal, resultando em  $C = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$ . Outro parâmetro definido é o ângulo chiral  $\theta$ , ou seja, o ângulo entre a direção do vetor chiral  $C$  e do versor  $\hat{a}_1$ , como indicado na Figura 5<sup>23,26</sup>.



**Figura 5:** Indicação do Vetor Chiral  $C$ , com os versores  $\hat{a}_1$  e  $\hat{a}_2$ , e o vetor chiral  $C$  indicado<sup>26</sup>.

Se o valor de  $m$  for igual à zero, ou seja, o vetor  $C$  for definido por  $(n,0)$ , o nanotubo obtido é chamado de zig zag e possui ângulo chiral igual a  $0^\circ$ . Se o valor de  $n$  for igual ao valor de  $m$ , ou seja, o vetor chiral  $C$  for definido por  $(m, m)$ , o nanotubo obtido é chamado de *armchair* e possui ângulo chiral igual a  $30^\circ$ . Para outros valores de  $(n, m)$  o nanotubo obtido é chamado de chiral e possui ângulo  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ , conforme ilustrado na Figura 6<sup>23,26</sup>.



**Figura 6:** Representação de SWCNT (a) *armchair*, (b) zigzag e (c) chiral<sup>26</sup>.

A síntese destas estruturas pode ser feita por descarga em arco, ablação a laser, monóxido de carbono sob alta pressão e deposição química em fase vapor (*Chemical Vapour Deposition, CVD*)<sup>25</sup>. Os métodos que utilizam alta temperatura, descarga em arco e ablação a laser, produzem nanotubos que apresentam menor número de defeitos estruturais, sendo que a técnica de descarga em arco possibilita produção em grande quantidade. Entretanto, para o uso em nanoeletrônica é requerido o crescimento controlado sobre substratos padrão em taxas razoáveis, o que é conseguido através da técnica CVD<sup>28</sup>.

Entre as propriedades desejáveis dos MWCNTs estão a condutividade elétrica e térmica, propriedades ópticas não lineares e resistência mecânica<sup>18,25</sup>. Do ponto de vista da condutividade elétrica, os nanotubos *armchair* são condutores, enquanto os nanotubos zigzag e chiral podem ter comportamento condutor quando a diferença entre os valores de  $n$  e  $m$ , ( $n - m$ ), resulta em um número múltiplo de 3, ou de semicondutores, nos outros casos<sup>26</sup>.

## 1.5. Técnicas de Caracterização

### a) Espectroscopia UV-Visível

A Espectroscopia UV-visível baseia-se na propriedade dos materiais de absorver energia de uma onda eletromagnética em um determinado comprimento de onda, que está relacionado com a energia necessária para a excitação dos elétrons da amostra de um nível de energia mais baixa e estável, para um nível de energia mais alta e instável.

Esta técnica consiste na emissão de feixe de onda eletromagnética que pode ser gerada utilizando uma lâmpada de filamento de tungstênio (luz visível) e uma lâmpada de Deutério (luz ultra-violeta) ou por uma lâmpada única de arco de xenônio (como no equipamento utilizado neste trabalho). Como suporte para as amostras são utilizadas cubetas ou lâminas de quartzo, pois é um material transparente à luz visível e à luz ultra-violeta. Parte da luz emitida pela fonte pode sofrer reflexão na interface ar/quartzo e na superfície quartzo/solução (cerca de 8,5% da luz emitida), e desta forma afetar a leitura. Por isso, é realizada uma medida apenas com o solvente, chamada de *baseline*, para padronização das leituras<sup>29</sup>.

A medida pode ser feita em Transmittância (T) ou Absorbância (A), dadas pelas equações abaixo:

$$T = \frac{P_{solução}}{P_{solvente}} \quad (1)$$

$$A = \log \frac{P_{solvente}}{P_{solução}} = -\log T \quad (2)$$

Onde:

$P_{solvente}$  – potencia radiante que transmitida através da amostra baseline [W]

$P_{solução}$  – potencia radiante que transmitida através da amostra de solução [W]

A absorbância, também, pode ser escrita conforme a Lei de Beer, que a relaciona com o caminho óptico (dimensão da cubeta, ou o espaço percorrido pela luz dentro da solução) e com a concentração da solução. Desta forma, existe uma relação linear entre a absorbância e a concentração da solução<sup>29</sup>:

$$A = \varepsilon b c \quad (3)$$

Onde:

$\varepsilon$  – coeficiente de extinção molar (próprio de cada substância) [ $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]

$b$  – caminho óptico percorrido dentro da solução [cm]

$c$  – concentração da solução [ $\text{mol L}^{-1}$ ]

O equipamento emite diversos comprimentos de onda (190 nm a 1000 nm) e, por consequência, diversas frequências ( $f$ ), que estão relacionadas ao comprimento de onda ( $\lambda$ ) através da velocidade de propagação ( $v$ ), conforme a equação fundamental da ondulatória:

$$v = \lambda \cdot f \quad (4)$$

Desta forma, têm-se vários níveis de energia, considerando a natureza discreta da mesma conforme a Teoria Quântica, ou seja, a energia de um fóton pode ser escrita de acordo com a equação de Planck-Einstein:

$$E = h \cdot f \quad (5)$$

Sendo:

$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$  (constante de Planck)

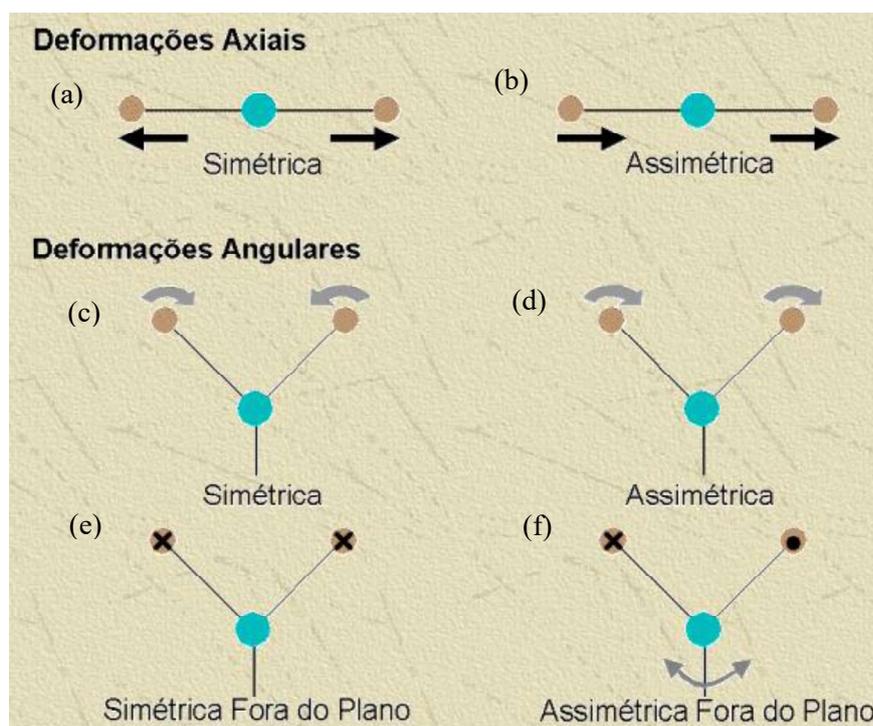
$f$  – frequência da onda [Hz]

Quando um fóton, com energia suficiente, colide com um elétron, este passa para um estado de maior energia, chamado estado excitado ( $M + h f \rightarrow M^*$ ). Este estado é instável, tendo um curto período de vida ( $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  s), sendo a energia do fóton liberada, na maioria das vezes, na forma de calor. Os elétrons que podem ser excitados são os participantes de ligações químicas ou os elétrons de valência de um átomo. No caso de ligações simples, as energias necessárias para excitar um elétron participante da ligação requerem comprimentos de onda menores que 185 nm, estando fora do alcance do equipamento. Com comprimentos de onda superiores a 185 nm, tem-se, usualmente, a excitação de átomos pertencentes a ligações do tipo  $\pi$ , ou de orbitais de valência para orbitais moleculares do tipo  $\pi$ , que ocorrem nos comprimentos de onda entre 200 e 700 nm. Os compostos, sejam eles átomos, íons ou moléculas, que possuem elétrons que podem ser excitados por comprimentos de onda da faixa do UV-visível são chamados de cromóforos<sup>30</sup>.

#### b) Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho, também está baseada nas propriedades de absorção de energia de ondas eletromagnéticas dos materiais. Porém, a energia fornecida por estas ondas é suficiente apenas para mudar os níveis vibracionais e/ou rotacionais das moléculas, não havendo a ocorrência de mudança de níveis de energia por parte dos elétrons.

Os tipos de vibrações possíveis para as moléculas são apresentados na Figura 7, lembrando que, para uma leitura correta das representações deve ser considerado que o símbolo  indica o movimento para dentro da página e na direção oposta do leitor, enquanto o símbolo  indica o movimento para fora da página e em direção ao leitor<sup>31</sup>.



**Figura 7:** Tipos de Vibrações Moleculares: (a) estiramento simétrico, (b) estiramento assimétrico, (c) balanço ou *rocking*, (d) tesoura ou *scissoring*, (e) sacudida ou *wagging* e (f) torção ou *twisting*<sup>32</sup>.

As mudanças de energia ocorrem apenas nos níveis vibracionais das moléculas que apresentam dipolo, ou seja, diferença de eletronegatividade entre os átomos ligados. Assim, moléculas como O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, entre outras, não apresentaram variações dos níveis vibracionais quando expostas a ondas eletromagnéticas do espectro infravermelho<sup>31</sup>.

Esta técnica consiste na emissão de feixe de onda eletromagnética na faixa do infravermelho utilizando um sólido inerte que é aquecido a uma temperatura de 1500 a 2200 K. Como suporte para as amostras são utilizadas lâminas de silício ou pastilhas de KBr, pois é um material transparente às ondas infravermelhas. Como acontece na espectroscopia UV-visível, parte da radiação pode sofrer reflexão na interface ar/KBr ou ar/Si. Por isso, é realizada uma medida apenas com a pastilha de KBr ou com a lâmina de silício limpa, chamada de *baseline*, para padronização das leituras<sup>31</sup>.

Até o início da década de 1980, os espectrofotômetros utilizados eram do tipo dispersivo, mas com o surgimento do espectrofotômetro com transformada de Fourier, houve uma diversificação das aplicações destes equipamentos, devido ao aumento de uma ou mais ordens de grandeza da relação sinal-ruído e melhora do limite de detecção. No caso do equipamento utilizado para a análise da amostra, a varredura foi feita na região do infravermelho médio, ou seja, variando dentro dos números de onda  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $200\text{ cm}^{-1}$  (comprimentos de onda de  $2,5$  a  $50\text{ }\mu\text{m}$ )<sup>31</sup>. A frequência, assim como a energia desta onda eletromagnética é calculada conforme as equações apresentadas no item anterior deste trabalho<sup>31</sup>.

O espectro obtido por esta técnica apresenta a Transmitância (T), ou a Absorbância (A), em função do número de onda, dado em  $\text{cm}^{-1}$ . O uso do número de onda é comum em espectros deste tipo, porque são números mais fáceis de serem trabalhados e apresentam uma proporcionalidade direta com energia e frequência<sup>31</sup>.

### c) Técnicas voltamétricas

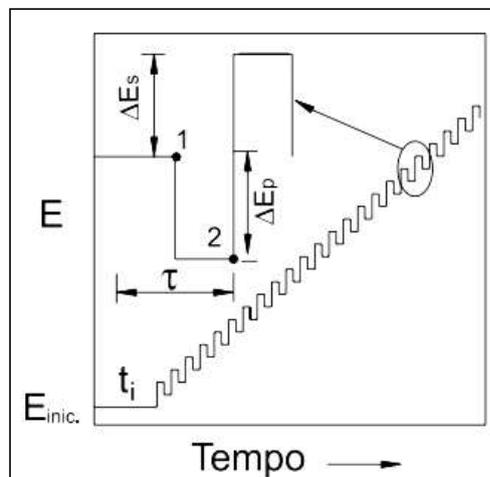
Utiliza-se para a voltametria cíclica (VC) um sistema denominado célula eletroquímica que consiste em um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um contra-eletrodo. Esta é uma técnica onde se aplica um potencial de polarização variável no eletrodo de trabalho (E) e lê-se como resposta a corrente do sistema (I). São aplicados diversos potenciais dentro de limites pré-estabelecidos, obtendo-se várias medidas de corrente em função do potencial aplicado. O resultado da análise é apresentado na forma de um gráfico de corrente *versus* potencial denominado voltamograma. A voltametria mais simples é a varredura linear, onde o potencial aplicado é variado linearmente e a corrente obtida é medida, formando um voltamograma. Uma técnica bastante utilizada é a VC, que consiste em realizar uma varredura entre dois potenciais fixos, que pode ser no sentido crescente ou decrescente, variando os potenciais linearmente, e, na sequência, inverter o sentido da varredura, ou seja, realizar as medições de corrente variando os potenciais no sentido oposto ao utilizado inicialmente. Para a escolha dos potenciais limitadores da voltametria, devem-se observar os potenciais de oxidação e/ou redução das substâncias presentes na solução eletrolítica<sup>7,33</sup>.

A corrente medida na VC é a soma das contribuições da corrente faradaica, ou seja, gerada pela reação do analito com o material do filme, e da corrente capacitiva, ou seja,

gerada pela dupla camada elétrica na interface filme/solução<sup>7,33</sup>. Porém, quando se aumenta a velocidade da varredura, ocorre um aumento de ambas as correntes, faradaica e capacitiva, e a corrente capacitiva alta pode reduzir a sensibilidade da técnica à corrente faradaica que é proporcional à concentração de analito. Desta forma, a VC apresenta limitações de sensibilidade, sendo recomendado o uso da voltametria de onda quadrada para reduzir a contribuição da corrente capacitiva<sup>7</sup>.

A voltametria de onda quadrada tem a aplicação do potencial feita em pulsos, e é uma técnica rápida e com grande sensibilidade<sup>7,32</sup>. Quando o pulso é aplicado, aumentado repentinamente o potencial do eletrodo de trabalho, ocorre um rápido aumento da corrente faradaica devido à reação das espécies eletroativas presentes na interface do eletrodo. A leitura da corrente é feita antes que o novo potencial atinja o equilíbrio e a corrente faradaica reduza até tornar-se apenas dependente da difusão das espécies eletroativas da solução. Sendo assim, a medida apresenta uma grande contribuição da componente da corrente faradaica, fazendo com o efeito da corrente capacitiva seja minimizado<sup>33</sup>.

Na SWV (do inglês, *Square Wave Voltammetry*) a variação de potencial é aplicada na forma de uma escada, conforme ilustrado na Figura 8<sup>3</sup>. Tem-se que  $E_{\text{inic}}$  é o potencial inicial,  $t_i$  é o tempo inicial em que é aplicado um potencial ao eletrodo no qual não ocorre reação de oxidação-redução. Sendo  $\Delta E_s$  a amplitude do pulso de potencial em mV,  $\Delta E_p$  a variação entre os intervalos de picos em mV,  $\tau$ , o período, onde a largura do pulso é igual a  $\tau/2$ , e denominada  $t$  e a frequência dos pulsos é igual a  $1/t$  e denominada  $f$ <sup>7,34</sup>. As velocidades de varredura utilizadas são superiores a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  e as medidas de corrente são realizadas sempre ao final do pulso de potencial<sup>33</sup>.



**Figura 8:** Representação da aplicação do potencial na Voltametria de Onda Quadrada<sup>34</sup>.

A técnica utilizada neste trabalho foi a Voltametria Anódica de Redissolução por Onda Quadrada (SWASV - *Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry*), que consiste em depositar o analito sobre o eletrodo durante a etapa de deposição por eletrólise, onde o eletrodo comporta-se como um cátodo e, em seguida, redissolver o analito utilizando o método de Voltametria de Onda Quadrada, com o eletrodo comportando-se como ânodo. A etapa de deposição é equivalente a uma pré-concentração do analito sobre o eletrodo, pois uma fração do mesmo é depositado sobre o eletrodo. Desta forma, durante o processo de redissolução, o sinal medido é maior, tornando o método capaz de detectar concentrações mais baixas de analito que os demais métodos (ordem de  $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>)<sup>33</sup>.

Outra forma de voltametria bastante utilizada é a de pulso diferencial, onde as leituras das correntes são feitas 16,7 ms antes da aplicação do pulso e 16,7 ms depois da aplicação do pulso. A diferença entre estes dois valores é plotada em função do aumento linear do potencial gerando um voltamograma com picos proporcionais à concentração do analito.

## 1.6. Nanocompósitos e Sensoriamento

Podem-se citar vários trabalhos encontrados na literatura que usaram compósitos nanoestruturados, como o polietilenoimina (PEI), combinado com CNT, que permitiu uma sinergia das propriedades dos materiais, por isso chamado compósito, e proporcionou o aumento da ductibilidade mecânica do filme através do polímero e fluxo de corrente elétrica através do CNT<sup>13</sup>. Como exemplo de utilização da PANi como polímero em nanocompósito, pode-se citar a combinação da condutividade elétrica do CNT com a performance eletrocatalítica da PANi no uso como contra-eletrodo em células solares (produção de energia elétrica a partir da energia solar). A função do contra-eletrodo é reduzir o triiodeto em monoiodeto ( $I^3 + 2e^- \rightarrow 3I^-$ ) de maneira rápida, aumentando a eficiência da conversão da energia solar em energia elétrica<sup>35</sup>. Além das células solares, o nanocompósito PANi/MWCNT pode ser usado em supercapacitores (dispositivos utilizados para estocar energia) que são aplicados, por exemplo, como fonte de potência auxiliar de carros híbridos (que possuem motor de combustão interna e motor elétrico). Os polímeros condutores, como a PANi, não mantêm a estabilidade devido ao trabalho cíclico dos eletrodos do supercapacitor, sendo

necessária a combinação com MWCNT para aumentar a estabilidade<sup>36</sup>. A PANi, também, pode ser utilizada como sensor óptico de pH, apresentando a cor verde (PANi protonada) para meio ácido e azul (PANi desprotonada) para meio básico<sup>37</sup>.

Na literatura, são encontradas descrições de sensores eletroquímicos para compostos fenólicos feitos a partir de diferentes materiais e processos, como polímero de impressão molecular (molecularly imprinted polymer, MIP), que é sintetizado a partir de uma molécula usada como molde, nanofitas de grafeno dopadas com nitrogênio (nitrogen-doped graphene nanoribbons, NNGNRs) e líquido iônico (ionic liquid, IL). Neste caso, o MIP aumenta a seletividade, enquanto o NNGNR-IL aumenta a sensibilidade do sensor proposto para a detecção de 4-nonilfenol, um intermediário amplamente utilizado na fabricação de surfactantes polietoxilados<sup>38</sup>. Em outro caso, o uso de um compósito de polícarbazol (PCZ), que é um polímero condutor, e grafeno dopado com nitrogênio (nitrogen-doped graphene, N-GE) é aplicado em um sensor utilizado na detecção de 4-nitrofenol. O uso dos átomos de nitrogênio para a dopagem do grafeno melhora sua dispersão em água e sua condutividade elétrica<sup>39</sup>. Ou ainda, um sensor de silicone poroso (PSi)/politiofeno (PTh) para a detecção do 4-nitrofenol, que combina a grande área superficial do PSi com as propriedades de polímero condutor do PTh, além de que o PTh ajuda a estabilizar o PSi, que sofre degradação quando exposto ao ar<sup>40</sup>, entre outros. Trabalhos realizados pelo grupo utilizando PANi e argila montmorilonita sódica e organofílica, com ou sem nanopartículas de ouro, com filmes fabricados pela técnica *Layer by Layer* ou *Langmuir-Blodgett*, para detecção de metais pesados como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , podem ser citados como utilização de PANi em um filme nanocompósito aplicados em sensoriamento<sup>15,41</sup>.

A utilização da combinação de PANi/MWCNT-COOH como sensor eletroquímico não é nova e existem descrições na literatura do uso deste nanocompósito para detecção de colesterol usando a técnica eletroforética para a formação do filme fino<sup>42</sup>. Outros biossensores que podem ser citados são aplicados para detectar pesticidas organofosforados<sup>43</sup> ou pesticidas carbamatos<sup>44</sup>, ambos utilizados em culturas de hortifrúti. Nas aplicações citadas, o nanocompósito PANi/MWCNT-COOH sempre está acompanhado de outros compostos como enzimas e nanopartículas. O nanocompósito, também, foi produzido através de eletrospinning para detecção de amônia<sup>45</sup>.

## 1.7. Objetivo e Justificativa do Trabalho

No presente trabalho objetivou-se estudar a utilização de filmes finos nanoestruturados formados através do processo Layer by Layer a partir da Polianilina e de Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla funcionalizados, MWCNT-COOH, como sensores eletroquímicos dos compostos 2-clorofenol, 3-clorofenol e fenol. Com o uso do nanocompósito PANi/MWCNT – COOH em sensores eletroquímicos, pretende-se utilizar o comportamento eletroquímico conhecido da PANi, combinado com as propriedades condutoras do CNT, melhorando a resposta do sensor à presença do analito.

A proposta foi baseada em trabalho anterior do grupo, realizado, à época, pela mestranda Juliana de Souza Santos Silva, onde se caracterizou por espectroscopia UV-visível os filmes nanocompositos LbL de PANi e MWCNTs e analisou de maneira preliminar a detecção do contaminante 2-clorofenol usando uma única arquitetura do filme e sem a obtenção dos parâmetros analíticos<sup>22,27</sup>.

