

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP

Faculdade de Ciências

Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

POSMAT

ANERISE DE BARROS

***“Filmes de Nanocompósitos de Polímero Condutor, Nanopartículas
de Argila e Nanopartículas de Ouro para Aplicação em Sensores
Ambientais”***

**Sorocaba
2015**

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP

Faculdade de Ciências

Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

POSMAT

ANERISE DE BARROS

***“Filmes de Nanocompósitos de Polímero Condutor, Nanopartículas
de Argila e Nanopartículas de Ouro para Aplicação em Sensores
Ambientais”***

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), área de concentração Materiais Poliméricos, Cerâmicos, Híbridos e Nanoestruturais sob orientação da Profa. Dra. Marystela Ferreira.

Barros, Anerise de.

Filmes de nanocompósitos de Polímero Condutor,
Nanopartículas de Argilas e Nanopartículas de Ouro
para Aplicação em Sensores Ambientais/ Anerise de
Barros, 2015

181 f. : il.

Orientador: Marystela Ferreira

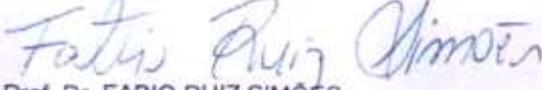
Tese (Doutorado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015

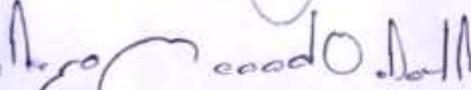
1. Langmuir-Blodgett. 2. Layer-by-Layer. 3.
Sensores eletroquímicos. I. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ANERISE DE BARROS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 14 dias do mês de maio do ano de 2015, às 14:30 horas, no(a) AT 13 - Prédio da biblioteca - Ufscar Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA do(a) Campus Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. FABIO RUIZ SIMÕES do(a) Departamento de Ciências do Mar / Universidade Federal de São Paulo - Unifesp, Prof. Dr. ITALO ODONE MAZALI do(a) Instituto de Química / Unicamp, Prof. Dr. THIAGO REGIS LONGO CESAR DA PAIXÃO do(a) Instituto de Química / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ do(a) Coordenadoria Executiva / Unidade de Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de ANERISE DE BARROS, intitulada "Filmes de nanocompósitos de polímero condutor, nanopartículas de argila e nanopartículas de ouro para aplicação de sensores ambientais". 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


Prof. Dr. FABIO RUIZ SIMÕES


Prof. Dr. ITALO ODONE MAZALI


Prof. Dr. THIAGO REGIS LONGO CESAR DA PAIXÃO


Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ

Dedico esta tese,

À Deus, aos meus pais, João e Mara.

Aos amores da minha vida, meu pequeno Arthur e meu marido Toni.

Aos meus irmãos João Lucio, Evelise, Lindsay e Jesler,

aos meus sobrinhos e aos meus cunhados.

À memória de minha querida avó Irene e meu tio Artemio.

À toda minha família e amigos.

"Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina"

(Cora Coralina)

AGRADECIMENTOS

À Deus pela alegria de viver, por proporcionar o caminho do amadurecimento, conhecimento e a oportunidade de melhorar a cada dia com nossos erros e acertos, mas acima de tudo que nos fortalece diante do cansaço e as decepções, que nos protege de qualquer mal que nos atingir.

À Profa. Dra. Marystela Ferreira pela oportunidade, confiança e amizade durante esses seis anos. Principalmente, por sua valiosa orientação e transferência de sua experiência que me permitiram o amadurecimento profissional e científico, e principalmente por acreditar na minha capacidade.

À Profa. Dra. Mariselma Ferreira da Universidade Federal do ABC, pela colaboração e auxílio durante minha formação. Ao Prof. Dr. Osvaldo Novaes de Oliveira Junior do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), USP, por todo auxílio e paciência nas correções e discussões dos nossos artigos. À Dra. Débora Terezia Balogh, Bruno Bassi, Bertho, Níbio, Admir do grupo de Polímeros “Benhard Gross” pela recepção, sempre atenciosos e dispostos a nos ajudar.

Ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino (Casé) da UNESP, Presidente Prudente, por sua valiosa colaboração e discussões nas análises de espectroscopia Raman e a sua esposa Dra. Priscila Aléssio Constantino pela recepção, abrigo e auxílio nas medidas de Raman. À Sabrina Aléssio Camacho Aoki da UNESP, Presidente Prudente também pelo auxílio nas últimas análises de Raman.

Ao Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto da UNESP, Campus Experimental de Sorocaba, pelas discussões e sua colaboração com análises de AFM. Ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz pela colaboração com as análises de DRX e por suas sugestões pertinentes na qualificação. Ao técnico e aluno de mestrado Rafael Parra Ribeiro da UNESP, Campus Experimental de Sorocaba por sua paciência, disposição e toda sua atenção para as análises de DRX.

Aos meus amigos de laboratório, aos que passaram, aos que sempre estiveram e estão torcendo e nos ajudando, àqueles que conviveram todos os dias e aqueles que estão chegando Rafael, Celina, Daniela, Aline, Juliana Graça, Juliana Souza, Matheus (Matias), Cléber, Vitor, Laís, Paulo (Mara), Clara, Nathy, Jaque, Tamyres, Paula, Waldo, Thiago, Cris, Micheli, Daiane. À essas pessoas especiais que fazem do nosso cotidiano dias de trabalho prazerosos, que nos ensinam e nos dão força para prosseguirmos, simplesmente pela bela amizade. Obrigada por tudo e principalmente por me permitirem conhecê-los melhor.

Àquilo que realmente me sustenta, minha família. Em especial aos meus pais, João e Mara, que incansavelmente lutaram pra nos dar o melhor, que nos educaram e nos amam infinitamente e que principalmente, com toda simplicidade nos incentivaram e incentivam a estudar e acreditar nos nossos sonhos. À minha mãe, por sua incansável luta com os filhos e agora pelos netos, principalmente por não ter medidos esforços em me ajudar com Arthur nesse percurso. Ao nosso querido Bernardo e o anjinho João Lucas que está por vir.

Aos meus irmãos João Lucio, Lindsay, Evelise, Jesler e Jonas (in memoriam). Aos meus cunhados (a) Gugu, Thiago, Luciana, Tata e André. À minha querida sogra Dona Elza que me trata como filha, pelo carinho e apoio. Ao meu entiado André e sobrinhos Julia, Marília e Diogo. Aos meus padrinhos Luciane e Luis Carlos pelo incentivo e carinho.

Ao meu pequeno Arthur minha razão de viver, que em momentos tristes seu carinho, seu sorriso e sua inocência me revitalizam para prosseguir neste caminho, que hoje me fez perceber o verdadeiro significado do amor incondicional. Te amo meu príncipe!

Ao meu amor Toni, pelo companheirismo, carinho e dedicação desde o primeiro momento que nos conhecemos, principalmente por toda compreensão em momentos difíceis, mas muito felizes e por acreditar em toda minha capacidade.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Fábio Ruiz Simões, Prof. Dr. Ítalo Odone Mazali, Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz e Prof. Dr. Thiago Regis Longo Cesar da Paixão.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, POSMAT/UNESP, e à UFSCar.

À FAPESP pela bolsa de doutorado.

RESUMO

DE BARROS, A. **Filmes de Nanocompósitos de Polímero Condutor, Nanopartículas de Argila e Nanopartículas de Ouro para Aplicação em Sensores Ambientais**. Sorocaba, 2015. 181f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” UNESP/POSMAT, 2015.