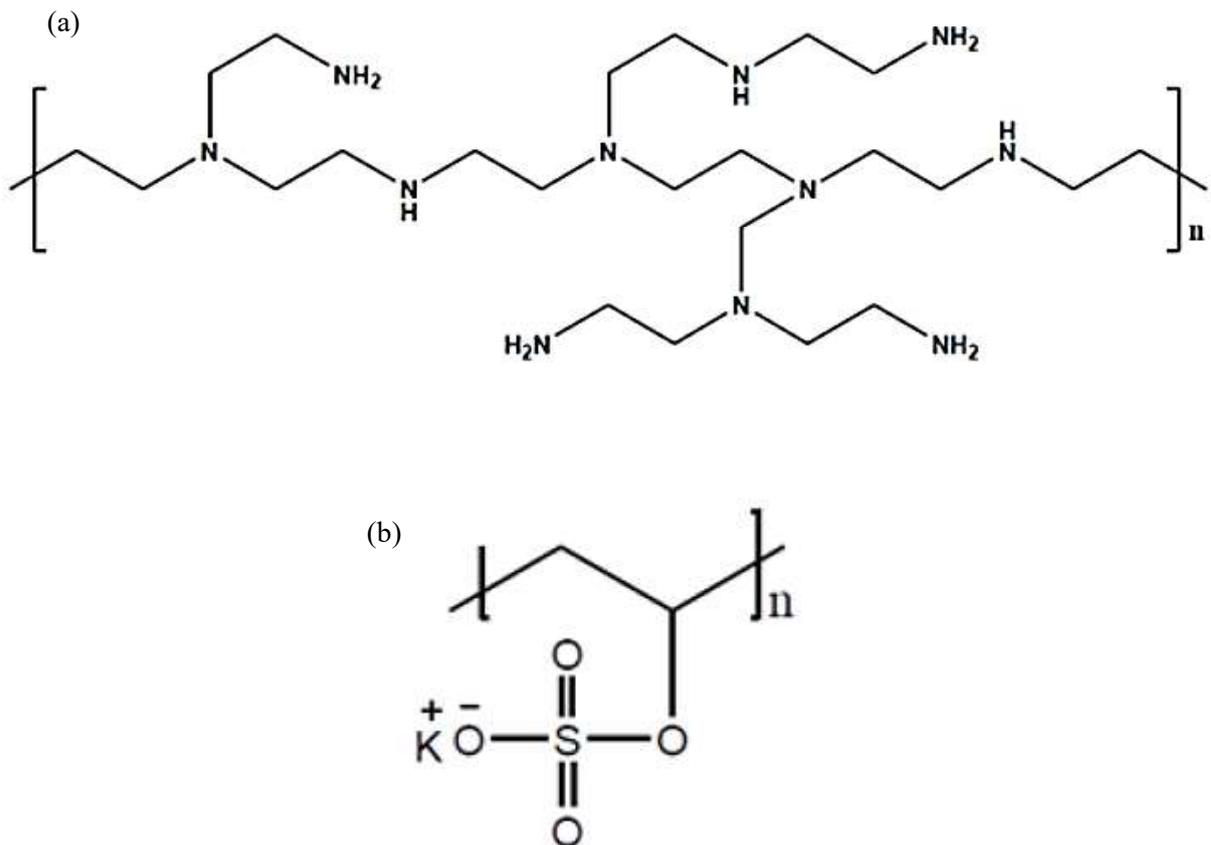
Nesse projeto pretendeu-se complementar as análises preliminares desenvolvidas pela Juliana, que testou a detecção do filme de 10 bicamadas de PANi/MWCNT-COOH para o composto 2-clorofenol nas concentrações de 1, 2, 4, 8, 12 e 16 ppm. Para isso, foram construídos filmes de PANi/MWCNT-COOH usando diferentes arquiteturas, variando-se, inicialmente, o número de bicamadas do filme e, em seguida, a ordem das camadas. Os números de bicamadas escolhidos para os testes foram 1, 3, 5, 7 e 10. Com isso, foi analisada a influência do número de bicamadas na sensibilidade do sensor para o composto 2-clorofenol. O filme que apresentou melhor sensibilidade foi testado com a arquitetura invertida. Realizou-se, então, um estudo de sensibilidade dos sensores de PANi/MWCNT-COOH para diferentes compostos fenólicos (analitos), 2-clorofenol, 3-clorofenol e fenol, obtendo-se a curva analítica, o limite de detecção e a sensibilidade do sensor para cada analito. Os filme de PEI/MWCNT-COOH e PANi/PVS foram usados como filmes de referência.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Preparo das Soluções

#### a) Preparação dos Polieletrólitos

Os polieletrólitos utilizados neste trabalho foram polietilenoimina (PEI), um polieletrólito de carga positiva, ou seja, um policátion, e polivinilsulfato de sódio (PVS), um polieletrólito de carga negativa, ou seja, um poliânion. A representação das estruturas químicas é apresentada na Figura 9<sup>22</sup>.



**Figura 9:** Estruturas químicas (a) PEI e (b) PVS<sup>22</sup>

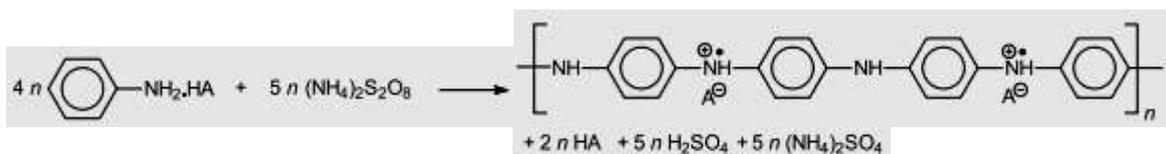
Estas soluções são utilizadas para a preparação dos filmes individuais da PANi e do MWCNT-COOH separadamente, porque não possuem bandas características na faixa do UV-

visível, e estes filmes serão utilizados para comparação com os filmes nanocompósitos de PANi/MWCNT-COOH<sup>22</sup>.

Inicialmente, foi preparada uma solução de ácido clorídrico com pH igual a 3,0, ou seja, com concentração 0,001 mol L<sup>-1</sup>, utilizando água ultrapura obtida no sistema Sartorius, modelo Arium Bagtank 50, (18,2 MΩ cm) e ácido clorídrico padrão analítico (Synth). Em seguida, foram preparadas soluções aquosas com concentração 0,5 mg mL<sup>-1</sup> de PEI e PVS sendo ambos fornecidos por Sigma. A solução de PEI foi preparada utilizando 5 mg do reagente dissolvidos em 10 mL da solução de HCl de pH 3,0 e, a solução de PVS foi preparada utilizando 40 µL do reagente dissolvidos em 10 mL da solução de HCl em pH 3,0<sup>22</sup>.

### b) Polimerização da Anilina

O monômero anilina foi previamente destilado na USP São Carlos,<sup>15</sup> e guardado ao abrigo da luz, iniciando-se pela preparação de 1L de uma solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando o ácido clorídrico P.A. (Synth) e água ultrapura e deixando a solução durante 1h no freezer para redução do tempo necessário para resfriá-la a 0°C. Esta solução foi separada em dois béqueres, no primeiro béquer de 400 mL foram adicionados 200 mL da solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e 11,52 g de persulfato de amônio P.A. (Labsynth), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. No segundo béquer foram adicionados 300 mL da solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e 20 mL da anilina destilada. Os dois béqueres foram então, colocados em uma cuba de gelo até que a temperatura das soluções atingisse 0°C<sup>15</sup>. A solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> foi utilizada para manter o pH entre 0 e 2 durante a síntese da PANi, enquanto o persulfato de amônio, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, foi utilizado como agente oxidante<sup>17</sup>. A reação é apresentada na Figura 10.



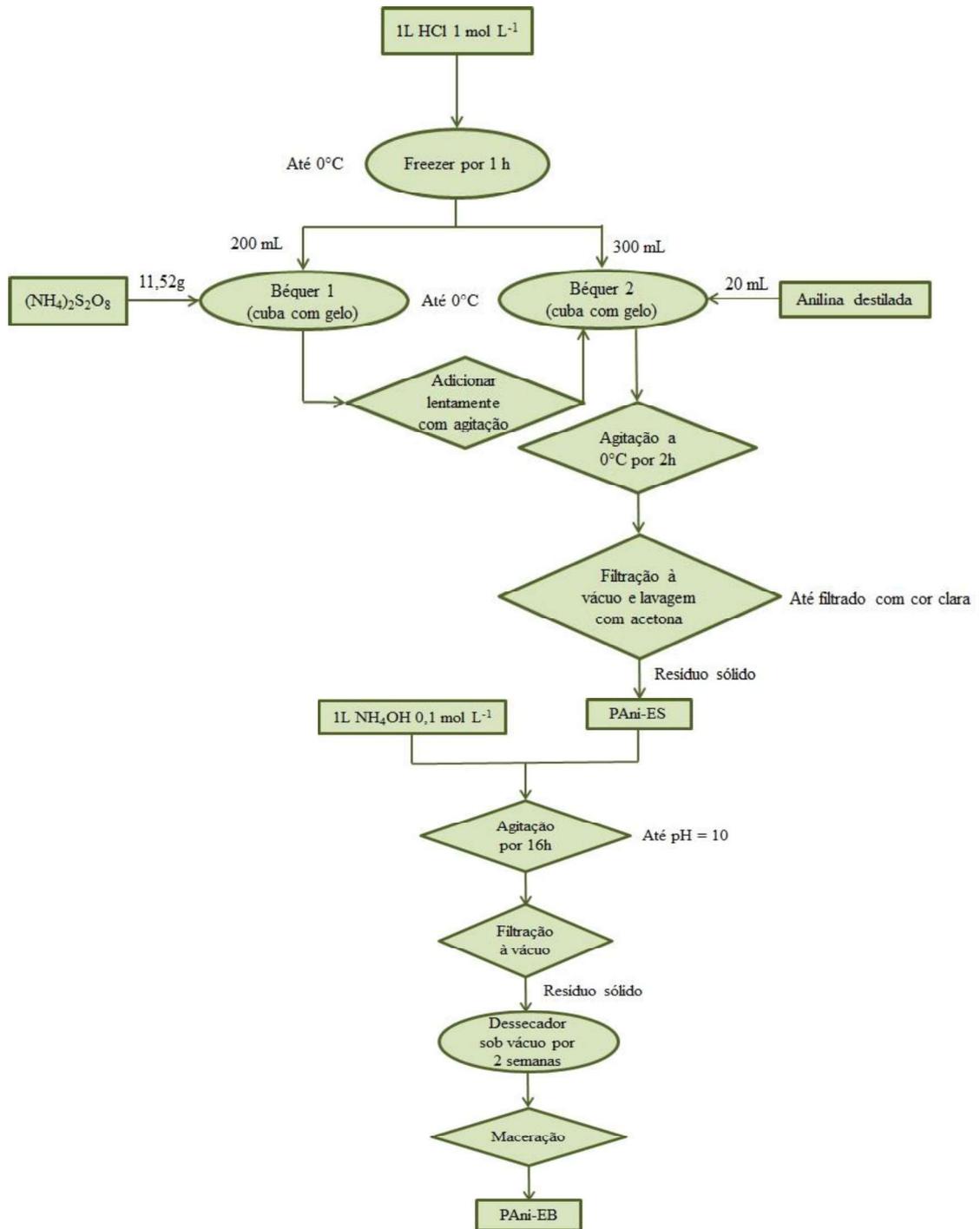
**Figura 10:** Reação química de oxidação da anilina com persulfato de amônio produzindo PANi-ES, onde A representa o ânion cloreto<sup>46</sup>.

Após atingir a temperatura de 0°C, o conteúdo do primeiro béquer foi misturado ao conteúdo do segundo, lentamente e com agitação. Em seguida, aguardou-se 2h mantendo-se a agitação e a temperatura a 0°C. Feito isso, iniciou-se o processo de lavagem, onde a mistura passou por filtração a vácuo, sendo que o resíduo sólido obtido foi lavado com acetona até que o filtrado apresentasse cor clara<sup>15</sup>. O resíduo sólido obtido desta filtração é a Pani Sal Esmeraldina, ou seja, com 42% dos átomos de nitrogênio protonados, sendo eles pertencentes a grupos amina ou imina<sup>17</sup>.

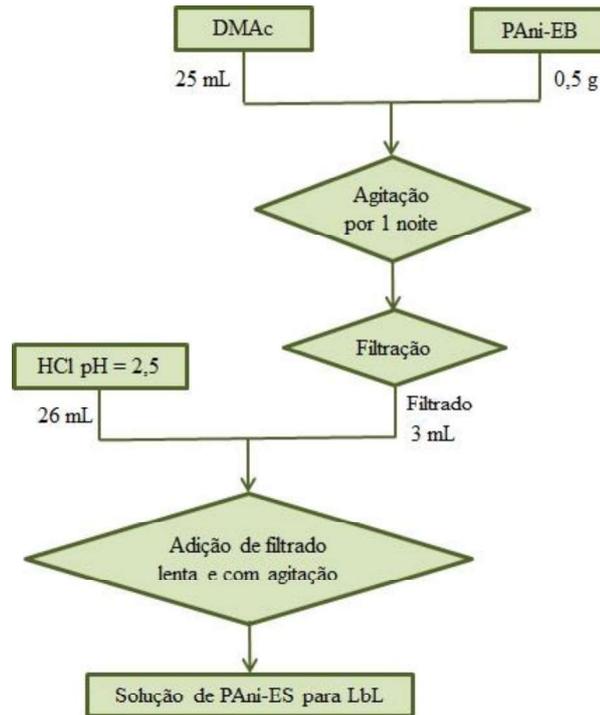
Foi preparado 1 L de uma solução de hidróxido de amônio P.A. (Synth), NH<sub>4</sub>OH, 0,1 mol L<sup>-1</sup> para a realização do processo de desdopagem da PANi. O resíduo sólido do filtro foi misturado à solução de NH<sub>4</sub>OH 0,1 mol L<sup>-1</sup> em um béquer e mantido com agitação durante 16 h. Após este tempo, o pH da solução deve estar entorno de 10, sendo realizada uma nova filtração a vácuo, tomando o cuidado de secar bem o precipitado retido, ou seja, filtrar até que não saiam mais gotas de filtrado. O precipitado retido foi colocada em um placa de Petri dentro do dessecador por 2 semanas, e aplicou-se vácuo ao dessecador todos os dias para garantir a retirada de toda a umidade do precipitado. Passadas duas semanas, o precipitado foi macerado, usando um almofariz e um bastão de porcelana para que o polímero apresentasse a aparência de um pó fino com coloração azul escuro<sup>15</sup>. Após o processo de desprotonação, o sólido obtido é a PANi Base Esmeraldina<sup>17</sup>. Este processo está ilustrado na Figura 11.

A preparação da solução de PANi usada na fabricação do filme LbL se inicia com a dissolução de 0,5 g de PANi em 25 mL de n,n-dimetilacetamida P.A. (Sigma), DMAc. Após a dissolução, a mistura é deixada sob agitação durante uma noite e, em seguida, filtrada. O filtrado é utilizado no preparo da solução aquosa, sendo que 3 mL do filtrado foram dissolvidos em 26 mL de uma solução de ácido clorídrico, HCl, com pH igual a 2,5. A adição do filtrado de PANi/DMAc deve ser feita de forma lenta e com agitação, dando origem a PANi Sal Esmeraldina, PANi-ES, uma solução de coloração verde escura<sup>15</sup>. A ilustração deste procedimento está apresentada na Figura 12.

Conforme explicado no item 1.3 deste trabalho, a PANi esmeraldina possui 50% do nitrogênios na forma oxidada (imina) e 50% dos nitrogênios na forma reduzida (amina) e sua dopagem é feita através da protonação. A forma PANi-ES é insolúvel em água, por isso, a necessidade de dissolvê-la em um solvente orgânico, DMAc, antes do preparo da solução aquosa com pH em torno de 3,0, que é necessário para manter a PANi protonada<sup>17,22</sup>.



**Figura 11:** Fluxograma do preparo da PANi-EB



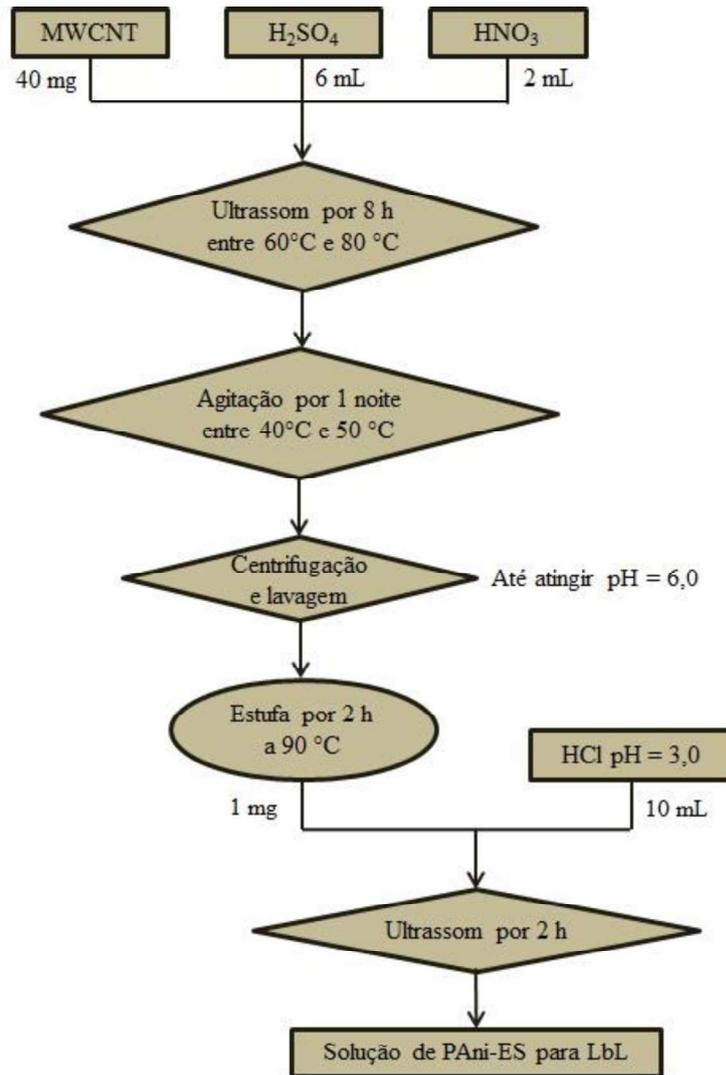
**Figura 12:** Fluxograma do preparo da Solução de PANi-ES para LbL

### c) Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

Foram pesados na balança analítica (Modelo AUW220D, Shimadzu), 40mg de MWCNT, com diâmetro de 110 a 170 nm, comprimento de 5 a 9  $\mu\text{m}$  e pureza maior que 90% (ALDRICH) e colocados dentro de um balão volumétrico de 10 mL. Adicionou-se ao MWCNT, 6 mL de ácido sulfúrico P.A. (J. T. Baker),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e 2 mL de ácido nítrico P.A. (Carlos Eaba),  $\text{HNO}_3$ , mantendo-se a proporção 3:1 recomendada<sup>9,13,14,22</sup>. Dentro do balão foi colocado um agitador magnético pequeno e o balão foi fechado com papel parafina, fazendo-se um pequeno furo no papel pra saída do vapor formado. O balão foi, então, colocado em um banho de ultrassom (modelo USC-750A, fornecedor UNIQUE) e deixado por 8 h, mantendo-se a temperatura entre 60°C e 80°C. Para o pernoite, a mistura foi colocada sob agitação magnética com aquecimento (modelo G-MAG HS 4, fornecedor IKA) em um banho de água com temperatura entre 40°C e 50°C. O procedimento foi repetido durante três dias para somar as 24h no banho de ultrassom<sup>22</sup>. Outras fontes indicavam um intervalo de tempo menor para o banho de ultrassom da mistura, variando entre 4h e 12h<sup>9,13,14</sup>, devido a isto, foi feito um teste reduzindo o tempo de reação para 8 h, cujo resultado é apresentado na seção seguinte.

Após este período a mistura foi centrifugada sendo colocados 0,3 mL da mistura em cada *ependorf* e 0,7 mL de água ultrapura (18,2 MΩ cm). A água deve ser adicionada aos poucos, para evitar o aquecimento da mistura e a formação de vapores que podem provocar vazamentos do *ependorf* dentro da centrífuga (modelo 5418, fornecedor Eppendorf). A mistura foi centrifugada a 14 mil rpm durante 15 minutos, e observou-se a separação dos MWCNT do sobrenadante ácido. O sobrenadante foi retirado, e adicionou-se mais 1 mL de água ao precipitado agitando-se o *ependorf* em um agitador vortex (fabricante Fisatom) para otimizar a lavagem dos MWCNT. Novamente, a mistura foi centrifugada a 14 mil rpm durante 15 min, retirou-se o sobrenadante, adicionou-se mais água (desta vez, 1,5 mL de água, e 2,0 mL de água a partir da próxima centrifugação) e agitou-se o *ependorf*. Este procedimento deve ser repetido até que o pH medido com o papel indicador de pH seja igual a 6,0, reduzindo-se o número de *ependorfs* na centrífuga juntando os precipitados até permanecer apenas um. Este processo de lavagem dos MWCNT foi o mesmo utilizado no trabalho anterior<sup>22</sup>, sendo citados na literatura procedimentos semelhantes<sup>9,14</sup>.

O MWCNT funcionalizado, ou seja, o MWCNT-COOH é colocado na estufa a 90°C durante 2h para evaporar a água remanescente, conforme o trabalho anterior<sup>22</sup>. O procedimento de lavagem objetiva retirar os íons ácidos da mistura e separar apenas os MWCNT-COOH, e a secagem na estufa, visa, apenas, eliminar a água remanescente. A formação de grupos carboxilas nos nanotubos tem como objetivo melhorar a dispersão dos mesmos em água, uma vez que o MWCNT, não funcionalizado, produz uma dispersão pouco estável e que torna inviável a produção de filmes pelo método LbL<sup>14,22</sup>. Para utilização no processo de produção do filme, os MWNT-COOH são dispersos em uma solução de HCl de pH 3,0, que é o mesmo pH da solução de PANi. Após pesar em balança analítica, 1 mg de MWCNT-COOH, o mesmo foi colocado em um balão volumétrico de 10 mL e completou-se o volume com a solução de HCl pH 3,0. A mistura foi mantida no banho ultrassônico durante 2 h, até que toda a massa de nanotubo tivesse sido dispersada, obtendo-se uma dispersão com 0,1 mg mL<sup>-1</sup> de concentração<sup>22</sup>. O procedimento é apresentado na Figura 13.



**Figura 13:** Fluxograma da funcionalização do MWCNT

## 2.2.Preparação do Substrato

### a) Hidrofilização da Lâmina de Quartzo

O substrato de quartzo é utilizado para análise do filme no espectrofotômetro UV-vis (modelo Genesys 10UV Scanning, Thermo Scientific), pois não apresenta nenhuma banda característica na faixa do espectro entre 190 e 1000 nm. Para a preparação do substrato, foi realizado um processo de hidrofilização do mesmo<sup>22</sup>.

Preparou-se uma solução de limpeza em um béquer de 10 mL, utilizando 5mL de água ultrapura, 1 mL de hidróxido de amônio P.A. (Synth), NH<sub>4</sub>OH, e 1 mL de peróxido de hidrogênio P.A. (ECIBRA), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ou seja, mantendo uma proporção de 5:1:1. A solução foi

aquecida e mantida a temperatura entre 75°C a 80°C, sendo a lâmina de quartzo imersa na solução por 10 minutos. Após isso, a lâmina voltou a ser colocada no béquer com água ultrapura<sup>22</sup>.

Outra solução de limpeza foi preparada em um béquer de 10 mL, utilizando 6 mL de água ultrapura, 1 mL de ácido clorídrico P.A. (Synth), HCl, e 1 mL de peróxido de hidrogênio P.A. (ECIBRA), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ou seja, mantendo uma proporção de 6:1:1. A solução foi, novamente, aquecida e mantida a temperatura entre 75°C a 80°C, e a lâmina de quartzo, também, foi imersa na solução por 10 minutos. Em seguida, a lâmina voltou a ser colocada no béquer com água ultrapura para o enxague, e seca utilizando ar comprimido<sup>22</sup>.

Este processo de hidrofilição tem como objetivo limpar a superfície da lâmina de quartzo, sendo que o NH<sub>4</sub>OH remove os resíduos orgânicos e o HCl, os resíduos metálicos, em ambos os casos, a remoção é auxiliada pelo agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O processo de hidrofilição do substrato é citado na literatura com a utilização de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, no lugar de HCl, mas preferiu-se seguir o mesmo procedimento adotado no trabalho anterior<sup>22,47</sup>

#### **b) Limpeza das lâminas de ITO (Óxido de Estanho Dopado com Índio)**

Para limpeza das lâminas de ITO, as mesmas devem ser imersas por 1 minuto em clorofórmio P.A. (QUEMIS), CHCl<sub>3</sub>, sendo, em seguida, lavadas com água ultrapura. Então, foram imersas em álcool isopropílico P.A. (QUEMIS), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O, e mantidas em banho de ultrassom durante 30 minutos. Após serem secas usando ar comprimido, estão prontas para o uso<sup>22</sup>.

Ao contrário das lâminas de quartzo, as lâminas de ITO não são reutilizadas. Então o processo de limpeza serve apenas para remover resíduos do processo de fabricação e corte. As lâminas de ITO são utilizadas para as medidas feitas no potenciostato (PGSTAT 30, Autolab), pois suas propriedades elétricas permitem seu uso como eletrodo<sup>48</sup>.

### c) Limpeza das lâminas Silício

Para limpeza das lâminas de silício foi utilizado um cotonete embebido em clorofórmio P.A. (QUEMIS),  $\text{CHCl}_3$ , sendo, em seguida, lavadas com água ultrapura. Então, foram imersas em álcool isopropílico P.A. (QUEMIS),  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , e mantidas em banho de ultrassom durante 30 minutos. Após serem secas usando ar comprimido, estão prontas para o uso<sup>22</sup>.

As lâminas de silício são reutilizadas e, embora exista descrição na literatura do uso de soluções “piranha” de  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  e HF (ácido fluorídrico) para a limpeza das mesmas<sup>49</sup>, adotou-se o mesmo método descrito acima. Isto por ser um processo menos agressivo e com menor possibilidade de danificar as lâminas que são usadas para as medidas feitas no FTIR, pois são transparentes a radiação infra-vermelha<sup>22</sup>.

## 2.3. Montagem do Filme

### a) Filme de PEI/MWCNT-COOH (Filme de Referência)

Para a comparação das propriedades do compósito nanoestruturado de PAni/MWCNT-COOH e das propriedades dos nanotubos isolados foi utilizado um filme de PEI/MWCNT-COOH. O polieletrólito utilizado como policação é o PEI, enquanto o MWCNT é utilizado como poliânion.

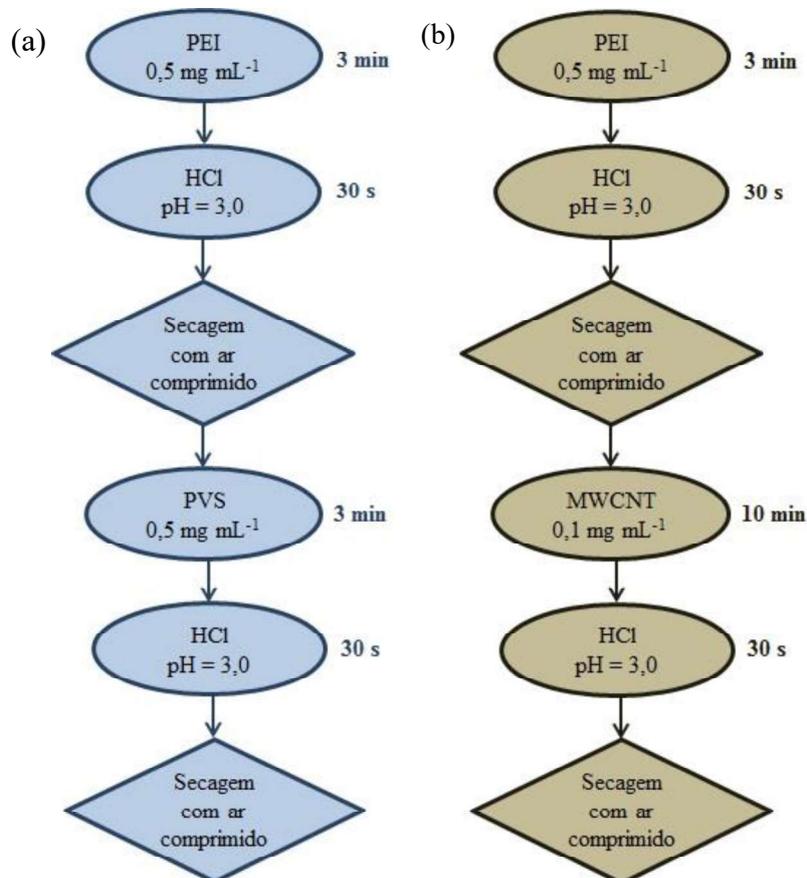
Primeiramente, são preparados 4 recipientes, o primeiro contendo uma solução de PEI com concentração de  $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ , preparada conforme o item 2.1.a; o segundo contendo uma solução de HCl com pH igual a 3,0 (solução de lavagem); o terceiro contendo uma solução de PVS com concentração de  $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ , preparada conforme o item 2.1.a e o quarto contendo, novamente a solução de lavagem. Destaca-se que todo o processo de montagem dos filmes é feito manualmente<sup>22</sup>.

A lâmina (quartzo ou ITO) é imersa no primeiro recipiente, que contém o policação PEI, e mantida durante 3 minutos. Em seguida, a lâmina é retirada e colocada no segundo

recipiente, que contém a solução de lavagem, durante 30 segundos. Feito isso, a lâmina é seca, cuidadosamente, com ar comprimido, para, então, ser imersa no terceiro recipiente, que contém o poliânion PVS, e mantida, novamente por 3 minutos. E, finalmente, colocada no quarto recipiente, que contém solução de lavagem, por 30 segundos e, novamente, seca com ar comprimido. A sequência pode ser vista na Figura 14a<sup>22</sup>. Este processo é repetido mais uma vez, totalizando duas bicamadas, desta forma, minimiza-se a interferência do substrato nas bicamadas seguintes e uniformiza-se a superfície<sup>12</sup>. Dá-se o nome de “colchão” a estas camadas iniciais e este procedimento é repetido em todos os filmes.

Após as duas primeiras bicamadas, começa o crescimento do filme, utilizando o primeiro recipiente com solução de PEI, o segundo com solução de lavagem, o terceiro com a dispersão de MWCNT-COOH preparada conforme o item 2.1.c e o quarto com solução de lavagem. Cada bicamada do filme é montada conforme Figura 14b, sendo que o filme deverá ter 10 bicamadas<sup>22</sup>.

O tempo de imersão nos polieletrólitos e nas soluções de lavagem, bem como o de imersão na dispersão de MWCNT foram os utilizados na dissertação da Juliana de Souza<sup>22</sup>.



**Figura 14:** Sequencia de montagem dos filmes (a) “colchão” e (b) PEI/MWCNT-COOH

### **b) Filme de PANi/PVS (Filme de Referência)**

Para análise das propriedades da PANi como sensor foi utilizado primeiramente um filme de Pani/PVS. A Pani é usada como polication, enquanto o PVS é usado como poliânion.

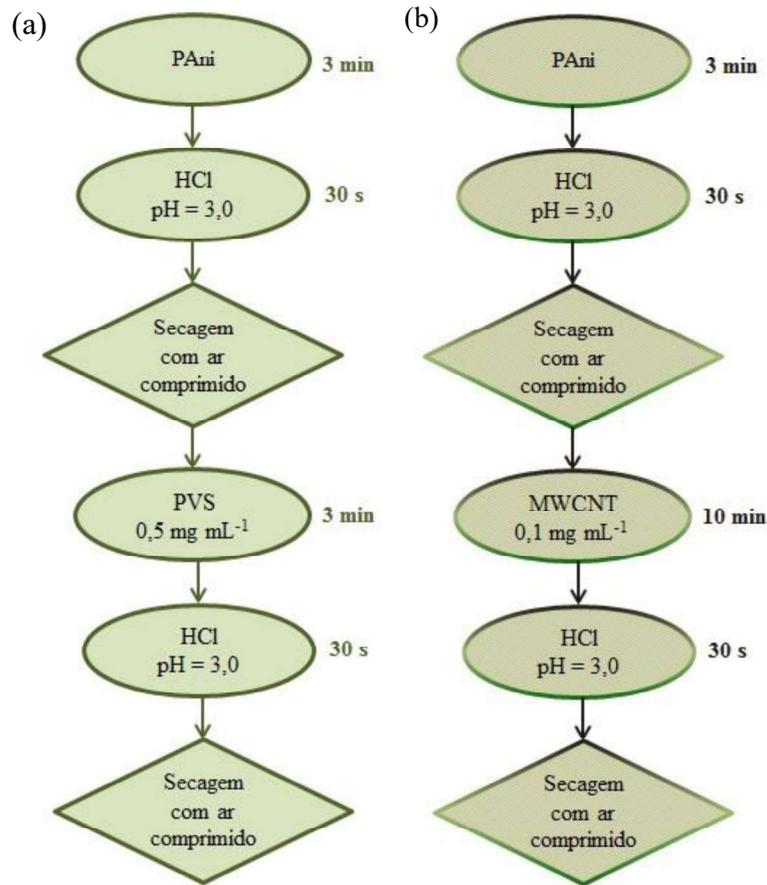
O procedimento de montagem das duas primeiras bicamadas é repetido conforme a Figura 14a e, após isso, inicia-se o crescimento do filme, utilizando o primeiro recipiente com solução de PANi, o segundo com solução de lavagem, o terceiro com solução de PVS e o quarto com solução de lavagem, conforme Figura 15a. O procedimento consiste na montagem de 1 bicamada, sendo repetido para se obter 10 bicamadas<sup>22</sup>.

O tempo de imersão na PANi foi definido em trabalho anterior do grupo através do estudo de cinética de crescimento<sup>15</sup>.

### **c) Filme de PANi/MWCNT-COOH**

O procedimento para a montagem das duas primeiras bicamadas é repetido conforme a Figura 14a e, após isso, inicia-se o crescimento do filme, utilizando o primeiro recipiente com solução de PANi, o segundo com solução de lavagem, o terceiro com dispersão de MWCNT-COOH e o quarto com solução de lavagem, conforme a Figura 15b<sup>22</sup>.

O tempo de imersão na suspensão de MWCNT-COOH foi definido em trabalho anterior do grupo através do estudo de cinética de crescimento<sup>22</sup>.



**Figura 15:** Sequencia de montagem dos filmes (a) PANi/PVS e (b) PANi/MWCNT-COOH

Este processo é repetido dependendo do número de bicamadas que se deseja no filme. No caso deste trabalho o procedimento foi realizado apenas 1 (uma) vez, para o filme de 1 (uma) bicamada, 3 (três), 5 (cinco), 7 (sete) e 10 (dez) vezes, para os respectivos filmes de 3 (três), 5 (cinco), 7 (sete) e 10 (dez) bicamadas.

A Tabela 2 resume as etapas para montagem dos filmes utilizadas neste trabalho.

**Tabela 2:** Resumo do procedimento para montagem dos filmes.

Filme	Recipiente 1 (Tempo: 3 min)	Recipiente 2 (Tempo 30 s.)	Recipiente 3	Tempo	Recipiente 4 (Tempo: 30 s.)	Número de bicamadas
PEI/MWCNT-COOH	PEI	Solução de Lavagem (HCl pH 3,0)	PVS	3 min.	Solução de Lavagem (HCl pH 3,0)	2
	PEI			10 min.		10
Pani/PVS	PEI		PVS	3 min.		2
	Pani		PVS	3 min.		10
Pani/MWCNT-COOH 1 bicamadas	PEI		PVS	3 min.		2
	Pani		MWCNT-COOH	10 min.		1
Pani/MWCNT-COOH 3 bicamadas	PEI		PVS	3 min.		2
	Pani		MWCNT-COOH	10 min.		3
Pani/MWCNT-COOH 5 bicamadas	PEI		PVS	3 min.		2
	Pani		MWCNT-COOH	10 min.		5
Pani/MWCNT-COOH 7 bicamadas	PEI	PVS	3 min.	2		
	Pani	MWCNT-COOH	10 min.	7		
Pani/MWCNT-COOH 10 bicamadas	PEI	PVS	3 min.	2		
	Pani	MWCNT-COOH	10 min.	10		

## 2.4. Análises

### a) Espectroscopia UV-vis

O espectrofotômetro UV-vis do GPNNS – Grupo de Pesquisa em Nanociência e Nanotecnologia Aplicada em Sensoriamento (modelo Genesys 10UV Scanning, Thermo Scientific) utilizado emite radiação eletromagnética na faixa compreendida entre 190 nm e 1000 nm. O feixe emitido passa através da amostra (que deve ser transparente) e um receptor indica quais comprimentos de onda foram absorvidos e quais foram transmitidos. O equipamento fornece uma curva de absorbância *versus* comprimento de onda (nm).

Inicialmente, foi feita a medição das soluções de PEI, PVS, PANi e da dispersão de MWCNT-COOH com o auxílio de uma cubeta de quartzo, utilizando como *baseline* a solução de HCl com pH 3,0. Em seguida, foi feita a medição de cada uma das bicamadas dos filmes de PEI/MWCNT-COOH, PANi/PVS e PANi/MWCNT-COOH crescidos sobre a lâmina de quartzo, usando o quartzo hidrofiliado e seco como *baseline*. Importante ressaltar que para atestar a eficiência do processo de hidrofilição da lâmina de quartzo foi feita uma leitura da mesma hidrofiliada e seca usando como *baseline* o ar, para comprovar que não haveriam bandas. Para analisar a estabilidade das soluções de estoque dos analitos, também, foram feitas medidas das mesmas com intervalo de 6 meses para comparação usando como *baseline* a solução de HCl com pH 3,0 ou água ultrapura, conforme o caso.

### b) Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

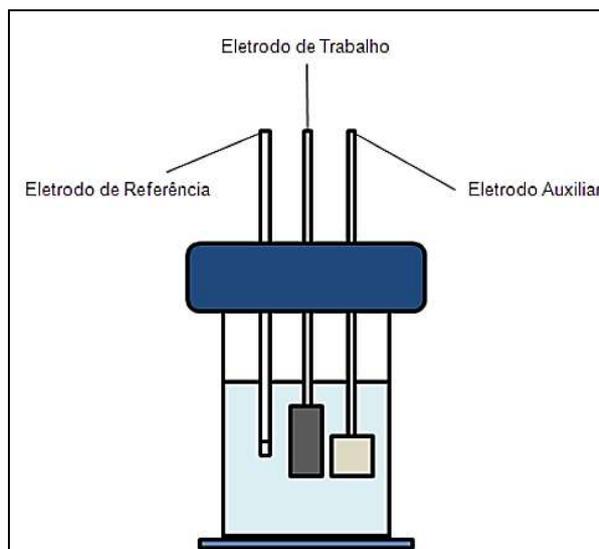
O Equipamento de FTIR do PPGCM - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (Modelo Nicolet IR200, Thermo Scientific) utilizado emite radiação eletromagnética na faixa do infravermelho próximo, compreendida entre os números de onda 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . O funcionamento deste equipamento é semelhante ao UV-vis, ou seja, o feixe emitido passa através da amostra (que deve ser transparente) e um receptor indica quais comprimentos de onda foram absorvidos e quais foram transmitidos. O equipamento fornece uma curva de transmitância *versus* número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

A *baseline* foi feita utilizando uma pastilha de KBr, preparada macerando-se o pó com o auxílio de almofariz e pistilo até que ficasse bem fino, e prensando-o em um molde para adquirir o formato de pastilha. Foi feita a medida do MWCNT-COOH seco e misturado ao KBr, sendo, também, preparado na forma de pastilha. Mediu-se o MWCNT-COOH com tempo de reação de 24 h e com tempo de reação de 8 h para comparação da funcionalização obtida em cada caso.

Foram feitas medidas para analisar a estabilidade das soluções de estoque dos analitos usando lâminas de silício como *baseline*. Para isso, as soluções em HCl e em água ultrapura foram gotejadas sobre a lâmina de silício e deixadas no dessecador por 24 h. O processo foi repetido 3 (três) vezes para garantir que haveria uma quantidade suficiente de material para a análise. Importante ressaltar que para atestar a eficiência do processo de limpeza da lâmina de silício foi feita uma leitura da mesma limpa e seca usando como *baseline* o ar, para comprovar que não haveriam bandas.

### c) Voltametria

O potenciostato do GPNNS (modelo PGSTAT 30, Autolab) foi utilizado para avaliar a atividade dos sensores, ou seja, dos filmes produzidos sobre a superfície do ITO, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. A célula eletroquímica consiste em um recipiente de vidro com capacidade para 10 mL e três eletrodos, sendo eles o eletrodo de trabalho (constituído da lâmina de ITO modificado com os diferentes filmes LbL), o de referência (eletrodo de calomelano saturado, ECS), e o contra-eletrodo (folha de Pt de área  $1,0 \text{ cm}^2$ ) que visa fechar o circuito e evitar a polarização (mudança de potencial) do eletrodo de referência.



**Figura 16:** Representação esquemática da célula eletroquímica<sup>22</sup>

Primeiramente, foi feita uma limpeza no recipiente de vidro utilizando uma solução de permanganato de potássio (ECIBRA),  $\text{KMnO}_4$  e peróxido de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo, em seguida, lavado com água ultrapura. O eletrodo de platina passa por um processo de ciclagem em uma solução de ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e o eletrodo de calomelano é lavado com água ultrapura e seco com papel macio.

Durante a fabricação do filme deve ser tomado o cuidado de manter a área recoberta do ITO constante, porque a corrente obtida durante a leitura depende da área. Para isso, foram cortados substratos de ITO a partir de uma placa com dimensões de 0,7 cm de largura por 1,5 cm de comprimento. Utilizou-se como recipiente para as soluções/suspensões do LbL *ependorfs* de 2 mL, cada um contendo 0,5 mL de solução/suspensão. Assim, pode-se obter filmes com áreas geométricas semelhantes (0,7cm X 1,0 cm).

Após isso, foram adicionados 8 mL de uma solução de  $\text{HCl}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH = 1,0) como solução eletrolítica, sendo aplicados potenciais ao sistema variando de 0,8 a 1,2 V e medida a corrente obtida. O pH ácido evita que ocorra a desprotonação da PANi imobilizada no filme. As alíquotas contendo o analito foram adicionadas utilizando soluções de estoque previamente preparadas de 4 ppm e 40 ppm dos analitos. Para cada alíquota adicionada, a solução foi agitada magneticamente durante 1 minuto e, então, fez-se a varredura de potenciais. Desta forma, o filme não foi exposto ao ar entre as medidas e a concentração da solução foi aumentada gradativamente, evitando a saturação do sensor.

#### d) Área Eletroativa

Para o cálculo da área eletroativa do eletrodo, foi preparada uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl, cloreto de potássio (Merck), com  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , hexacianoferrato (III) de potássio (Anidrol), utilizada como solução eletrolítica<sup>50</sup>. Para o eletrodo de ITO sem modificação e para os eletrodos de ITO modificados com os filmes de PEI/MWCNT-COOH, PANi/MWCNT-COOH e PANi/MWCNT-COOH invertido com 10 bicamadas, foram realizadas voltametrias cíclicas com diferentes velocidades de varredura, variando entre 25 e  $250 \text{ mV s}^{-1}$ . A janela de potenciais escolhida foi de -1,0 a 1,0 V, e as medidas iniciaram-se pela menor velocidade de varredura<sup>51</sup>.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Espectroscopia UV-Visível

##### a) Espectros das Soluções/Dispersão

A primeira medida de absorvância realizada, utilizando uma cubeta de quartzo, foi da solução de HCl com pH 3,0, usada como solução de lavagem e na preparação de todas as outras soluções/dispersões. Como *baseline*, foi utilizada água ultrapura. O resultado indica que não há bandas características para esta solução na faixa de comprimentos de onda de interesse, sendo possível utilizá-la como *baseline* das demais medidas. O uso do pH 3,0 para as soluções/dispersões usadas para o LbL deve-se a necessidade de estabilidade da PANi. Segundo a literatura, em pH menor que 2,5/2,7 e maior que 3,5/4,0 ocorre precipitação da PANi parcialmente dopada<sup>47,52</sup>.

A obtenção do espectro de absorção da solução de PEI 0,5 mg mL<sup>-1</sup> foi realizada utilizando a solução de HCl pH 3,0 como *baseline* e, novamente, viu-se que não existem bandas características para a solução nesta faixa de comprimento de onda. Por esta razão, o polieletrólito PEI é usado como polycation para a avaliação das propriedades do filme LbL MWCNT-COOH isolado, sem PANi.

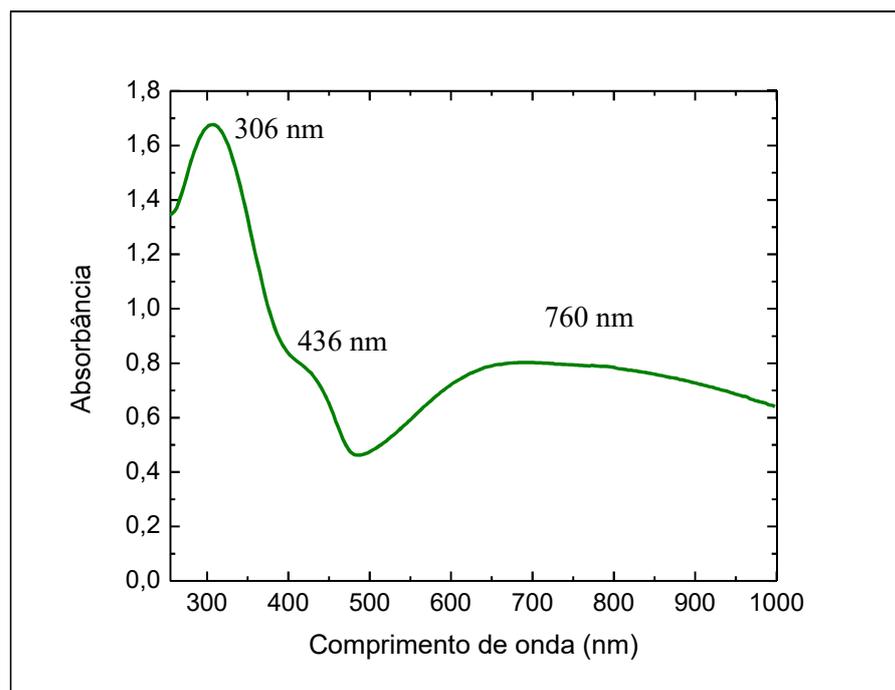
Para a solução de PVS 0,5 mg mL<sup>-1</sup> foi medida a absorvância, e não foi observada nenhuma banda na faixa do espectro utilizada. Devido a este fato, o polieletrólito PVS foi escolhido como poliânion para analisar as propriedades da PANi isolada, sem MWCNT-COOH.

Como já foi citado anteriormente, os compostos que apresentam bandas na faixa UV-visível do espectro são denominados cromóforos. Este é o caso da Pani e de outras moléculas orgânicas, que apresentam um espectro complexo porque existe a sobreposição de várias linhas de absorção de energia, formando bandas largas e aparentemente contínuas<sup>30</sup>.

No caso da PANi-ES ilustrado na Figura 17, a banda observada em 306 nm é devida a transição do elétron do orbital ligante  $\pi$  para o orbital antiligante  $\pi^*$  dos anéis benzênicos, também, presente na PANi-EB. As bandas observadas em 436 nm e 760 nm são característica da PANi-ES, ou seja, da PANi protonada e devida a formação dos polarons<sup>15,17,53</sup>.

A polianilina dopada, PANi-ES, possui radicais de poli(semiquinona), que é um radical positivo. No caso da PANi, diferentemente de outros polímeros condutores que possuem a carga positiva em um átomo de carbono, a carga positiva é concentrada, principalmente, nos átomos de nitrogênio<sup>17</sup>. Estes radicais são chamados de polarons e, assim como ocorre com os semicondutores inorgânicos, estes radicais incluem níveis de energia reduzindo o *gap* entre a banda de valência e a banda de condução<sup>54</sup>. A cadeia polimérica sofre uma distorção e pode assumir uma geometria que reduza a energia necessária para a ionização. Esta geometria é chamada geometria de equilíbrio do estado ionizado. Se a redução da energia de ionização causada pela distorção da molécula é maior que a energia necessária para a própria distorção, o processo de formação do íon, ou seja, de localização da carga, torna-se favorável. Neste caso, o processo de protonação, ou adição de um próton à cadeia. A estes radicais formados pela distorção da cadeia polimérica e com presença de níveis de energia reduzindo o *gap* entre as bandas de valência e condução dá-se o nome de polarons<sup>54</sup>.

O polaron inclui dois níveis de energia no *gap* existente entre as bandas de valência e condução. Um deles, logo acima da banda de valência, polaron ligante, e o outro, logo abaixo da banda de condução, polaron anti-ligante. O ombro observado em 436 nm deve-se a transição da banda de valência ao polaron de maior energia, ou seja, ao polaron anti-ligante. A banda em 760 nm atribui-se à transição do polaron ligante para o polaron anti-ligante<sup>55,56</sup>.