Neste trabalho nanocompósitos de polianilina sal esmeraldina (PAni-ES), argilas montmorilonitas organofílica (MMTO) e sódica (MMT-Na⁺) e nanopartículas de ouro (AuNPs) foram obtidos através das técnicas de fabricação de filmes nanoestruturados, Langmuir-Blodgett (LB) e Layer-by-Layer (LbL). Os materiais foram depositados em diferentes substratos sólidos, e caracterizados através de métodos espectroscópicos e microscópicos, a fim de verificar as interações entre os materiais envolvidos. Resultados obtidos através das caracterizações por ultravioleta visível (UV-vis), Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Raman e microscopia de força atômica (AFM), indicaram a eficiência no processo de obtenção de nanocompósitos através das técnicas LB e LbL. Mais especificamente, os resultados espectroscópicos indicaram que as interações das argilas e/ou AuNPs.MES, influenciam principalmente nas propriedades condutoras da PAni-ES. Por outro lado, resultados de difratometria de raio X (XRD) indicaram a formação de nanocompósitos através da intercalação dos materiais nos espaços interlamelares da argila. Análises morfológicas por AFM revelaram que a sinergia entre os materiais favorece a obtenção de filmes menos rugosos e homogêneos. Os filmes nanoestruturados em diferentes arquiteturas foram avaliados como unidades sensoriais, através de métodos eletroquímicos por voltametria cíclica (VC) e voltametria de onda quadrada por redissolução anódica (SWASV). Visando à aplicação para área ambiental na detecção de íons metálicos de cobre, chumbo e cádmio (Cu²⁺, Pb²⁺ e Cd²⁺). A inserção das nanopartículas de ouro tioladas (AuNPs.MES) favoreceram em um aumento na condutividade dos filmes, promovendo melhor atividade catalítica para os sensores. Conseqüentemente, aumentando a sensibilidade e atingindo menores valores de limite de detecção (LD), quando comparado aos filmes ausentes de nanopartículas de ouro.

Palavras chaves: Langmuir-Blodgett, Layer-by-Layer, polianilina, argila montmorilonita, nanopartículas de ouro, sensores eletroquímicos, detecção de íons metálicos.

ABSTRACT

DE BARROS, A. **Filmes de Nanocompósitos de Polímero Condutor, Nanopartículas de Argila e Nanopartículas de Ouro para Aplicação em Sensores Ambientais**. Sorocaba, 2015. 181f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” UNESP/POSMAT, 2015.

In this work, nanocomposites of polyaniline emeraldine salt (PAni-ES), organophilic montmorillonite clay (MMTO) and sodium (Na^+ -MMT) and gold nanoparticles (AuNPs) were obtained through the techniques of Langmuir-Blodgett (LB) and Layer- by-Layer (LbL). The materials were deposited on various solid substrates and characterized by spectroscopic and microscopic methods, in order to ascertain the interaction and synergy between the materials involved. Satisfactory results were obtained by the methods of characterization of the films by ultraviolet visible (UV-vis), Fourier transform Infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and atomic force microscopy (AFM), showing the efficiency in the process of obtaining nanocomposites through the LbL and LB techniques. In general, the results demonstrated influences the properties of the clays in the PAni-ES altering the conductivity thereof. Although the clays decreased the conductive properties of PAni-ES, but still is a good feature observed the presence of clay in the nanocomposite films to maintain their properties during electrochemical processes. Morphological analysis by AFM shows interesting characteristics for the films of polymer-clay nanocomposites, with less rough and consequently thinner films. The nanostructure films were evaluated how sensing unit from the electrochemical methods, by cyclic voltammetry (CV) and square wave anodic stripping voltammetry (SWASV). Aiming the application for the environmental area to detect metal ions of copper, lead and cadmium (Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+}). The insertion of tiolateds gold nanoparticles (AuNPs) favors the increase in conductivity of the films, thus promoting the catalytic activity of the sensors. Consequently increase the sensitivity and lower limit of detection when compare to the films absent of gold nanoparticles.

Keywords: Langmuir-Blodgett, Layer-by-Layer, polyaniline, montmorillonite clay, gold nanoparticles, electrochemical sensors, metal ions detection.