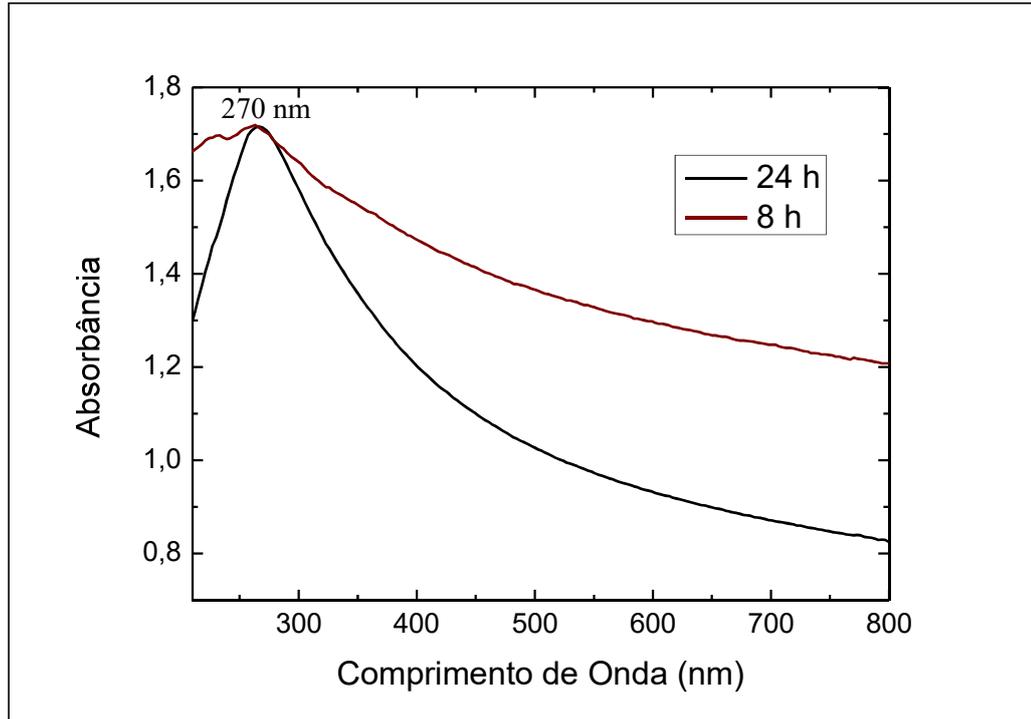


**Figura 17:** Espectro de absorção da solução de PANi em pH 3,0 (Diluição 1:12).

A condutividade da PANi é dependente do pH da solução, ou seja, da concentração de ânions inorgânicos. No caso deste trabalho, o pH utilizado para a solução foi 3,0 (três), portanto, a condutividade do polímero era de cerca de  $10^{-5} (\Omega \text{ m})^{-1}$ <sup>17</sup>.

A medida da absorvância para a dispersão de MWCNT-COOH indicou uma banda no comprimento de onda em 270 nm conforme a Figura 18, que pode ser atribuída a uma transição do orbital ligante  $\pi$  para o orbital antiligante  $\pi^*$ <sup>22</sup>. As diferenças dos comprimentos de onda para a mesma transição ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) deve-se ao fato de que a energia das ligações é influenciada pelos átomos circundantes, ou seja, compostos diferentes apresentarão bandas diferentes. Estas bandas largas são resultado da superposição de várias linhas, ou seja, de várias ligações  $\pi$  diferentes de um mesmo composto<sup>30</sup>.

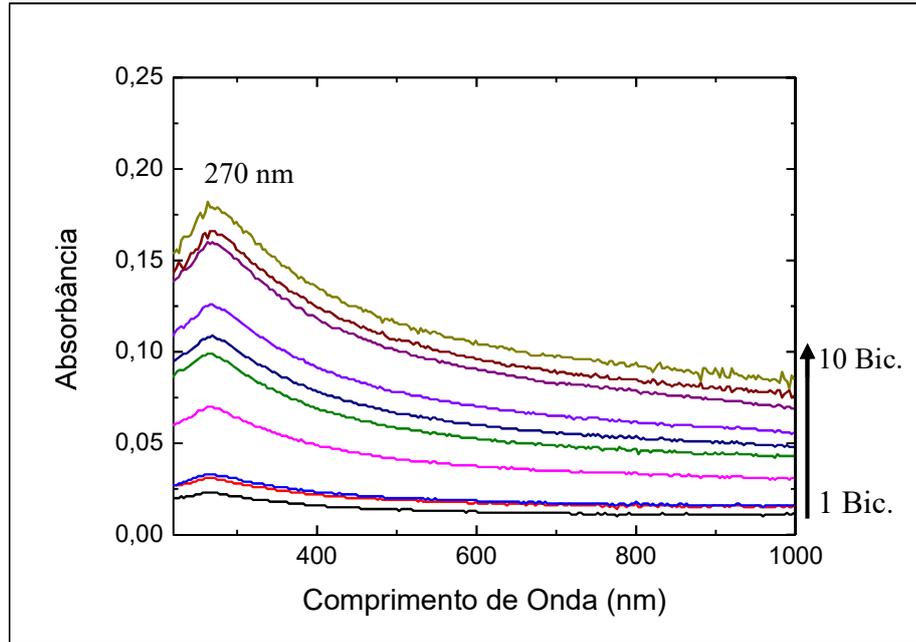
A comparação entre os dois métodos de funcionalização iniciou-se na massa obtida ao final da reação. Após 24 h, obteve-se cerca de 8 mg (20% da massa inicial de 40 mg), após 8h, obteve-se cerca de 22 mg (55% da massa inicial de 40 mg). Provavelmente, durante as 24 h de reação grande parte do carbono reage com o ácido e acaba sendo perdido, ou o próprio efeito do ultrassom gera quebras nas ligações dos carbonos ocasionando a perda, o que foi minimizado quando a reação durou apenas 8 h. Além disso, o espalhamento dos MWCNT funcionalizados em 8 h é maior que dos MWCNT de 24 h. Isto pode ser devido à maior presença de MWCNT-COOH inteiros na suspensão, ou seja, que não foram consumidos pelo ácido ou quebrados devido ao elevado tempo sob agitação no ultrassom. Foi observado o aparecimento de uma nova banda em 230 nm, o que pode ser atribuído, também, aos MWCNT-COOH inteiros presentes na suspensão, que com a modificação dos átomos circundantes das ligações  $\pi$  modificaram a energia necessária para sua excitação. Na literatura podem ser encontrados casos de estudo do comportamento óptico da suspensão de CNT em função de alterações morfológicas. Um comportamento muito semelhante foi encontrado para SWCNTs de diversos diâmetros utilizados no estudo. Pode-se fazer um paralelo para os MWCNT, como os utilizados neste estudo com diâmetro variando entre 110 e 170 nm. Segundo o estudo, o menor diâmetro (0,8 nm) utilizado apresentou sua menor banda em 206,1 nm, podendo variar até 250,9 nm para o maior diâmetro (2,59 nm)<sup>57</sup>. Esta influência pode ser extrapolada em termos da proximidade das folhas de grafeno do MWCNT, na amostra que teve menor tempo de reação, obtiveram-se bandas mais energéticas que no caso onde a amostra reagiu por um tempo maior e reduziu consideravelmente sua massa.



**Figura 18:** Espectros de absorção da dispersão de MWCNT-COOH em pH 3,0 (Diluição 1:2).

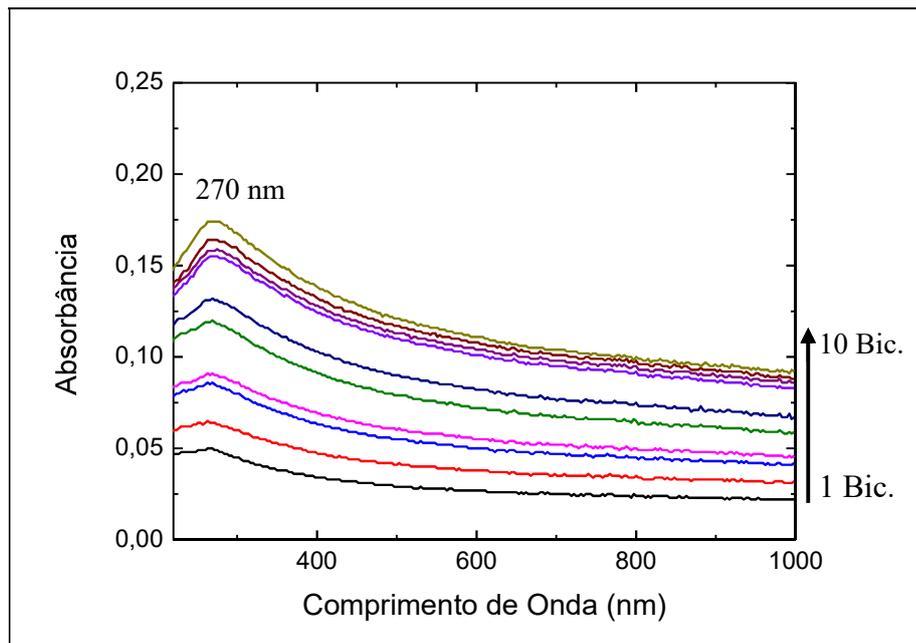
#### b) Espectros para os filmes LbL

A primeira análise foi feita para o filme de PEI/MWCNT-COOH sendo realizada uma medida para cada bicamada do filme automontado sobre uma lâmina de quartzo hidrofílica. É possível ver o crescimento do da absorbância filme, inclusive, reproduzindo a banda característica, em 270 nm, do MWCNT-COOH ilustrada na Figura 19. Outro fato importante é o espalhamento de luz observado, especialmente, na região de maiores comprimentos de onda (próximos a 1000 nm), que é devido à presença dos agregados de nanotubos, que por serem opacos impedem a passagem do feixe incidente. O espalhamento faz com que a absorbância seja maior que zero, mesmo em regiões onde não aparecem bandas de absorção. O crescimento do filme foi considerado pequeno (absorbância abaixo de 0,2) quando comparado ao trabalho feito anteriormente no grupo (absorbância em torno de 0,7)<sup>22</sup> e, para verificar se havia algum fator limitante para este crescimento, foram feitos 3 (três) testes. No primeiro, a solução de PEI com concentração igual a 0,5 mg mL<sup>-1</sup> e a dispersão de MWCNT-COOH apresenta concentração de 0,1 mg mL<sup>-1</sup>, após ter sido colocada durante 2 h no banho de ultrassom.



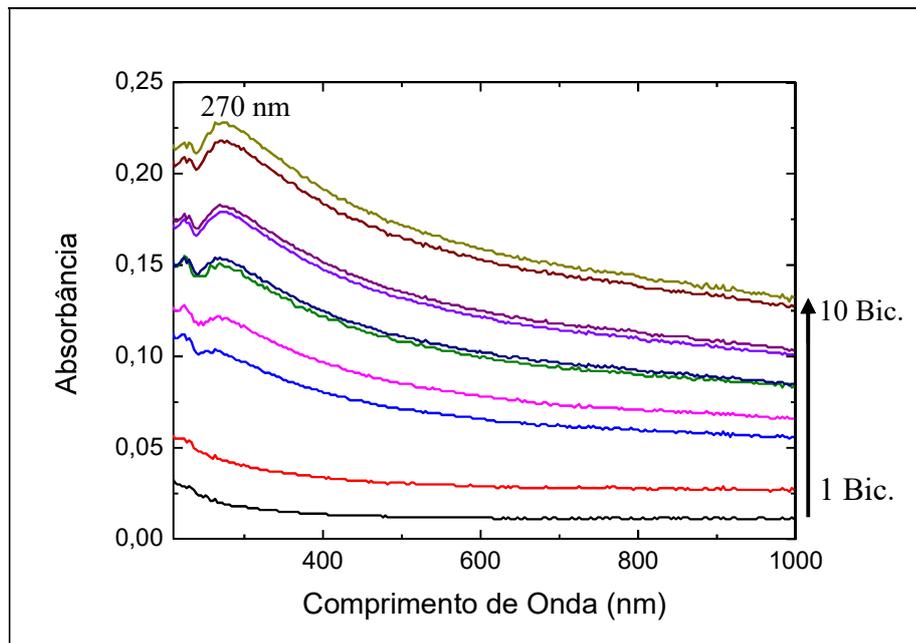
**Figura 19:** Espectros de absorção do filme de PEI/MWCNT-COOH (Teste 1:  $0,1 \text{ mg L}^{-1} + 2\text{h}$ ).

No segundo teste, a dispersão de MWCNT-COOH foi deixada durante 3 h no ultrassom, ou seja, 1 h a mais que no teste anterior. A intenção era que a ação do ultrassom causasse o rompimento de ligações  $\pi$ , fazendo com que os nanotubos se tornassem mais reativos e fossem incorporados em maior quantidade ao filme. O resultado é apresentado na Figura 20.



**Figura 20:** Espectros de absorção do filme de PEI/MWCNT-COOH (Teste 2:  $0,1 \text{ mg L}^{-1} + 3\text{h}$ ).

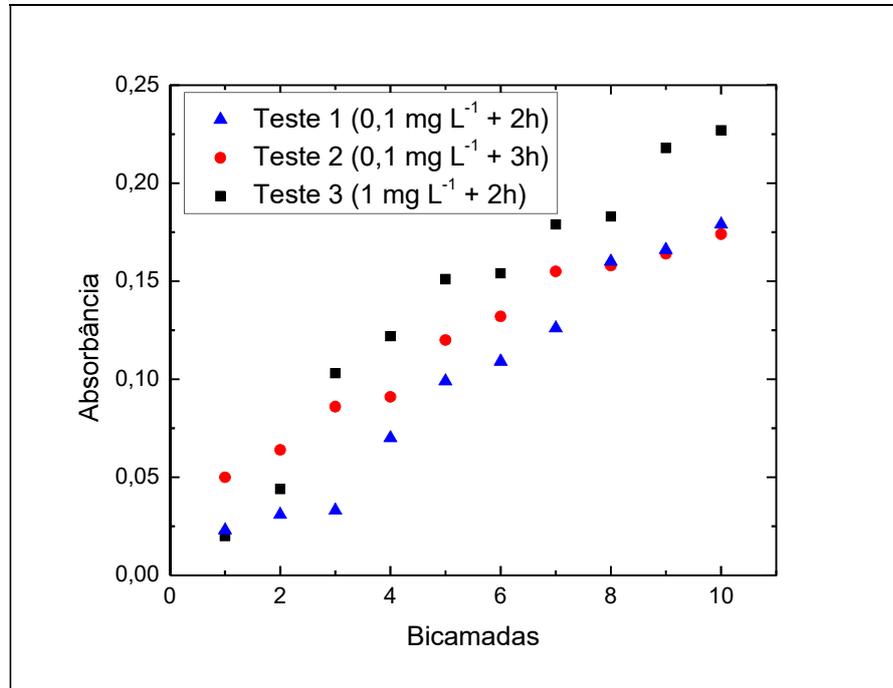
No terceiro teste o tempo no ultrassom da dispersão de MWCNT-COOH foi de 2 h (o mesmo do primeiro teste), porém a concentração da solução de PEI foi dobrada, ou seja, igual a  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ . Com isso, pretendeu-se que o aumento da concentração de polycations causasse um aumento da incorporação destes na superfície do substrato. Com mais polycations incorporados, mais cargas positivas estariam presentes para atrair os nanotubos, aumentando a sua presença dos mesmos no filme. O resultado está apresentado na Figura 21.



**Figura 21:** Espectros de absorção do filme de PEI/MWCNT-COOH (Teste 3:  $1 \text{ mg L}^{-1}$  + 2h).

Para comparar os 3 (três) testes foi construído o gráfico ilustrado na Figura 22, no qual é apresentada a maior absorbância obtida em função do número de bicamadas para os três testes. Como se pode notar comparando o teste 2 com o 1, o aumento no tempo de ultrassom resultou em um aumento inicial na taxa de crescimento do filme, mas não se consolidou como um aumento real da absorbância após as 10 bicamadas. Comparando-se o teste 3 com o 1, vê-se um aumento na absorbância final do filme (menor que 30%) que é insuficiente para reproduzir a absorbância atingida no trabalho anterior<sup>22</sup>. Como o tempo de ultrassom pode gerar quebras nas estruturas dos nanotubos e os espectros de absorção não mostraram aumento significativo, as condições do teste 2 foram descartadas. No caso do teste 3, o aumento da absorbância foi insuficiente, não justificando o aumento da concentração de PEI.

Sendo assim, as condições utilizadas no trabalho foram as do teste 1, ou seja, as mesmas das referências<sup>22,23</sup>.



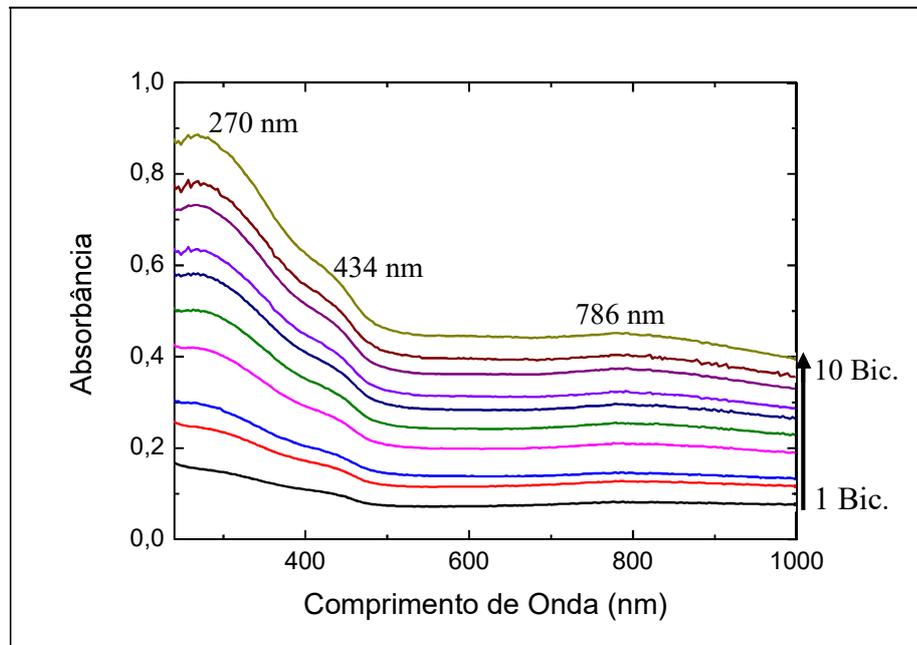
**Figura 22:** Gráfico comparativo do crescimento do filme de PEI/MWCNT-COOH.

Como a secagem do filme após cada etapa pode alterar a conformação das moléculas aderidas e reduzir o número de cargas disponíveis para a adsorção da camada seguinte, foi feito o teste de crescimento do filme realizando a secagem apenas no final das 10 bicamadas. Foi comprovada a decantação da suspensão de MWCNT-COOH causada pela transferência de moléculas de PEI do recipiente contendo polication, para o recipiente contendo poliânion. As moléculas de PEI agregam os nanotubos e formam pequenos conglomerados na suspensão, inicialmente não visíveis a olho nu, mas que depois precipitam no recipiente, que prejudicam a formação do filme. Desta forma, optou-se por manter a secagem entre cada etapa da montagem.

A análise do crescimento do filme de PAni/MWCNT-COOH forneceu os resultados apresentados na Figura 23. A primeira comparação em relação ao filme de PEI/MWCNT-COOH é que a absorbância final é cerca de 5 (cinco) vezes maior, ou seja, o filme contém uma concentração de nanotubo cerca de 5 (cinco) vezes maior. Uma explicação para esta diferença pode ser a transferência de moléculas de PEI para o béquer contendo MWCNT-COOH causando a aglomeração e precipitação da dispersão. Mesmo com a etapa de secagem intermediária, existe a possibilidade de ainda ocorrer a transferência de moléculas, porque

esta secagem elimina preferencialmente o excesso de água e, alguma molécula de PEI que estivesse adsorvida a superfície pode ter se soltado da mesma quando entrou em contato com a dispersão de carga oposta e, como citado anteriormente, inicialmente, a aglomeração não pode ser verificada visualmente, somente depois de decorrido um intervalo de tempo a precipitação é notada.

Outras observações importante são as bandas em 270 nm (Figura 18), característica do nanotubo, que apresenta-se mais larga devido a sobreposição com a da banda da PANi em 306 nm, e o aparecimento do ombro característico da Pani em 436 nm (Figura 17). A banda polarônica, em 760 nm também é observada, demonstrando que houve a combinação dos dois componentes no filme.

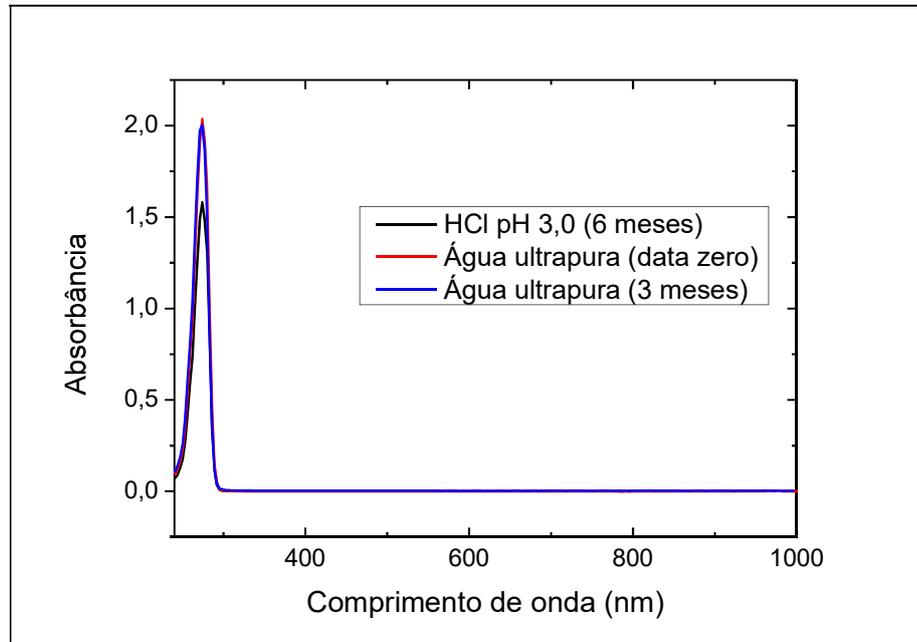


**Figura 23:** Espectros de absorção do filme de PANi/MWCNT-COOH.

### c) Espectros das soluções de estoque

Inicialmente, foram feitas soluções de estoque dos analitos utilizando a solução de HCl pH 3,0. Porém, com o passar do tempo, notou-se que o filme não respondia mais ao analito. Decidiu-se, então, verificar se não havia alteração da solução de estoque, obtendo-se o espectro ilustrado na Figura 24. Para a solução estocada em HCl, observou-se uma redução da banda de absorbância característica em 274 nm, enquanto que para a solução estocada em

água não houve alteração. Pode-se atribuir esta redução à quebra de ligações duplas do anel benzênico, contribuintes para a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  responsável pela banda, para a adição de outros átomos de cloro ao anel<sup>30</sup>.



**Figura 24:** Espectros de absorção das soluções estoque de 2-clorofenol (Diluição 1:20)

O mesmo foi feito para as soluções estoque de 3-clorofenol e fenol e os resultados mostraram que as soluções de analito feitas em água permanecem estáveis (resultados não mostrados).

### 3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

#### a) Nanotubos de Carbono

A Figura 25 apresenta os espectros de MWCNT-COOH obtidos em diferentes tempos de reações de funcionalização, com 8 h e 24 h de duração. A banda larga em  $3430 \text{ cm}^{-1}$  representa o estiramento da ligação O-H ( $2830$  a  $3580 \text{ cm}^{-1}$ ) vista apenas no CNT de 24h, pode ser atribuída à umidade do ar ou da pastilha de KBr, esta diferença entre as duas reações

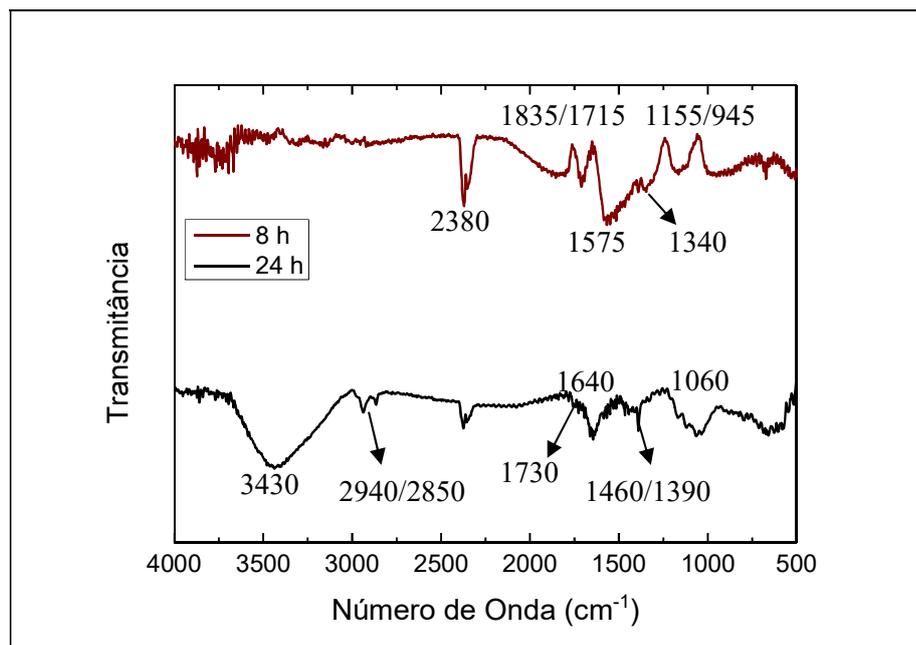
talvez seja devida a diferença na umidade relativa do ar nos dias das medições. Da mesma forma, a banda que aparece em  $2380\text{ cm}^{-1}$  em ambos os espectros, é atribuída à presença de gás carbônico, também devido a presença de ar no equipamento. As principais bandas dos espectros são apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3:** Bandas dos espectros de FTIR do MWCNT funcionalizados

Espectro 8 h ( $\text{cm}^{-1}$ )	Espectro 24 h ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intervalo ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibração
-	3430	2830 a 3580	Estiramento O-H
-	2940 e 2850	2690 a 3290	Estiramento simétrico e assimétrico C-H <sup>58</sup>
1715 e 1835	1730	1640 a 1840	Estiramento C=O dos grupos -COOH <sup>9</sup>
1575	1640	1575 a 1700	Estiramento C=C dos anéis benzênicos <sup>41</sup>
1340	1460 e 1390	1260 a 1480	Deformação angular O-H do grupo -COOH <sup>9</sup>
1155 e 945	1060	890 a 1260	Estiramento C-O em grupos -COOH <sup>59</sup>

As bandas devidas ao estiramento C=O e ao estiramento C-O são características da função carboxila incorporada ao MWCNT<sup>22,27,59</sup>.

O espectro do pó foi apresentado, uma vez que uma nova síntese para colocar grupos carboxílicos foi feita. Os espectros de FTIR de Pani e do nanocompósito não serão apresentados e podem ser vistos nas referências 22 e 27.



**Figura 25:** Espectros de FTIR do pó MWCNT-COOH em pastilha de KBr obtidos em diferentes tempos de funcionalização.

## b) Soluções de Estoque

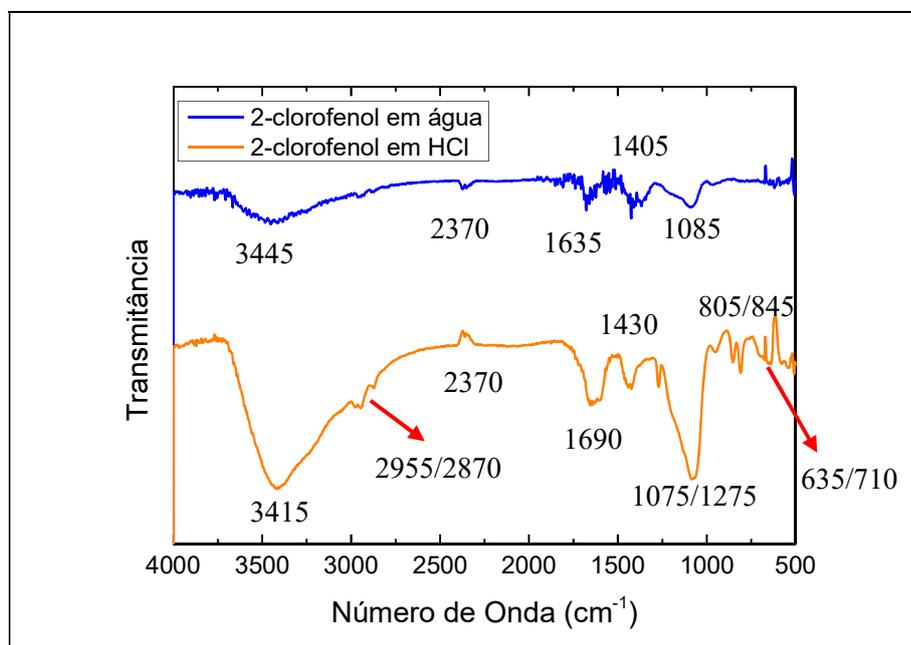
A Figura 26 apresenta o espectro do filme *casting* das soluções de estoque de 2-clorofenol armazenadas em solução de HCl pH = 3,0 e em água ultrapura. O procedimento utilizado para esta análise é descrito no item 2.d. A banda larga em 3415 e 3445  $\text{cm}^{-1}$ , observada em ambos espectros, representa o estiramento da ligação O-H (2830 a 3580  $\text{cm}^{-1}$ ), provavelmente devido à presença de água nas lâminas de silício, juntamente ao 2-clorofenol. Da mesma forma, a banda que aparece em 2370  $\text{cm}^{-1}$  em ambos os espectros, é atribuída à presença de gás carbônico do ar. As principais bandas dos espectros são apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4:** Bandas do Espectro de FTIR das soluções de estoque

2-clorofenol em água ( $\text{cm}^{-1}$ )	2-clorofenol em HCl ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intervalo ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibração
3445	3445	2830 a 3580	Estiramento O-H
-	2955 e 2870	2690 a 3290	Estiramento simétrico e assimétrico C-H em anéis aromáticos <sup>58</sup>
1635	1590	1575 a 1700	Estiramento C=C dos anéis benzênicos <sup>41</sup>
1405	1430	1340 a 1470	Deformação angular C-H <sup>59</sup>
1085	1075 e 1275	1260 a 1480	Deformação angular O-H <sup>9</sup>
-	805 e 845	600 a 900	Deformação dentro do plano C-H <sup>59</sup>
-	635 e 710	600 a 750	Estiramento C-Cl <sup>59</sup>

Nota-se que ocorreram o surgimento de várias bandas atribuídas ao estiramento e deformação das ligações C-H no espectro do 2-clorofenol armazenado em HCl em 2955, 2870, 1430 e 805 e 845  $\text{cm}^{-1}$ . Isto pode indicar a presença de um maior número de ligações C-H ou a mudança dos átomos circundantes dessas ligações. Outro surgimento das bandas em 635 e 710  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento da ligação C-Cl. A mudança no espectro de ambas soluções é visível e, é possível notar que os compostos analisados são diferentes. Como a única diferença no tratamento dado a ambos foi a armazenagem de um deles e solução de HCl pH = 3,0 e do outro em água ultrapura, podemos supor que os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , presentes na solução de pH = 3,0 se incorporaram nas moléculas de 2-clorofenol, formando compostos diferentes. Diminuindo o número de ligações duplas entre os carbonos do anel benzênico,

como demonstrado na Figura 24 e adicionando átomos de hidrogênio e cloro na estrutura da molécula, demonstrada pela mudança no espectro de FTIR.



**Figura 26:** Espectro de FTIR dos filmes *casting* das soluções de estoque

### 3.3. Voltametria Anódica de Redissolução por Onda Quadrada (SWASV)

#### a) Análise do 2-clorofenol

As análises utilizando a voltametria cíclica foram realizadas no trabalho da Juliana Souza<sup>22,27</sup>, sendo que os potenciais escolhidos para as análises levaram em consideração os íons  $H^+$ ,  $Cl^-$  e  $OH^-$  presentes na solução eletrolítica, para que as mesmas não fossem oxidadas/reduzidas durante a análise e sim, apenas o 2-clorofenol.

Para a determinação da concentração do analito 2-clorofenol foi utilizado o intervalo de potencial de 0,8V a 1,2V (*versus* ECS), uma vez que o pico de oxidação do analito ocorre no potencial igual a 1,0V. O potencial de deposição aplicado foi de -0,05V durante um intervalo de tempo de 60 segundos. A amplitude do pulso de potencial ( $\Delta E_s$ ), na etapa de redissolução utilizando voltametria de onda quadrada, foi de 50 mV e a frequência, de 15 Hz, ou seja, a largura do pulso ( $\tau/2$ ) foi de, aproximadamente, 0,067 segundos (igual ao inverso da frequência). Todos os parâmetros foram os mesmos utilizados no trabalho anterior<sup>22</sup>.

Para comparação, foram realizadas inicialmente, as análises nos filmes de PEI/MWCNT-COOH e PAni/PVS. As concentrações de 2-clorofenol utilizadas nas medidas são indicadas na Tabela 5. As concentrações foram escolhidas com base nos resultados obtidos em trabalhos anteriores<sup>22,27</sup>.

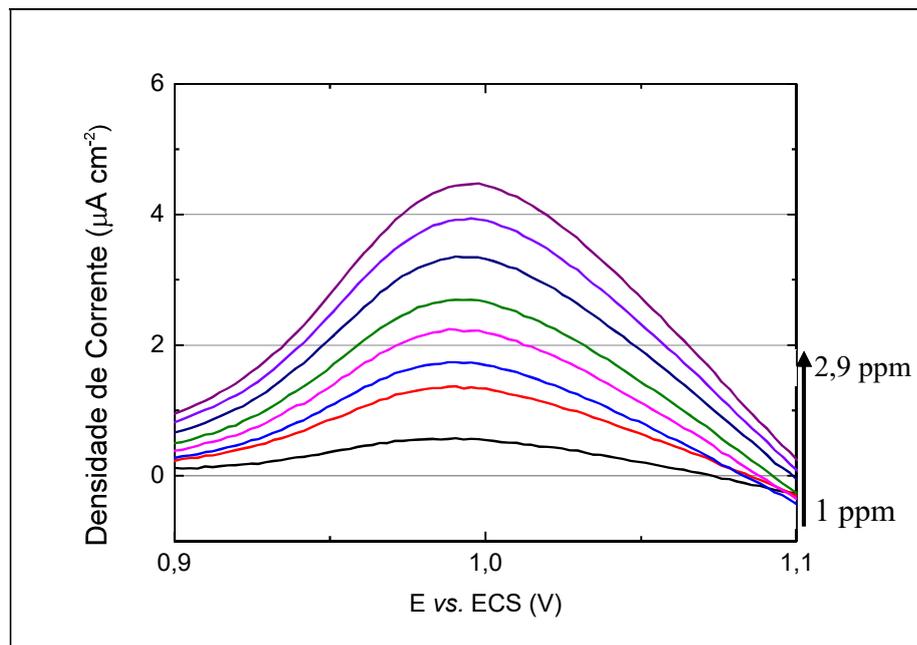
Como para o filme de PEI/MWCNT-COOH a menor concentração detectada foi de 4 ppm, desejava-se detectar uma concentração mais baixa, pois a legislação brasileira permite apenas concentrações inferiores a 1 ppm. Desta forma, foram escolhidos valores menores que 1 ppm, mas com uma diferença entre as medidas da ordem de 0,2 ppm, de maneira a localizar o limite mais baixo de quantificação antes da saturação do filme. Já nos filmes de PAni/PVS, esperava-se detectar em uma concentração mais baixa, mesmo que não tenha havido detecção para este filme no trabalho anterior<sup>22,27</sup>, então, foram escolhidos valores abaixo de 1 ppm, mas, com uma diferença entre as medidas de 0,12 ppm, acreditando-se na resposta rápida do filme<sup>22</sup>.

**Tabela 5:** Concentrações de 2-clorofenol utilizadas nas análises por SWASV dos filmes de PEI/MWCNT-COOH e PAni/PVS.

Filme	Concentrações de 2-clorofenol (ppb)	Filme	Concentrações de 2-clorofenol (ppb)
PEI/MWCNT-COOH	200	PAni/PVS	120
	400		240
	600		360
	1000		480
	1400		600
	1600		840
	1800		1080
	2000		1320
	2300		1560
	2600		1800
	2900		2040
			2520

Para o filme de PEI/MWCNT-COOH, os voltamogramas obtidos apresentam uma forte inclinação ascendente nos potenciais onde foi realizada a varredura. Esta inclinação deve-se ao início do processo de oxidação da água, cujo pico para as condições utilizadas ocorre em potenciais superiores a 1,5 V versus ECS, e dificulta a visualização dos picos de oxidação dos analitos. Devido a isto, foi realizada uma correção de *baseline*, que melhora a

visualização dos picos e não altera os resultados obtidos<sup>60</sup>. Na Figura 27, são apresentados os voltamogramas, com *baseline* corrigido, para o filme de PEI/MWCNT-COOH. O limite de quantificação inferior, ou seja, a concentração mínima que pode ser detectada com este filme foi 1 ppm ( $7,78 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Esta é a concentração máxima permitida pela legislação vigente em corpos de água doce<sup>2</sup>. Os resultados dos experimentos foram coerentes, apresentando corrente crescente com o aumento da concentração de analito, conforme esperado, sendo que as concentrações utilizadas não saturaram o eletrodo.

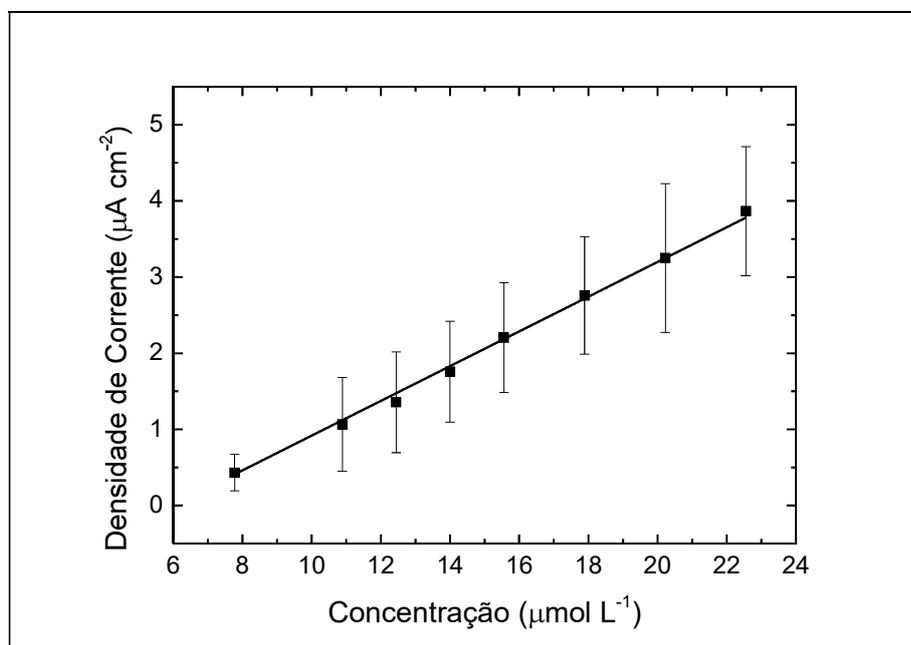


**Figura 27:** Voltamogramas do filme de PEI/MWCNT-COOH, com baseline corrigido, para o analito 2-clorofenol

Foi feita a triplicata das medidas do analito 2-clorofenol para obter a curva analítica para o filme de PEI/MWCNT-COOH apresentada na Figura 28. A curva analítica consiste em um gráfico da densidade de corrente  $J$  ( $\text{A cm}^{-2}$ ) em função da concentração de analito ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). A este gráfico adiciona-se uma linha de tendência linear e mede-se a inclinação (*slope*). Este dado fornece a sensibilidade do filme, ou seja, qual é a variação de densidade de corrente em função da variação da concentração ( $\Delta J/\Delta C$ ). Quanto maior for a inclinação da reta, mais sensível será o sensor e para o caso do filme avaliado, o *slope* da curva, ou seja, a sensibilidade é de  $2,28 \cdot 10^{-7} \text{ A mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$ . O cálculo do limite de detecção é feito pela equação abaixo<sup>41</sup>:

$$LD = \frac{3 \cdot \text{erro do coeficiente linear}}{\text{coeficiente angular}} \quad (6)$$

Utilizando os dados da Figura 28, obteve-se um limite de detecção de  $0,70 \mu\text{mol L}^{-1}$ .



**Figura 28:** Curva Analítica do filme de PEI/MWCNT-COOH para o analito 2-clorofenol.

Utilizando o filme de PANi/PVS não foram detectados picos em nenhuma das concentrações utilizadas. Isso, provavelmente, é devida a baixa condutividade do filme, que era de cerca de  $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ <sup>17</sup>. Para obter o aumento desta condutividade, deveria haver uma redução do pH da solução. Porém, isso reduziria, também, o pH da dispersão de MWCNT-COOH, que no caso é igual a 3,0, também, além de não ser recomendado que a solução de PANi para fabricação de filme LbL tenha um pH muito baixo, pois se tornaria instável<sup>47,52</sup>.

A constante de ionização ( $K_a$ ) da função ácida dos nanotubos pode ser admitida como sendo igual a do ácido acético, onde a carboxila está ligada a um átomo de carbono, ou seja, igual a  $1,8 \times 10^{-5}$  ( $\text{p}K_a = 4,75$ )<sup>61</sup>. Sendo assim, o pH igual a 3,0 desloca o equilíbrio da ionização no sentido da desprotonação da função carboxila, tornando-a menos ativa. Se houver a redução do pH para aumentar a condutividade da PANi, haverá uma maior desprotonação dos nanotubos e conseqüente redução da sua incorporação ao filme.

A incorporação de CNT no filme possibilita um aumento na condutividade do mesmo, combinado ao comportamento eletroquímico conhecido da PANi, o CNT aumenta a condutividade do sinal elétrico gerado pela reação, uma combinação de propriedades interessante para esta aplicação<sup>35</sup>.

Na análise dos filmes de PANi/MWCNT-COOH com 1, 3 e 5 bicamadas, foram utilizadas as concentrações de analito de 1 ppm e 2 ppm, não havendo nenhuma resposta dos filmes. Os filmes com menor quantidade de bicamadas, contém menor quantidade de PANi adsorvida, sendo assim, a resposta dos filmes é bastante limitada, pois o mesmo para de responder quando toda a PANi do filme é oxidada. Devido a isto, as concentrações testadas foram escolhidas para obter uma resposta imediata do sensor, sem repetir medidas, mesmo para o filme com mais bicamadas (5 bicamadas). Pois se houvesse começado por concentrações mais baixas, o filme logo pararia de responder após 2 ou 3 medidas, sendo necessário outro filme para continuar, o que não seria correto, pois todas as medidas devem ser feitas no mesmo filme.

Para os filmes de PANi/MWCNT-COOH com 7 e 10 bicamadas, as concentrações são indicadas na Tabela 6. Devido à maior quantidade de PANi presente no filme, foi possível realizar uma maior número de medidas, antes de oxidar todo o polímero. O filme com 10 bicamadas permitiu um número maior de concentrações, iniciando na concentração de 3 ppb que é aceitável para água potável (própria para consumo)<sup>2</sup>. As concentrações utilizadas no filme de 7 bicamadas foram as mesmas utilizadas no filme de PANi/PVS, pelas mesmas razões.

**Tabela 6:** Concentrações de 2-clorofenol utilizadas nas análises por SWASV dos filmes de PANi/MWCNT-COOH – 7 e 10 bicamadas

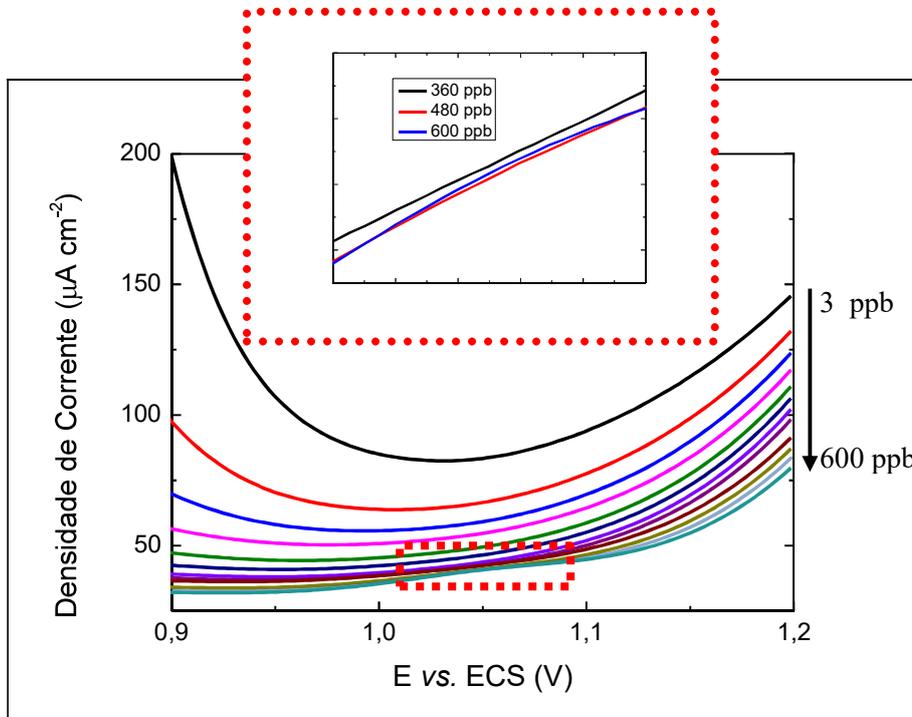
Filme	Concentrações de 2-clorofenol (ppb)	Filme	Concentrações de 2-clorofenol (ppb)
PANi/MWCNT-COOH 7 bicamadas		PANi/MWCNT-COOH 10 bicamadas	3
			6
			9
			12
			30
			60
	120		90
	240		120
	360		240
	480		360
	600		480
	840		600
	1080		720
	1320		840
	1560		960
1800	1200		
2040	1440		
2520	1560		
	1680		
	1800		
	1920		
	2040		
	2520		

Para o filme de 7 bicamadas, a concentração mínima que pôde ser detectada foi 1600 ppb ( $12,13 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), ou seja maior que a concentração máxima permitida pela legislação em água doce. Desta forma, não será adequado utilizar o filme de 7 bicamadas para detecção de 2-clorofenol no meio ambiente.

Para o filme de 10 bicamadas, os voltamogramas são apresentados na Figura 29, onde se pode notar que o limite de quantificação inferior foi de 600 ppb (ou  $4,67 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), ou seja, abaixo do limite máximo permitido, indicando que o sensor pode ser adequado para fins de controle ambiental. Neste caso, também, houve coerência dos resultados relacionando o aumento da corrente com o aumento da concentração de analito, uma vez que as concentrações utilizadas nas leituras não saturaram o eletrodo.