LISTA DE ABREVIATURA

AFM	Microscopia de Força Atômica (do inglês, <i>Atomic Force Microscopy</i>)
AuNPs	Nanopartículas de ouro
XRD	Difratometria de raio X (do inglês, <i>X ray diffractometry</i>)
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transformed Infrared</i>)
ITO	Óxido de Estanho dopado com Índio (do inglês, <i>Indium Tin Oxide</i>)
LB	Langmuir-Blodgett
LbL	Layer-by-Layer
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês, <i>Transmission Electronic Microscopy</i>)
MMT-Na⁺	Montmorilonita Sódica
MMTO	Montmorilonita Organofílica
MES	ácido 2-mercaptoetano sulfônico de sódio
PAH	Poli(alilamina hidrocloreada)
PEI	Poli(etilenoimina)
PDDA	Poli(dialildimetilamônio hidrocloreado)
PAni-EB	Polianilina Base Esmeraldina
PAni-ES	Polianilina Sal Esmeraldina
SWASV	Voltametria de Redissolução Anódica de Onda Quadrada (do inglês, <i>Square Wave Anodic Stripping Voltmetry</i>)
TR	Taxa de Transferência (do inglês, <i>Transfer Ratio</i>)
UV-vis	Ultravioleta visível
VC	Voltametria Cíclica
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
FIT	Ficha de Informação Toxicológica

LISTA DE SÍMBOLOS

π	Pressão de Superfície
ΔV	Potencial de Superfície
γ	Tensão superficial
τ	Taxa de Transferência
A	Ampère
Å	Angstrom
mN.m⁻¹	miliNewton por metro
E	Potencial
E°	Potencial redox padrão
ΔE_s	Amplitude do pulso diferencial
τ	duração do pulso
mV.s⁻¹	miliVolts por segundos
mol.L⁻¹	mol por Litro
mL	mililitro
μL	microlitro
nm	nanômetro
cm	centímetro
mg.mL⁻¹	miligrama por mililitro
mm.min⁻¹	milimetro por minuto
mm.s⁻¹	milimetro por segundo
$^\circ$	grau angular
v/v	volume por volume
V	Volts

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Representação esquemática da reação de protonação da PANi base esmeraldina (PANi-EB) (forma isolante da PANi) para a PANi sal esmeraldina (PANi-ES) (forma condutora da PANi). _____ 32
- Figura 2: Voltamograma cíclico típico da polianilina (sal esmeraldina) com indicação das cores observadas nas diferentes regiões de potencial vs ECS, velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} . As alterações nos potenciais de pico são indicadas em função do pH do eletrólito. _____ 33
- Figura 3: Estrutura geral da argila montmorilonita. _____ 35
- Figura 4: Esquema de troca de cátions por íons de sais quartenário de amônio em meio aquoso. _____ 36
- Figura 5: Representação esquemática dos três tipos de interação polímero-argila na obtenção de compósitos. _____ 38
- Figura 6: Representação esquemática do fenômeno de ressonância plasmônica para nanopartículas de ouro. _____ 41
- Figura 7: Representação esquemática da fabricação de multicamadas através da técnica LbL. _____ 42
- Figura 8: Representação esquemática da cuba de Langmuir e acessórios utilizados na fabricação e caracterização de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. À direita representação típica de uma molécula anfifílica. _____ 44
- Figura 9: Isoterma de pressão de superfície em função área molecular média para o ácido esteárico. Representação esquemática das fases da monocamada de Langmuir para o ácido esteárico. _____ 45
- Figura 10: Representação do sensor de Wilhelmy imerso em água, demonstrando o ângulo de contato da subfase em contato com o sensor. _____ 46
- Figura 11: Representação esquemática para as deposições de filmes LB. (A) Deposição do tipo X, em (B) filmes do tipo Y e em (C) filmes do tipo Z. Filme LB do tipo X ocorre preferencialmente para substratos de caráter hidrofóbicos, enquanto filmes do tipo Y e Z prevalecem para substratos de caráter hidrofílicos. _____ 49
- Figura 12: Isoterma de pressão de superfície em função da área molecular média para monocamada de Langmuir de PANi-ES. Velocidade de compressão das barreiras de $10,0 \text{ mm.min}^{-1}$, para $750,0 \mu\text{L}$ de suspensão de PANi-ES espalhado em subfase aquosa de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. _____ 62