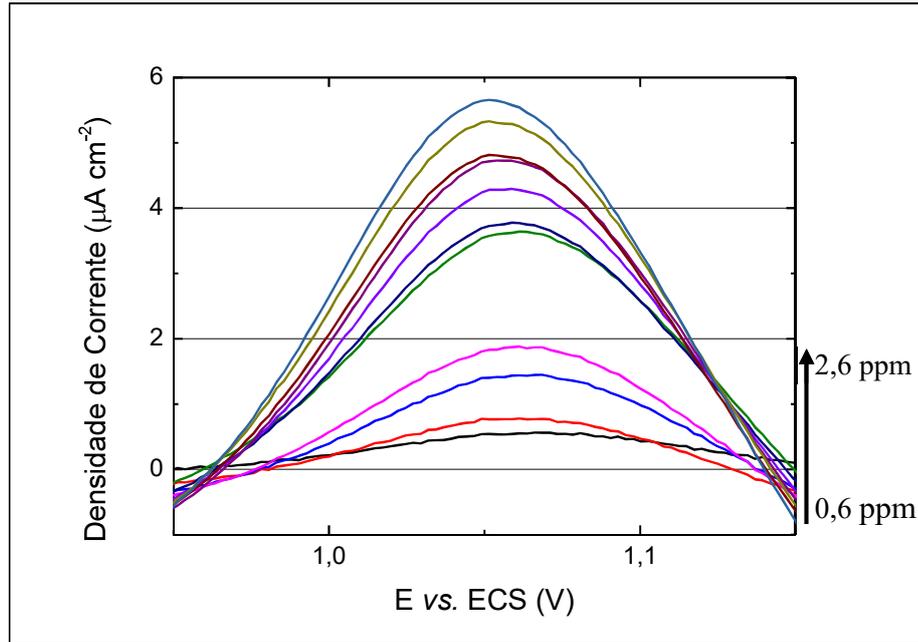
No início da análise, a corrente começa alta e vai diminuindo com cada medida até que se aproxima de uma estabilização. Isto acontece devido a corrente de oxidação da PANi, que vai diminuindo, conforme a PANi vai oxidando a cada medida. Em um determinado

momento, nota-se uma inversão, e a corrente começa a aumentar novamente, logo em seguida, surge o pico do analito, como apresentado na Figura 29.



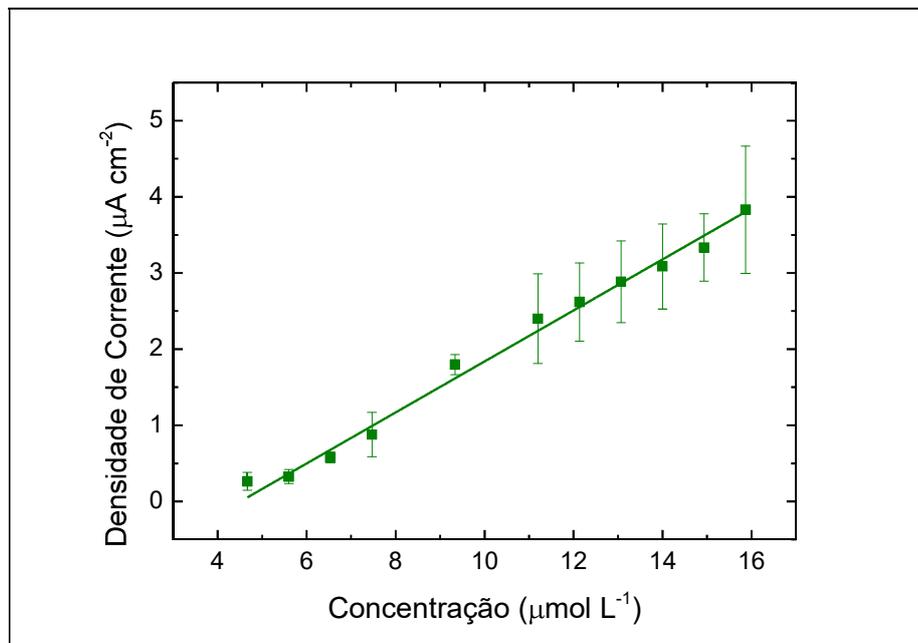
**Figura 29:** Voltamogramas do filme de PANi/MWCNT-COOH durante as primeiras leituras até a sua estabilização. No detalhe, o momento em que a corrente começa a aumentar em 600 ppb.

Em referências na literatura, é realizado um pré-condicionamento da PANi com 10 a 20 ciclagens realizadas antes da voltametria para obter voltamogramas reprodutíveis<sup>19</sup>. No caso deste trabalho, as primeiras leituras com uma concentração bastante baixa funcionaram como um pré-condicionamento. Aqui, novamente, foi realizada a correção de *baseline* devido à oxidação da água que ocorre nos potenciais utilizados na varredura, como visto na Figura 30. Esta correção não altera os picos obtidos, apenas os evidencia<sup>57</sup>.



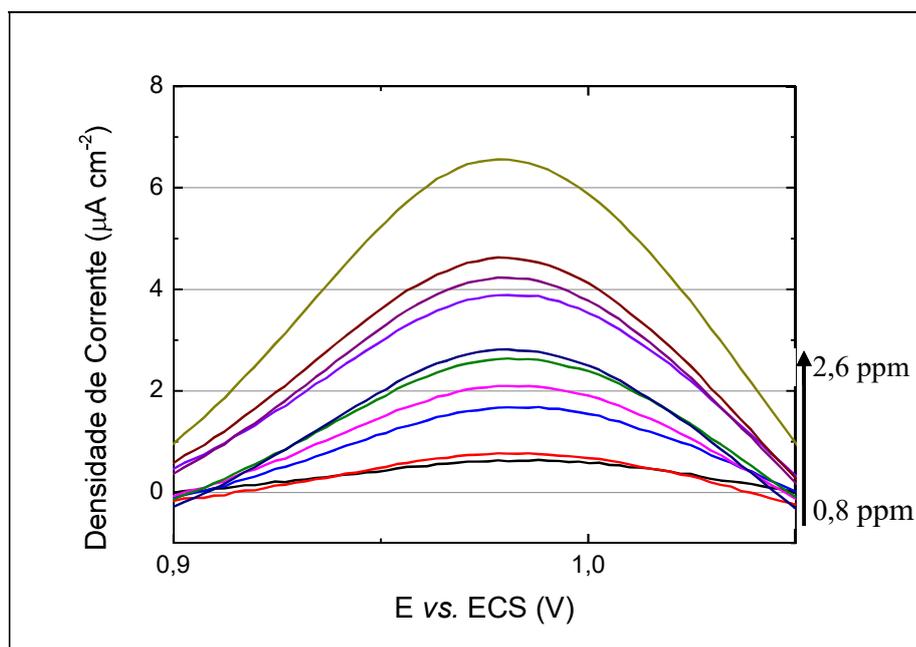
**Figura 30:** Voltamogramas do filme de PANi/MWCNT-COOH – 10 bicamadas, com baseline corrigido, para o analito 2-clorofenol

Na Figura 31 é apresentada a curva analítica do filme de PANi/MWCNT-COOH com 10 bicamadas. A sensibilidade obtida foi de  $3,35 \cdot 10^{-7} \text{ A mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$ , e seu limite de detecção é de  $1,35 \mu\text{mol L}^{-1}$ .



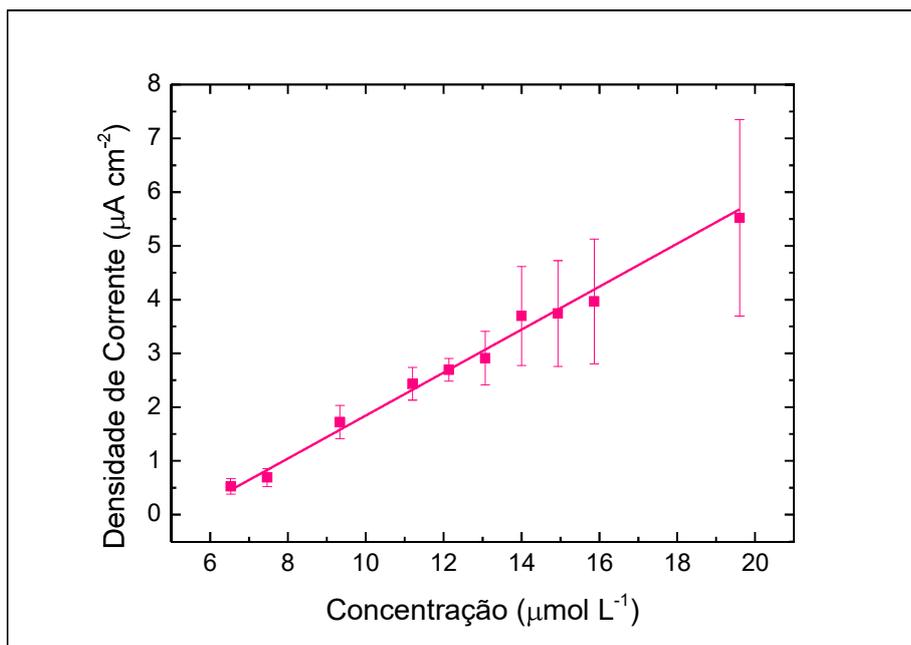
**Figura 31:** Curva Analítica do filme de PANi/MWCNT-COOH para o analito 2-clorofenol

Como o único filme de PANi/MWCNT-COOH com uma resposta satisfatória, detectando o analito em concentrações menores que a metade do limite estabelecido na legislação de 1 ppm, foi o de 10 bicamadas, foi realizado um teste deste filme com a última camada invertida, ou seja, a última camada do filme era de PANi, e não de nanotubo como no caso anterior. Os voltamogramas obtidos para este filme invertido são apresentados na Figura 32 e apresenta um limite de quantificação inferior de 0,84 ppm ( $6,53 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), podendo ser utilizado como sensor ambiental por estar abaixo de 1 ppm requerido.



**Figura 32:** Voltamogramas do filme de PANi/MWCNT-COOH – 10 bicamadas - invertido, com baseline corrigido, para o analito 2-clorofenol

A curva analítica do filme de PANi/MWCNT-COOH invertido é apresentada na Figura 33. A sensibilidade do sensor é de  $3,99 \cdot 10^{-7} \text{ A mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$  e o limite de detecção é de  $1,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Como pode ser observado pelas barras de erro apresentadas no gráfico, o filme de PANi/MWCNT-COOH invertido apresentou problemas de reprodutibilidade, especialmente após a realização de algumas medidas. Isso demonstra que sua saturação ocorre de maneira mais rápida que no filme de PANi/MWCNT-COOH, talvez pela exposição direta dos sítios ativos da PANi na última camada.



**Figura 33:** Curva Analítica do filme de PANi/MWCNT-COOH – 10 bicamadas invertido para o analito 2-clorofenol

Os valores de limites de quantificação, sensibilidade e limites de detecção para os filmes viáveis são apresentados na Tabela 7. Ressaltando que os filmes de PANi/PVS e PANi/MWCNT-COOH com 1, 3, 5 e 7 bicamadas não foram considerados viáveis como sensores ambientais, uma vez que detectam valores superiores aos permitidos na legislação.

É possível notar que o menor limite de quantificação foi obtido para o filme de PANi/MWCNT-COOH, embora o menor limite de detecção seja do filme de PEI/MWCNT-COOH. É importante ressaltar que o limite de detecção do equipamento pode ser definido da seguinte maneira: a razão sinal / ruído, onde o sinal medido para a concentração do analito seja, no mínimo três vezes maior que o ruído do equipamento. Desta forma, é um cálculo teórico que indica um limite abaixo do qual as leituras não possuem confiabilidade, ou seja, as medidas realizadas, assim como os limites inferiores de quantificação devem estar sempre acima deste valor calculado<sup>62</sup>. Sendo assim, o limite de detecção não deve ser adotado para comparação entre os filmes, por se tratar de um valor teórico, enquanto o limite de quantificação é um valor medido.

Outro detalhe importante é a sensibilidade do filme, cujo maior valor é do filme de PANi/MWCNT-COOH invertido, porém como o valor encontrado para o filme de PANi/MWCNT-COOH foi próximo, cerca de 16% menor, pode-se considerar que foram equivalentes. Sendo assim, o filme de PANi/MWCNT-COOH é o mais indicado para a detecção de 2-clorofenol em água em valores de concentração abaixo de 1 ppm.

**Tabela 7:** Resultados obtidos para a análise de detecção do 2-clorofenol.

Filme	Limite de Quantificação ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Limite de Detecção ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Sensibilidade ( $\times 10^{-7} \text{ A mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$ )
PEI/MWCNT-COOH	7,78	0,7	2,28
PAni/MWCNT-COOH	4,67	1,35	3,35
PAni/MWCNT-COOH Invertido	6,53	1,02	3,99

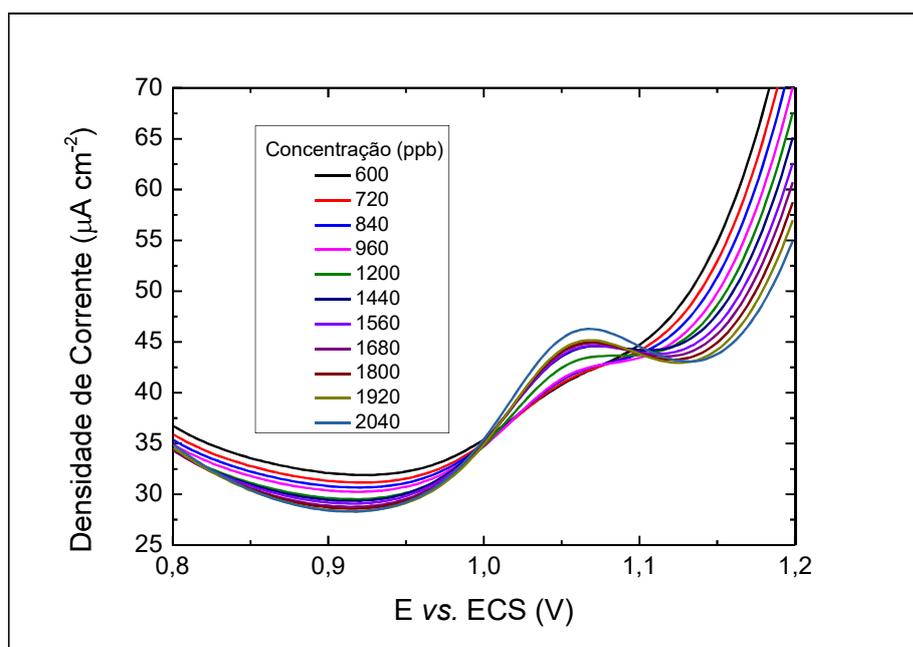
Buscando melhores resultados, foram realizados dois experimentos com o filme de PAni/MWCNT-COOH. Um deles consistiu em não secar o filme após cada camada, pois, acredita-se que o processo de secagem, por mais sutil que seja o fluxo de ar utilizado, altera a posição das moléculas adsorvidas na superfície, formando uma superfície mais rugosa e irregular.

Neste procedimento o filme era transferido de um recipiente a outro, respeitando os tempos de imersão citados anteriormente sem que houvesse preocupação com a secagem do filme para não contaminação da solução/suspensão de carga oposta. O resultado obtido foi que houve a contaminação da suspensão de nanotubo que precisou ser trocada no mínimo 3 vezes, quando foi possível notar a precipitação. O filme obtido não respondeu na voltametria de onda quadrada, ou seja, não detectou o analito.

Acredita-se que o que ocorreu foi que as moléculas de PAni que não estavam fortemente adsorvidas na superfície do substrato se soltaram na suspensão de nanotubo e causaram a sua coagulação. Se houvesse o processo de secagem e a retirada do excesso de água do filme, a adsorção seria mais efetiva, pois não haveria tantas moléculas de água solvatando a molécula de PAni e, ao invés de soltar-se do substrato, o polícatión atrairia eletrostaticamente os CNT para se adsorverem. O procedimento de secagem entre cada camada, então, pode ser benéfico para a montagem do filme, uma vez que possibilita um acúmulo maior de material no mesmo. Com relação ao aumento da rugosidade devido ao fluxo de ar utilizado na secagem, seu efeito pode ser o aumento da área da superfície do filme, e conseqüentemente, possibilitar a acomodação de um maior número de moléculas do analito sobre a mesma.

Outro teste realizado foi à diminuição do volume adicionado nas alíquotas a fim de obter um maior número de pontos na curva de calibração. Apesar de apresentar resposta para a presença do analito, ocorre que a cada medida há uma diminuição da corrente. Isso pode ser notado na Figura 34, onde vemos que, ao mesmo tempo em que ocorre um aumento de

corrente no potencial 1,0 V, nos potenciais 0,8 e 1,2 V, a queda de corrente pode ser notada. A redução das alíquotas fez com que o aumento da corrente no potencial 1,0 V não superasse a queda causada pela oxidação da PANi, desta forma, não pudemos obter resultados para uma curva de calibração.

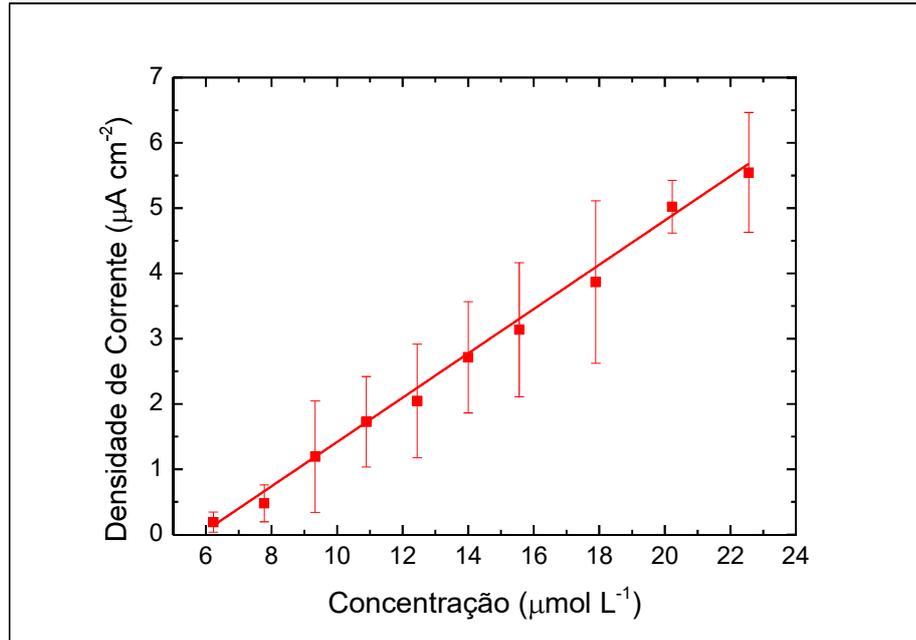


**Figura 34:** Voltamograma do Filme PANi/MWCNT-COOH para o analito 2-clorofenol

### b) Análise do 3-clorofenol

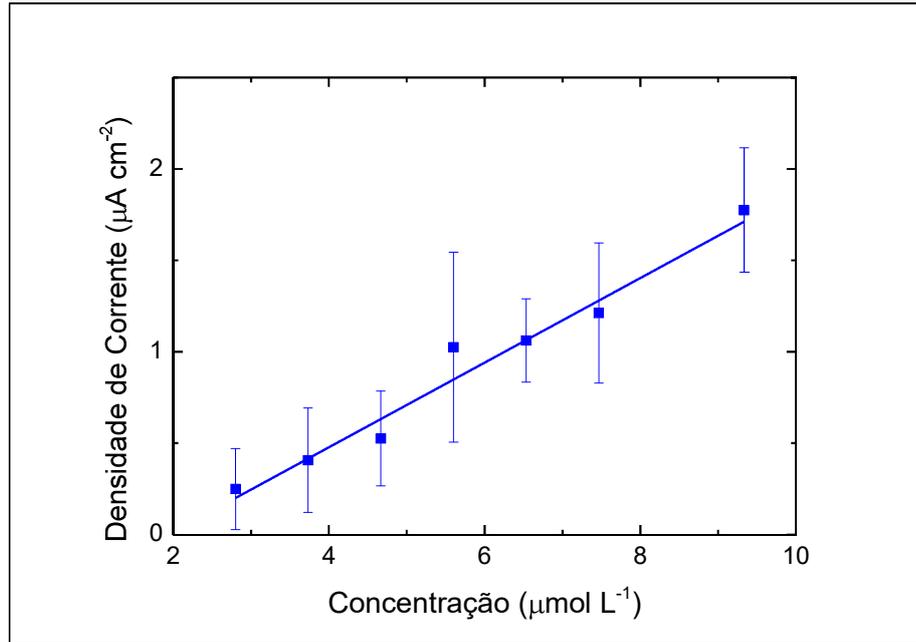
Após os testes feitos para o analito 2-clorofenol, foram escolhidos os filmes com melhor desempenho para testá-los na detecção de 3-clorofenol. O procedimento e as concentrações testadas foram os mesmos. A correção da linha de base, também foi realizada. Os filmes escolhidos foram PEI/MWCNT-COOH, PANi/MWCNT-COOH com 10 bicamadas e PANi/MWCNT-COOH com 10 bicamadas invertido.

A curva analítica do filme de PEI/MWCNT-COOH é apresentada na Figura 35. A sensibilidade obtida foi de  $3,39 \times 10^{-7} \text{ A mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$ , e seu limite de detecção é de  $0,72 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Nota-se que houve um aumento da sensibilidade (cerca de 50%) e diminuição do limite de quantificação inferior ( $800 \text{ ppb}$  ou  $6,22 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) para cerca de 80% do valor quando comparado com o mesmo filme na detecção de 2-clorofenol, porém o limite de detecção manteve-se praticamente o mesmo, com uma variação de cerca de 3%.



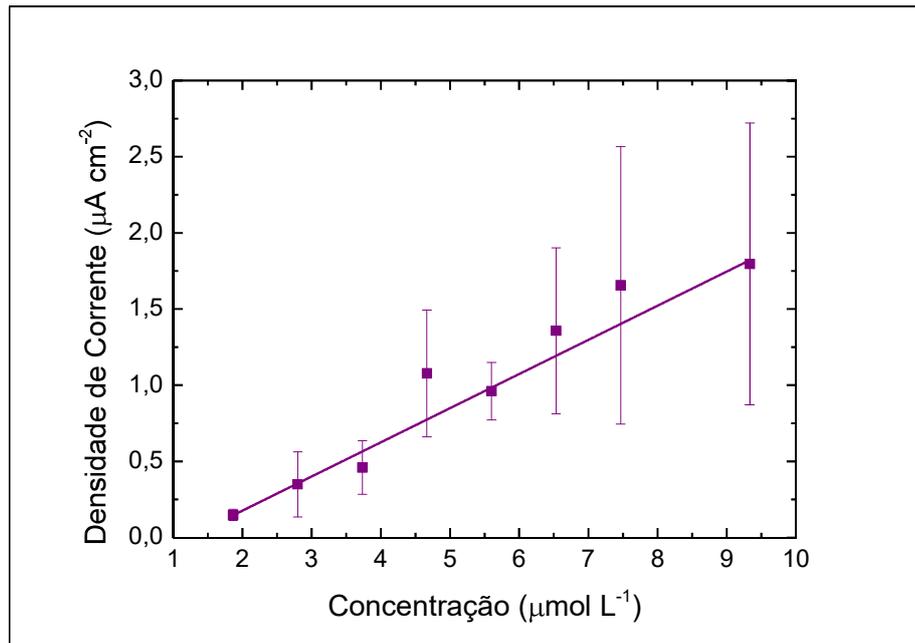
**Figura 35:** Curva Analítica do filme de PEI/MWCNT-COOH para o analito 3-clorofenol.

Para o filme de PAni/MWCNT-COOH a curva analítica é apresentada na Figura 36. A sensibilidade obtida foi de  $2,31 \times 10^{-7} \text{ A mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$ , e seu limite de detecção é de  $1,08 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Apesar da redução da sensibilidade para cerca de 70% do valor anterior, houve uma diminuição significativa do limite de quantificação inferior (360 ppb ou  $2,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), cujo valor foi 60% do valor obtido para o 2-clorofenol e do limite de detecção ( $1,08 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), cujo valor foi 80% quando comparado com o 2-clorofenol. Em ambos os casos, 2-clorofenol e 3-clorofenol, a detecção ocorreu em valores menores que os do filme PEI/MWCNT-COOH, demonstrando a melhor aplicabilidade do filme de nanocompósito para a finalidade de detecção ambiental.



**Figura 36:** Curva Analítica do filme de PANi/MWCNT-COOH – 10 bicamadas para o analito 3-clorofenol

A curva analítica do filme de PANi/MWCNT-COOH invertido é apresentada na Figura 37. A sensibilidade do sensor é de  $2,24 \times 10^{-7} \text{ A mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$  e o limite de detecção é de  $0,50 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Novamente, pode-se observar a dificuldade para reproduzir os resultados de detecção do filme devido as barras de erro apresentadas no gráfico. Interessante notar que o comportamento do filme foi semelhante ao filme de PANi/MWCNT-COOH, havendo uma diminuição da sensibilidade para cerca de 55% do valor anterior, porém uma redução significativa do limite de quantificação inferior ( $0,24 \text{ ppm}$  ou  $1,87 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) para cerca de 30% do valor obtido para o 2-clorofenol, e do limite de detecção ( $0,50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) cerca de 50% do apresentado pelo 2-clorofenol.



**Figura 37:** Curva Analítica do filme de PANi/MWCNT-COOH – 10 bicamadas invertido para o analito 3-clorofenol

A Tabela 8 mostra um comparativo dos resultados obtidos para os analitos 2-clorofenol e 3-clorofenol.

**Tabela 8:** Resultados obtidos para a análise de detecção do 2-clorofenol e 3-clorofenol

Filme	Analito	Limite de Quantificação ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Limite de Detecção ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Sensibilidade ( $\times 10^{-7} \text{ A mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$ )
PEI/MWCNT-COOH	2-clorofenol	7,78	0,7	2,28
	3-clorofenol	6,22	0,72	3,39
(PANi/MWCNT-COOH) <sup>10</sup>	2-clorofenol	4,67	1,35	3,35
	3-clorofenol	2,80	1,08	2,31
(PANi/MWCNT-COOH) <sup>10</sup> Invertido	2-clorofenol	6,53	1,02	3,99
	3-clorofenol	1,87	0,5	2,24

O composto 3-clorofenol é considerado de difícil detecção pelo método eletroquímico devido ao efeito de passivação que o mesmo causa na superfície do eletrodo<sup>63</sup>. Talvez, devido a este fato, tenhamos uma menor sensibilidade dos filmes de PANi/MWCNT-COOH e PANi/MWCNT-COOH invertido para este analito, embora o limite de quantificação inferior tenha sido mais baixo que para o analito 2-clorofenol. Para o filme de PEI-MWCNT-COOH não foi observada mudança significativa neste sentido. Outro fato que chama a atenção são os limites de quantificação encontrados para os filmes analisados. Conforme a Tabela 9, pode-se notar que o limites de quantificação são menores para o analito 3-clorofenol utilizando os

filmes de PANi/MWCNT-COOH e PANi/MWCNT-COOH invertido, porém a mesma redução não é observada para filme de PEI/MWCNT-COOH. Estas observações podem indicar que a passivação da superfície ocorre apenas nos filmes que contém PANi como última camada (invertida) ou não, sendo que o filme apenas de nanotubo sem PANi não foi passivado. O efeito de passivação é causado pela formação de um filme polimérico, que adere a superfície do eletrodo, durante a oxidação dos compostos fenólicos<sup>64</sup>.

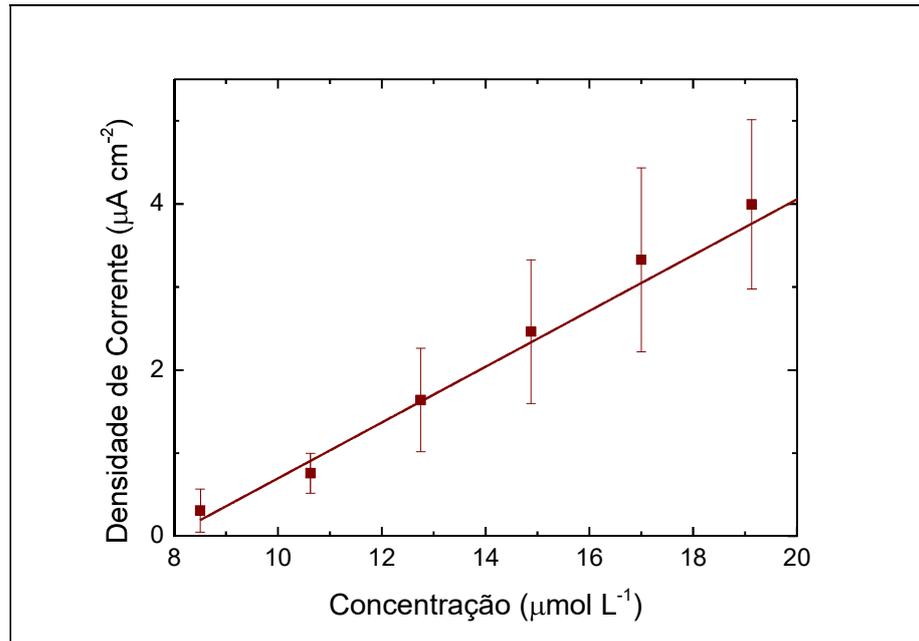
**Tabela 9:** Limites de Quantificação e de Detecção do 2-clorofenol e 3-clorofenol

Filme	Analito	Limites de quantificação Linear ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Faixa ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )
PEI/MWCNT-COOH	2-clorofenol	7,78 - 22,55	14,77
	3-clorofenol	6,22 - 22,55	16,33
(PANi/MWCNT-COOH) <sup>10</sup>	2-clorofenol	4,67 - 15,87	11,20
	3-clorofenol	2,80 - 9,33	6,53
(PANi/MWCNT-COOH) <sup>10</sup> Invertido	2-clorofenol	6,53 - 19,60	13,07
	3-clorofenol	1,87 - 9,33	7,46

### c) Análise do fenol

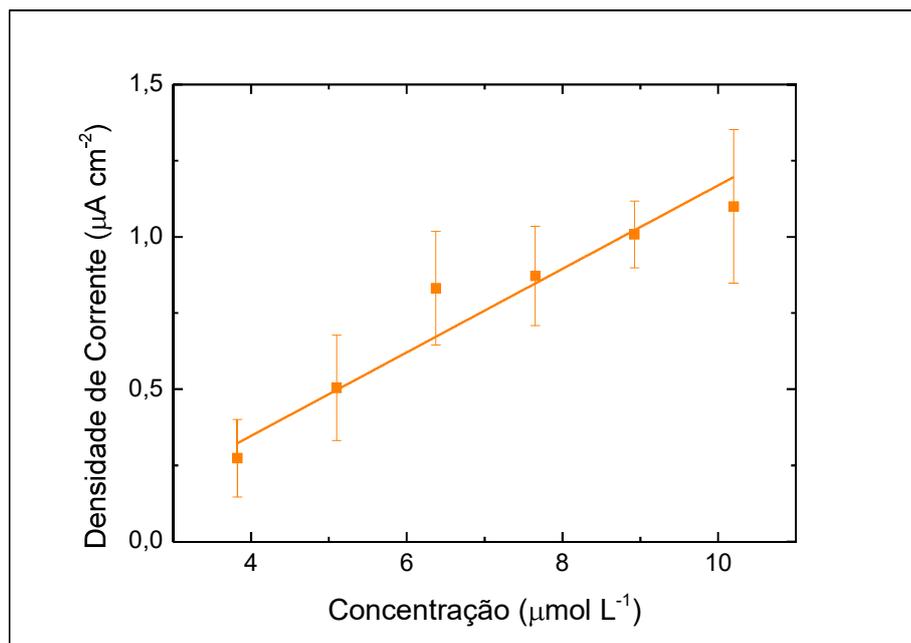
Para a análise do fenol foram utilizados apenas os filmes de PEI/MWCNT-COOH e PANi/MWCNT-COOH com 10 bicamadas. Isto se deve ao fato do filme de PANi/MWCNT-COOH invertido com 10 bicamadas não apresentar boa reprodutibilidade como apresentado nos resultados anteriores.

Para o filme de PEI/MWCNT-COOH a curva analítica é apresentada na Figura 38. A sensibilidade do sensor é de  $3,36 \cdot 10^{-7} \text{ A mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$  e o limite de detecção é de  $1,87 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Esses valores são superiores aos obtidos anteriormente. Os resultados foram muito semelhantes aos obtidos para o 3-clorofenol, e por isso não serão apresentados, com a observação de que o fenol tem massa molar igual a  $94,11 \text{ g mol}^{-1}$ , enquanto o 2-clorofenol e o 3-clorofenol possuem massa molar igual a  $128,56 \text{ g mol}^{-1}$ . Devido a esta diferença, embora a detecção do fenol tenha ocorrido em 800 ppb, abaixo da detecção do 2-clorofenol em 1,0 ppm, a concentração molar equivalente é maior devido a menor massa molar. Ou seja, enquanto a concentração molar do limite de quantificação inferior do 2-clorofenol foi de  $7,8 \mu\text{mol L}^{-1}$  (1000 ppb), a concentração molar do limite de quantificação inferior do fenol é de  $8,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  (800 ppb).



**Figura 38:** Curva Analítica do filme de PEI/MWCNT-COOH para o analito fenol

A curva analítica do filme de PANi/MWCNT-COOH é apresentada na Figura 39. A sensibilidade do sensor é de  $1,37 \times 10^{-7} \text{ A mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$  e o limite de detecção é de  $2,30 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Este é o valor de limite de detecção mais alto encontrado neste trabalho, o que indica que detecções abaixo de  $2,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ , podem ser apenas ruído. Entretanto o limite de quantificação inferior para este analito é de  $3,73 \mu\text{mol L}^{-1}$  (480 ppm), que encontra-se acima do valor do limite de detecção. Interessante observar que o comportamento da curva analítica do fenol é muito similar ao comportamento da curva analítica do 3-clorofenol. Isto poderia indicar que o fenol também passiva a superfície do eletrodo, dificultando a sua detecção.



**Figura 39:** Curva Analítica do filme de PAni/MWCNT-COOH – 10 bicamadas para o analito fenol

Na Tabela 10 abaixo, são apresentados os resultados obtidos para os filmes de PEI/MWCNT-COOH e PAni/MWCNT-COOH com 10 bicamadas. Para comparar os valores dos limites de detecção do filme de PEI/MWCNT-COOH, uma vez que as massas molares do fenol e do 2-clorofenol/3-clorofenol são diferentes, deve-se convertê-los em ppm. Sendo assim o limite de detecção do 3-clorofenol é de 0,092 ppm ( $0,72 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), enquanto que o fenol apresenta um limite de detecção de 0,176 ppm ( $1,87 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). O segundo valor apresenta um aumento de 90% em relação ao primeiro.

Fazendo o mesmo para o filme de PAni/MWCNT-COOH, obtém-se os valores de 0,139 ppm ( $1,08 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) para o 3-clorofenol, e 0,216 ppm ( $2,30 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) para o fenol. O segundo valor apresenta um aumento de 56% em relação ao primeiro. Deve-se ressaltar que a massa molar do 2-clorofenol/3-clorofenol é 36% maior que a massa molar do fenol, portanto, o aumento percebido no limite de detecção não é devido apenas a mudança da massa molar do analito. Por outro lado, os limites de quantificação mantiveram-se os mesmos encontrados para o 3-clorofenol em ambos os filmes, considerada a diferença de massa molar. Outra diferença observada foi a diminuição da sensibilidade para o filme de PAni/MWCNT-COOH, que já havia diminuído sensivelmente quando comparados o 2-clorofenol e o 3-clorofenol, chegando a cerca de 70% do valor do primeiro. Agora, atinge cerca de 40% do valor obtido para sensibilidade do 2-clorofenol.

**Tabela 10:** Resultados obtidos para análise de detecção do 2-clorofenol, 3-clorofenol e fenol

Filme	Analito	Limite de Quantificação ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Limite de Detecção ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Coefficiente Angular ( $\times 10^{-7} \text{ A mol cm}^{-2} \text{ L}^{-1}$ )
(PEI/MWCNT-COOH) <sup>10</sup>	2-clorofenol	7,78	0,70	2,28
	3-clorofenol	6,22	0,72	3,39
	Fenol	8,50	1,87	3,36
(PAni/MWCNT-COOH) <sup>10</sup>	2-clorofenol	4,67	1,35	3,35
	3-clorofenol	2,80	1,08	2,31
	Fenol	3,73	2,30	1,37

A Tabela 11 compara os limites de quantificação obtidos para cada um dos três analitos nos filmes de PEI/MWCNT-COOH e PAni/MWCNT-COOH. Para o filme de PEI/MWCNT-COOH foi percebida uma redução nos limites de quantificação, que não havia sido percebida antes para o analito 3-clorofenol. Para o filme de PAni/MWCNT-COOH não houve uma alteração significativa do intervalo dos limites de quantificação linear (menor que 15%) quando comparado com o analito 3-clorofenol, porém já havia sido notada a redução do intervalo dos limites de quantificação linear na comparação entre os analito 2-clorofenol e 3-clorofenol (maior que 40%).

**Tabela 11:** Limites de Quantificação e de Detecção do 2-clorofenol, 3-clorofenol e fenol

Filme	Analito	Limites de quantificação Linear ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Intervalo ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )
PEI/MWCNT-COOH	2-clorofenol	7,78 - 22,55	14,77
	3-clorofenol	6,22 - 22,55	16,33
	Fenol	8,50 - 19,13	10,63
(PAni/MWCNT-COOH) <sup>10</sup>	2-clorofenol	4,67 - 15,87	11,20
	3-clorofenol	2,80 - 9,33	6,53
	Fenol	3,73 - 11,20	7,47

#### d) Análise Simultânea do 2-clorofenol e do 3-clorofenol

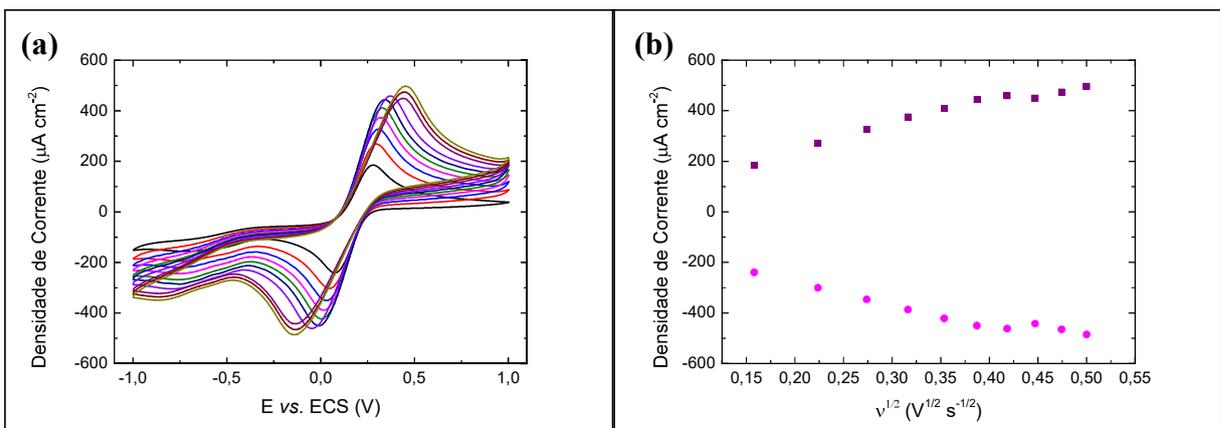
Para os filmes de PEI/MWCNT-COOH e PAni/MWCNT-COOH com 10 bicamadas, foram feitas medidas em soluções de 2-clorofenol e 3-clorofenol, simultaneamente. As concentrações utilizadas foram as mesmas apresentadas nas Tabelas 5 e 6, com a ressalva de que, como tratavam-se de 2 analitos, a concentração de fenóis totais era o dobro, ou seja,

quando a concentração indicada é de 1 ppm, trata-se de 1 ppm de 2-clorofenol e 1 ppm de 3-clorofenol, então são 2 ppm de fenóis totais.

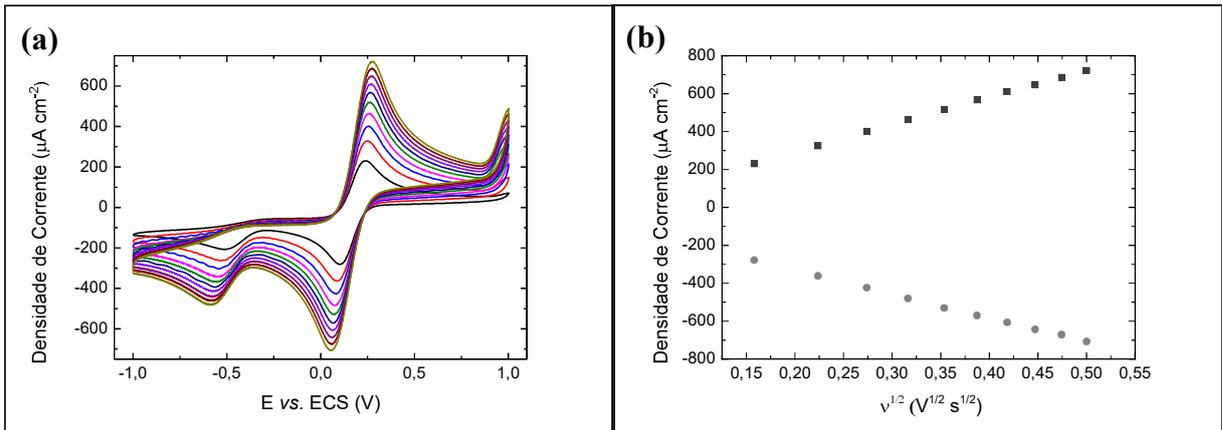
O objetivo desta análise era verificar se haveria uma separação dos picos de cada um dos analitos, ou se se haveria sobreposição dos mesmos formando um pico mais amplo. Para o filme de PEI/MWCNT-COOH é possível notar uma leve formação de dois picos distintos, um para cada analito. Para o filme de PAni/MWCNT-COOH não existe distinção entre os picos, apenas um pico mais amplo formado pela sobreposição, porém a corrente obtida é bem mais alta do que para o filme de PEI/MWCNT-COOH.

### e) Cálculo da área eletroativa

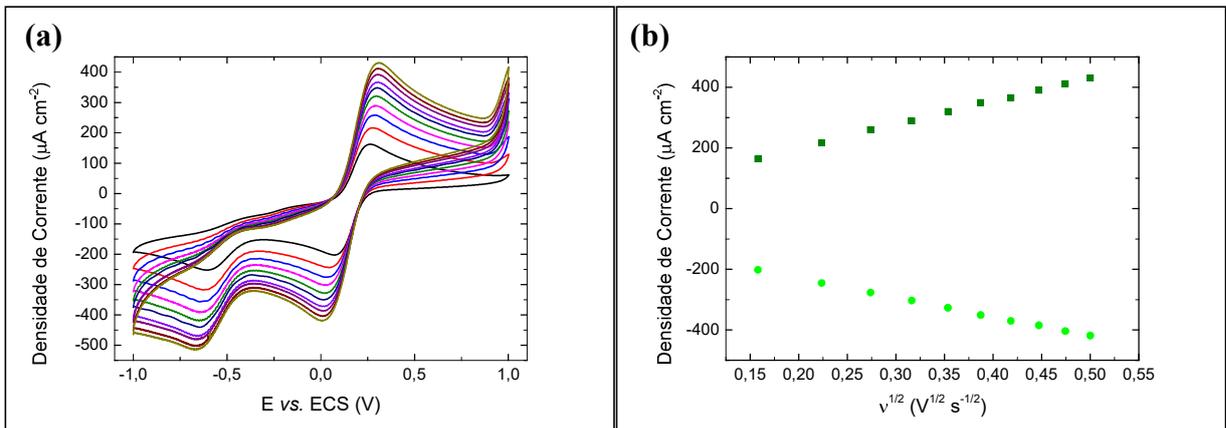
Seguindo o procedimento descrito no item 2.4.d, foram feitas as VC para o eletrodo de ITO não modificado (Figura 40a), para o eletrodo de ITO modificado com filme de PEI/MWCNT-COOH (Figura 41a), para o eletrodo de ITO modificado com filme de PAni/MWCNT-COOH (Figura 42a) e para o eletrodo de ITO modificado com filme de PAni/MWCNT-COOH com a última camada de PAni (Figura 43a). Feito isso, foram construídas as curvas das densidades de correntes de pico catódicas (negativa) e anódicas (positiva) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura em  $V s^{-1}$ , para cada voltamograma (Figuras 40b, 41b, 42b e 43b).



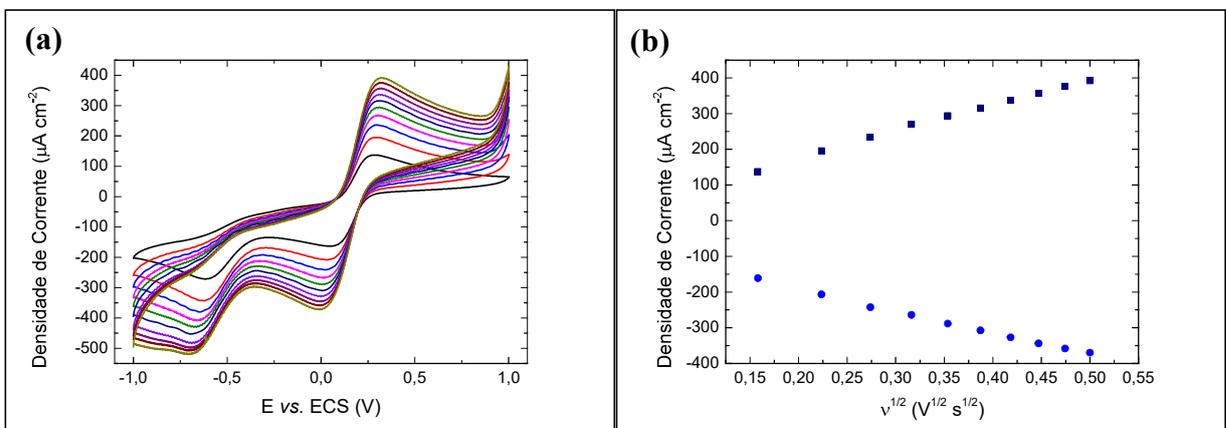
**Figura 40:** ITO não modificado (a) Voltamogramas Cíclicos com velocidades de varredura variando entre 25 e 250  $V s^{-1}$  (b) Densidade de corrente de pico anódico e catódico



**Figura 41:** ITO modificado com filme de PEI/MWCNT-COOH (a) Voltamogramas Cíclicos com velocidades de varredura variando entre 25 e 250  $\text{V s}^{-1}$  (b) Densidade de corrente de pico anódico e catódico



**Figura 42:** ITO modificado com filme de PANi/MWCNT-COOH (a) Voltamogramas Cíclicos com velocidades de varredura variando entre 25 e 250  $\text{V s}^{-1}$  (b) Densidade de corrente de pico anódico e catódico



**Figura 43:** ITO modificado com filme de PANi/MWCNT-COOH invertida (a) Voltamogramas Cíclicos com velocidades de varredura variando entre 25 e 250  $\text{V s}^{-1}$  (b) Densidade de corrente de pico anódico e catódico

Para calcular a área eletroativa do eletrodo é utilizada a equação de Randles-Sevcik dada por:

$$i_p = 2,69 \times 10^5 A C D^{1/2} n^{3/2} \nu^{1/2} \quad (7)$$

Onde:

$i_p$ : corrente de pico (A)

A: área eletroativa ( $\text{cm}^2$ )

C: concentração da espécie eletroativa ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

D: coeficiente de difusão da espécie eletroativa ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) a  $25^\circ\text{C}$

n: número de elétrons envolvidos na reação de oxi-redução

$\nu$ : velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ )<sup>51</sup>

Como foram construídos gráficos da densidade de corrente de pico em função de  $\nu^{1/2}$ , o coeficiente angular deste gráfico será utilizado na equação, que poderá ser escrita da seguinte maneira:

$$A = \frac{\text{coeficiente angular}}{2,69 \times 10^5 C D^{1/2} n^{3/2}} \quad (8)$$

Sabendo que o valor de C é a concentração de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  é igual a  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ , ou seja,  $5 \times 10^{-6} \text{ mol mL}^{-1}$ <sup>51</sup>. O valor de D é  $0,76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para as concentrações de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  igual a  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ <sup>50</sup>. O valor de n é igual a 1, pois apenas a transferência de um elétron está envolvida na reação<sup>51</sup>. Sendo assim, os valores encontrados para a área eletroativa dos eletrodos são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12:** Áreas Eletroativas

Material	Densidade de Corrente ( $\text{A cm}^{-2}$ )	Área ( $\text{cm}^2$ )
ITO limpo	8,75E-04	0,236
PEI/MWCNT-COOH	1,44E-03	0,388
PAni/MWCNT-COOH	7,76E-04	0,209
PAni/MWCNT-COOH invertida	7,34E-04	0,198

A área eletroativa do ITO limpo é menor que a área geométrica de 1cm<sup>2</sup> que foi utilizada, isso porque, só existe condutividade elétrica nos locais onde houve a dopagem com índio e não na superfície toda. A modificação feita com o filme de PEI/MWCNT-COOH aumentou a área eletroativa em cerca de 64%, o que se deve ao fato da utilização do CNT que são bons condutores elétricos e da secagem do filme, que modifica a posição dos CNT no filme e cria contatos entre os mesmos formando condutores elétricos dentro do filme. No caso dos filmes de PAni/MWCNT-COOH e PAni/MWCNT-COOH invertido ocorreu uma diminuição da área eletroativa de 12% e 16%, respectivamente. Esta redução pode estar relacionada com a condutividade da PAni que é compatível com um semicondutor ( $\sigma = 10^3 (\Omega \text{ m})^{-1}$ )<sup>17</sup>.

O aumento da área eletroativa com o uso do filme PEI/MWCNT-COOH, pode explicar porque o efeito de passivação da polimerização dos fenóis não afetou os resultados. Porém, isso não favoreceu a detecção em concentrações mais baixas.

#### f) Comparação dos Resultados

Comparando os resultados obtidos na análise de detecção com os disponíveis na literatura, temos os dados apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13:** Comparação com os resultados da literatura

Sensor	Analito	Limite de quantificação ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Limite de Detecção ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Referência
CD/GRs/CPE	2-clorofenol	0,5 – 40	0,2	63
CNT/PPy/HRP em eletrodo de Au modificado	2-clorofenol	1,6 – 8	0,26	65
<b><i>PAni/MWCNT-COOH em eletrodo de ITO modificado</i></b>	<b><i>2-clorofenol</i></b>	<b><i>4,7 - 15,9</i></b>	<b><i>1,35</i></b>	<b><i>Este trabalho</i></b>
CD/GRs/CPE	3-clorofenol	0,4 – 77	0,09	63
CNT/PPy/HRP em eletrodo de Au modificado	3-clorofenol	1,6 - 12,8	0,2	65
<b><i>PAni/MWCNT-COOH em eletrodo de ITO modificado</i></b>	<b><i>3-clorofenol</i></b>	<b><i>2,8 - 9,3</i></b>	<b><i>1,1</i></b>	<b><i>Este trabalho</i></b>
Eletrodo de diamante dopado com B não modificado	Fenol	50 – 2000	8,2	66
Ni / Al LDH em Pt	Fenol	5 – 650	5	67
<b><i>PAni/MWCNT-COOH em eletrodo de ITO modificado</i></b>	<b><i>Fenol</i></b>	<b><i>3,7 - 11,2</i></b>	<b><i>2,3</i></b>	<b><i>Este trabalho</i></b>

#### 4. CONCLUSOES

Primeiramente, foi comprovada a formação do nanocompósito PANi/MWCNT-COOH através da técnica Layer by Layer, observando a sobreposição das bandas de ambos os compostos no espectro UV-visível do filme e o seu comportamento eletroquímico na Voltametria Anódica de Redissolução por Onda Quadrada (SWASV), que diferiu dos filmes de PANi/PVS e de PEI/MWCNT-COOH.

Outra observação feita foi a possibilidade de reduzir o tempo de reação da funcionalização dos nanotubos de carbono, sem prejuízo da sua performance na montagem do nanocompósito. O espectro de FTIR mostra que a funcionalização foi bem sucedida, com o aparecimento das bandas referentes ao grupo carboxila (C=O e C-O) em ambos os experimentos. Vale ressaltar que o experimento com o tempo de 8 h de reação teve uma maior recuperação do material (55%) do que o experimento com 24 h de reação (20%).

Um procedimento que diferenciou este trabalho daquele realizado no mestrado da Juliana Souza foi o uso de soluções estoque. No trabalho anterior, as soluções eram preparadas na hora do uso e, após a medida, o eletrodo era retirado, lavado com água ultrapura e reintroduzido em uma outra solução preparada. Neste procedimento, ocorre a exposição do eletrodo ao ar, e podem ocorrer reações na superfície do mesmo. Para o presente trabalho, foram preparadas soluções estoque com concentrações de 40 ppm e 4 ppm e, sem retirar o eletrodo da solução e expô-lo ao ar, foram adicionadas alíquotas das soluções estoque, uma para cada leitura.

Uma preocupação desta metodologia era a estabilidade das soluções estoque, o que acabou se constatado que a armazenagem de clorofenol em soluções de HCl podem formar outros composto com o tempo, mas a armazenagem dos analitos em água ultrapura se mantém estável por pelo menos 3 meses.

O trabalho realizado no mestrado da aluna Juliana Souza havia se concentrado na caracterização dos filmes de 10 bicamadas de PEI/MWCNT-COOH, PANi/PVS e PANi/MWCNT-COOH e na detecção do 2-clorofenol em concentrações iguais a 1, 2, 4, 8, 12 e 16 ppm. Neste trabalho, pretendeu-se encontrar o menor valor detectável utilizando o sensor de PANi/MWCNT-COOH, além de analisar a influência do número de bicamadas do filme e da ordem de deposição das bicamadas, sendo que o filme de 10 bicamadas de PANi/MWCNT

com a última camada de MWCNT foi o que apresentou melhor desempenho. Outro ponto foi testar o sensor para outros analitos como 3-clorofenol e fenol, além de testá-lo para uma mistura de 2-clorofenol e 3-clorofenol.

Os resultados obtidos até o momento demonstram que a combinação da PANi com o MWCNT-COOH na fabricação de sensores eletroquímicos para uso como sensor ambiental é viável, uma vez que todos os limites de quantificação dos três analitos estavam abaixo do limite legal brasileiro de 1 ppm (2-clorofenol – 0,6 ppm, 3-clorofenol – 0,36 ppm e fenol – 0,35 ppm).

Para o 2-clorofenol e 3-clorofenol, pode-se notar que o sensor proposto não apresentou um desempenho como outros sensores apresentados na literatura. Porém, deve-se levar em consideração que os eletrodos de pasta de carbono (condutividade do grafite  $3 \times 10^4 - 2 \times 10^5$   $(\Omega \text{ m})^{-1}$ )<sup>48</sup> e eletrodos metálicos como o de Au (condutividade  $4,7 \times 10^7$   $(\Omega \text{ m})^{-1}$ )<sup>48</sup>, apresentam maior condutividade que o ITO (entre 1,3 e 8  $(\Omega \text{ m})^{-1}$ ), o que poderia explicar a diferença apresentada. Já para o fenol, o eletrodo apresentou um melhor limite de detecção, porém a sua faixa de medição foi bem inferior aos resultados apresentados na literatura. Isto pode ser devido ao desgaste sofrido pela PANi durante as medições, onde a mesma é oxidada.

Para a aplicação proposta, considerando o limite legal brasileiro de 1 ppm, o sensor é adequado para ser utilizado como sensor ambiental, uma vez que detecta valores abaixo do limite permitido. Deve-se considerar que o método empregado na fabricação do sensor é bastante simples e manual, não requerendo equipamentos caros ou limitações do substrato (transdutor) utilizado. Os materiais empregados, também, são facilmente encontrados e não requerem cuidados especiais de armazenamento. Dada a simplicidade do sensor proposto quando comparado com os sensores descritos na literatura, sua performance é adequada e pode ser produzido em larga escala para aplicação.

## 5. SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Como sugestão para continuidade deste estudo, temos:

- Análise de detecção dos analitos por Voltametria Anódica de Redissolução por Onda Quadrada (SWASV) utilizando águas livres e/ou efluentes de áreas onde haja este tipo de contaminação e
- Análise do filme de PANi/MWCNT-COOH feito a partir do método LB (Langmuir-Blodgett), incluindo a caracterização do mesmo pelos métodos UV-visível, FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), espectroscopia Raman, Difração de Raio-X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), além das análises de detecção por Voltametria Cíclica e Voltametria Anódica de Redissolução por Onda Quadrada (SWASV).

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> Site do Brasil Escola. Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/quimica/fenois.htm>>. Acesso em: 20 Abr 2015.
- <sup>2</sup> Ficha de Informações Toxicológicas (FIT) Fenol, Cetesb, 2010.
- <sup>3</sup> Chen, K.; Zhang, Z.; Liang, Y.; Liu, W. **A Graphene-Based Electrochemical Sensor for Rapid Determination of Phenols in Water**. *Sensors*, 13, 2013, p. 6204-6216.
- <sup>4</sup> Cunha, F. S.; Aguiar, A. P. **Métodos para Remoção de Derivados Fenólicos de Efluentes Aquosos**. *Revista Virtual de Química*, 6 (4), 2014, p. 844-865.
- <sup>5</sup> Sergeeva, T. A.; Chelyadina, D. S.; Gorbach, L. A.; Brovko, O. O.; Piletska, E. V.; Piletsky, S. A.; Sergeeva, L. M.; El'skaya, A. V. **Colorimetric biomimetic sensor systems based on molecularly imprinted polymer membranes for highly-selective detection of phenol in environmental samples**. *Biopolymers and Cell*, 30, 2014, p. 209-215.
- <sup>6</sup> Dicio – Dicionário online de português. Disponível em: <<http://www.dicio.com.br/sensor/>>. Acesso em: 25 Mai 2015.
- <sup>7</sup> Róz, A. L.; Leite, F. L.; Ferreira, M.; Oliveira Jr., O. N. **Grandes Áreas da Nanociência – Princípios e Aplicações**. 1ª Ed. Vol. 2. Rio de Janeiro. Elsevier Editora, 2015, Cap. 6.
- <sup>8</sup> Lowinsohn, D.; Bertotti, M. **Sensores Eletroquímicos: Considerações sobre Mecanismos de Funcionamento e Aplicações no Monitoramento de Espécies Químicas em Ambientes Microscópicos**. *Química Nova*, 29 (6), 2006, p. 1318-1325.
- <sup>9</sup> Moraes, F. C. **Nanotubos de Carbono no Desenvolvimento de Sensores Eletroquímicos**. São Carlos, Tese de doutorado - UFSCar, 2010.
- <sup>10</sup> Róz, A. L.; Leite, F. L.; Ferreira, M.; Oliveira Jr., O. N. **Grandes Áreas da Nanociência – Princípios e Aplicações**. 1ª Ed. Vol. 1. Rio de Janeiro. Elsevier Editora, 2015, Cap. 1.
- <sup>11</sup> Róz, A. L.; Leite, F. L.; Ferreira, M.; Oliveira Jr., O. N. **Grandes Áreas da Nanociência – Princípios e Aplicações**. 1ª Ed. Vol. 1. Rio de Janeiro. Elsevier Editora, 2015, Cap. 4.
- <sup>12</sup> Decher, G. et al. **Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites**. *Science*, 277, 1997, p. 1232-1237.
- <sup>13</sup> Bohnenberger, T.; Schmid, U. **Layer-by-layer approach for deposition of pure carbon nanotubes and composite films for use as electrodes in electrochemical devices**. *Thin Solid Films*, 565, 2014, p. 116-121.
- <sup>14</sup> Sun, J.J.; Zhao, H. Z.; Yang, Q. Z.; Song, J.; Xue, A. **A novel layer-by-layer self-assembled carbon nanotube-based anode: Preparation, characterization, and application in microbial fuel cell**. *Electrochimica Acta*, 55, 2010, p. 3041-3047.
- <sup>15</sup> Barros, A. **Filmes Nanoestruturados de Polianilina e Argila para Aplicação em Sensores Ambientais**. Sorocaba, Dissertação de Mestrado - UFSCar, 2011.

- <sup>16</sup> Oueiny, C.; Berlioz, S.; Perrin, F. X. **Carbon nanotube–polyaniline composites.** Progress in Polymer Science, 39, 2014, p. 707-748.
- <sup>17</sup> Mattoso, L. H. C. **Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades.** Química Nova, 19(4), 1996, p. 388-399.
- <sup>18</sup> Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singha, N. K.; Lee, J. H. **Progress in preparation, processing and applications of polyaniline.** Progress in Polymer Science, 34, 2009, p. 783-810.
- <sup>19</sup> Wuang, W. S.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A. G. **Polyaniline, A Novel Conducting Polymer.** J. Chem. Soc., 82, 1986, p. 2385-2400.
- <sup>20</sup> Park, K. H.; Kim, S. J.; Gomes, R.; Bhaumik, A. **High performance dye-sensitized solar cell by using porous polyaniline nanotubes as counter electrode.** ChemicalEngineeringJournal, 260, 2015, p. 393-398.
- <sup>21</sup> Silva, D. P. B. **Desenvolvimento de estruturas do tipo bi-camada baseada em camadas auto-organizadas e polianilina para a proteção contra a corrosão de ligas de alumínio.** São Carlos, Dissertação de Mestrado - UFSCar, 2010.
- <sup>22</sup> Silva, J. S. S. **Fabricação e caracterização de filmes nanoestruturados de Nanotubo de Carbono (CNTs) e Polianilina (PAni) para aplicação em sensores ambientais na detecção de 2-Clorofenol.** Sorocaba, Dissertação de Mestrado - UFSCar, 2012.
- <sup>23</sup> Meyyappan, M. **Carbon Nanotubes: Science and Applications.** USA, CRC Press, 2005, Cap. 1.
- <sup>24</sup> Site Nova Escola. Disponível em: <<http://www.gentequeeduca.org.br/planos-de-aula/diferentes-formas-do-carbono>>. Acesso em: 03 Mai 2015.
- <sup>25</sup> Sahoo, N. G.; Rana, S.; Cho, J. W.; Li, L.; Chan, S. H. **Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes.** Progress in Polymer Science, 35, 2010, p. 837-867.
- <sup>26</sup> 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 (6), 2004, p. 986 - 992.
- <sup>27</sup> Silva, J. S.; de Barros, A.; Constantino, C. J. L.; Simoes, F. R.; Ferreira, M. **Layer-by-Layer Films Based on Carbon Nanotubes and Polyaniline for Detecting 2-Chlorophenol.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 14 (9), 2014, p. 6586-6592.
- <sup>28</sup> Meyyappan, M. **Carbon Nanotubes: Science and Applications.** USA, CRC Press, 2005, Cap. 4.
- <sup>29</sup> Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **Princípios de Análise Instrumental.** 5ª Ed., São Paulo, Bookman, 2002, Cap. 13.
- <sup>30</sup> Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **Princípios de Análise Instrumental.** 5ª Ed., São Paulo, Bookman, 2002, Cap. 14.

- <sup>31</sup> Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª Ed., São Paulo, Bookman, 2002, Cap. 16.
- <sup>32</sup> Site da UNESP Sorocaba. Disponível em: <<http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm>>. Acesso em: 11 Jun 2015.
- <sup>33</sup> Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª Ed., São Paulo, Bookman, 2002, Cap. 25.
- <sup>34</sup> Souza, D.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A. **Voltametria de Onda Quadrada. Primeira Parte: Aspectos Teóricos**. Química Nova, 26, 2003, p. 81-89.
- <sup>35</sup> Wang, M.; Tang, Q.; Chen, H.; He, B. **Counter electrodes from polyaniline-carbon nanotube complex/graphene oxide multilayers for dye-sensitized solar cell application**. Electrochimica Acta, 125, 2014, p. 510-515.
- <sup>36</sup> Lee, S. Y.; Kim, J. I.; Park, S. J. **Activated carbon nanotubes/polyaniline composites as supercapacitor electrodes**. Energy, 78, 2014, p. 298-303.
- <sup>37</sup> Kulkarni, M. V.; Kale, B. B. **Studies of conducting polyaniline (PANI) wrapped-multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) nanocomposite and its application for optical pH sensing**. Sensors and Actuators B, 187, 2013, p. 407-412.
- <sup>38</sup> Pan, Y.; Shang, L.; Zhao, F.; Zeng, B. **A novel electrochemical 4-nonyl-phenol sensor based on molecularly imprinted poly (o-phenylenediamine-co-o-toluidine)nitrogendoped graphene nanoribbonsionic liquid composite film**. Electrochimica Acta, 151, 2015, p. 423-428.
- <sup>39</sup> Zhang, Y.; Wu, L.; Lei, W.; Xia, X.; Xia, M.; Hao, Q. **Electrochemical determination of 4-nitrophenol at polycarbazole/N-doped graphene modified glassy carbon electrode**. Electrochimica Acta, 146, 2014, p. 568-576.
- <sup>40</sup> Belhousse, S.; Belhaneche-Bensemra, N.; Lasmi, K.; Mezaache, I.; Sedrati, T.; Sam, S.; Tighilt, F.-Z.; Gabouze, N. **Modified porous silicon for electrochemical sensor of para-nitrophenol**. Materials Science and Engineering B, 189, 2014, p. 76-81.
- <sup>41</sup> Barros, A. **Filmes de Nanocompósitos de Polímero Condutor, Nanopartículas de Argila e Nanopartículas de Ouro para Aplicação em Sensores Ambientais**. Sorocaba, Tese de Doutorado - UFSCar, 2015.
- <sup>42</sup> Dhand, C.; Arya, S. K.; Datta, M.; Malhotra, B. D. **Polyaniline-carbon nanotube composite film for cholesterol biosensor**. Analytical Biochemistry, 383, 2008, p. 194-199.
- <sup>43</sup> Viswanathan, S.; Radecka, H.; Radecki, J. **Electrochemical biosensor for pesticides based on acetylcholinesterase immobilized on polyaniline deposited on vertically assembled carbon nanotubes wrapped with ssDNA**. Biosensors and Bioelectronics, 24(9), 2009, p. 2772-2777.

- <sup>44</sup> Cesarino, I.; Moraes, F. C.; Lanza, M. R. V.; Machado, S. A. S. **Electrochemical detection of carbamate pesticides in fruit and vegetables with a biosensor based on acetylcholinesterase immobilized on a composite of polyaniline – carbon nanotubes.** Food Chemistry, 135(3), 2012, p. 873 – 879.
- <sup>45</sup> Ding, B.; Wang, M.; Yu, J.; Sun, G. **Gas Sensors Based on Electrospun Nanofibers.** Sensors, 9(3), 2009, p. 1609-1624.
- <sup>46</sup> Sousa, R. A.; Araújo, O. A.; Freitas, P. S.; Paoli, M. A. **Tratamento dos resíduos gerados na síntese da polianilina em escala pré-piloto.** Química Nova, 26, 2003, 938-942.
- <sup>47</sup> Ram, M. K.; Salerno, M.; Adami, M.; Faraci, P.; Nicolini, C. **Physical Properties of Polyaniline Films: Assembled by the Layer-by-Layer Technique.** Langmuir, 15, 1999, p. 1252-1259.
- <sup>48</sup> Callister, W. D. **Materials Science and Engineering: an Introduction.** 7ª Ed., USA, John Wiley & Sons, Inc., 2007, Cap. 18.
- <sup>49</sup> Medeiros, M. S. **Estudo das propriedades eletro ópticas de filmes finos de nitreto de índio nanoestruturado e de sua aplicação em dispositivos fotônicos e opto eletrônicos.** São Paulo, Tese de Doutorado – USP, 2011.
- <sup>50</sup> Bard, A. J.; Faulkner, L. R. **Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications.** 2ª Ed. , USA, John Wiley & Sons, 2001.
- <sup>51</sup> Janegitz, B. C.; Pauliukaite, R.; Ghica, M. E.; Brett, C. M. A.; Fatibello-Filho, O. **Direct electron transfer of glucose oxidase at glassy carbon electrode modified with functionalized carbon nanotubes within a dihexadecylphosphate film.** Sensors and Actuators B, 158, 2011, p. 411-417.
- <sup>52</sup> Cheung, J. H.; Stockton, W. B.; Rubner, M. F. **Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers: Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Electrostatic Interactions.** Macromolecules, 30, 1997, p. 2712-2716
- <sup>53</sup> Zucolotto, V.; Ferreira, M.; Cordeiro, M. R.; Constantino, C. J. L.; Moreira, W. C.; Oliveira, O. N. **Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications.** Sensors and Actuators B, 113, 2006, p. 809-815.
- <sup>54</sup> Bredas, J. L.; Street, G. B. **Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers.** Accounts of Chemical Research, 18, 1985, p. 309-315.
- <sup>55</sup> Galiani, P. D.; Malmonge, J. A.; Santos, D. P.; Malmonge, L. F. **Compósitos de Borracha Natural com Polianilina.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, 17, 2007, p. 93-97.
- <sup>56</sup> Bredas, J. L.; Scott, J. C.; Yakushi, K.; Street, G. B. **Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping.** Physical Review B, 30, 1984, p. 1023-1025.

- <sup>57</sup> Rance, G. A.; Marsh, D. H.; Nicholas, R. J.; Khlobystov, A. N. **UV-vis absorption spectroscopy of carbon nanotubes: Relationship between the  $\pi$ -electron plasmon and nanotube diameter.** *Chemical Physics Letters*, 493, 2010, p. 19–23.
- <sup>58</sup> Khanra, P.; Kuila, T.; Kim, N. H.; Bae, S. H.; Yu, D.-S.; Lee, J. H. **Simultaneous bio-functionalization and reduction of graphene oxide by baker's yeast.** *Chem. Eng. J.*, 2012, p. 183-526.
- <sup>59</sup> Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **Princípios de Análise Instrumental.** 5ª Ed., São Paulo, Bookman, 2002, Cap. 17.
- <sup>60</sup> Enache, T. A.; Oliveira-Brett, A. M. **Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 655, 2011, p. 9–16.
- <sup>61</sup> Atkins, P., Jones, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 5ª Ed. Porto Alegre, Bookman, 2012, Cap. 11.
- <sup>62</sup> Site do Inmetro – Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/docs%5CLimites\\_Sistemas\\_analiticos.pdf](http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/docs%5CLimites_Sistemas_analiticos.pdf)> – Acesso em 24 Abr 2016
- <sup>63</sup> Wei, M.; Tian, D.; Liu, L.; Zheng, X.; Duan, S.; Zhou, C.  **$\beta$ -Cyclodextrin functionalized graphene material: A novel electrochemical sensor for simultaneous determination of 2-chlorophenol and 3-chlorophenol.** *Sensors and Actuators B*, 195, 2014, p. 452–458.
- <sup>64</sup> Ferreira, M.; Varela, H.; Torresi, R. M.; Tremiliosi-Filho, G. **Electrode Passivation caused by polymerization of different phenolic compounds.** *Electrochimica Acta*, 52, 2006, p. 434–442.
- <sup>65</sup> Korkut, S.; Keskinler, B.; Erhan, E.; **An amperometric biosensor based on multiwalled carbon nanotube-poly(pyrrole)-horseradish peroxidase nanobiocomposite film for determination of phenol derivatives.** *Talanta*, 76, 2008, p.1147–1152.
- <sup>66</sup> Lei, Y.; Zhao, G.; Liu, M.; Xiao, X.; Tang, Y.; Li, D. **Simple and feasible simultaneous determination of three phenolic pollutants on boron-doped diamond film electrode,** *Electroanalysis*, 19, 2007, p. 1933–1938.
- <sup>67</sup> Scavetta, E.; Casagrande, A.; Gualandi, I.; Tonelli, D. **Analytical performances of Ni LDH films electrochemically deposited on Pt surfaces: Phenol and glucose detection.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 722-723, 2014, p. 15–22.