Figura 13: (A) Curvas de histereses, compressão e expansão da monocamada de PAni-ES e (B) Estabilização da monocamada de PAni-ES a uma pressão constante de 30,0 mN/m em função do tempo. Velocidade de compressão e expansão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹, para 750,0 µL de suspensão de PAni-ES espalhada em subfase aquosa de HCl 0,1 mol.L⁻¹. _____ 64

Figura 14: Isoterma de pressão de superfície em função da área molecular média para monocamada de Langmuir da argila MMTO. Velocidade de compressão de 10,0 mm.min⁻¹, para 100,0 µL de dispersão de MMTO em subfase aquosa de HCl 0,1 mol.L⁻¹. _____ 65

Figura 15: (A) Curvas de histereses, compressão e expansão da monocamada de argila MMTO e (B) Estabilização da monocamada de argila MMTO a uma pressão constante de 40,0 mN/m em função do tempo. Velocidade de compressão e expansão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹, para 100,0 µL de dispersão da argila MMTO espalhada em subfase aquosa de HCl 0,1 mol.L⁻¹. _____ 66

Figura 16: (A) Isotermas de pressão de superfície em função da área molecular média para as monocamadas puras de PAni-ES e argila MMTO, e dos nanocompósitos de PAni-ES/MMTO variando-se o volume de PAni-ES. (B) Extrapolação da área molecular média ocupada pelas monocamadas dos materiais puros e mistos em função do volume de amostra. Velocidade de compressão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹. _____ 67

Figura 17: Curvas de histereses, para as monocamadas de nanocompósito de PAni-ES/MMTO. Velocidade de compressão e expansão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹, sob pressão constante de 40,0 mN.m⁻¹. Em (A) Adição de 100,0 µL da dispersão de argila MMTO e 150,0 µL de PAni-ES, (B) 100,0 µL da dispersão de argila MMTO e 375,0 µL de PAni-ES, (C) 100,0 µL da dispersão de argila MMTO e 750,0 µL de PAni-ES. 68

Figura 18: Curvas de histereses para as monocamadas de nanocompósito de PAni-ES/MMTO. Velocidade de compressão e expansão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹, sob pressão constante de 35,0 mN.m⁻¹. Em (A) Adição de 750,0 µL de PAni-ES e 25,0 µL da dispersão de argila MMTO, (B) 750,0 µL de PAni-ES e 50,0 µL da dispersão de argila MMTO, (C) 750,0 µL de PAni-ES e 100,0 µL da dispersão de argila MMTO. _____ 69

Figura 19: (A) Espectros UV-vís para o filme LB de PAni-ES, composto de 10 monocamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorbância em função do número de monocamadas depositadas para os filmes LB de PAni-ES, pontos extraídos em

- comprimento de onda de 750 nm. A Figura inserida corresponde ao processo de lavagem do filme após a 10^a monocamada. _____ 71
- Figura 20: (A) Espectros UV-vís para os filmes LB de argila MMTO, composto de 10 monocamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorbância em função do número de monocamadas depositadas para os filmes LB de argila MMTO, pontos extraídos em comprimento de onda de 245 nm. A Figura inserida corresponde ao processo de lavagem do filme após a 10^a monocamada. _____ 72
- Figura 21: (A) Espectros UV-vís para os filmes LB de nanocompósitos de PANi-ES/MMTO, composto de 10 monocamadas depositadas em substratos de quartzo. (B) Absorbância em função do número de monocamadas depositadas para os filmes LB de nanocompósitos de PANi-ES/MMTO, pontos extraídos em comprimento de onda de 740 nm. A Figura inserida corresponde ao processo de lavagem do filme após a 10^a monocamada. _____ 74
- Figura 22: Espectros de FTIR para os filmes LB de PANi-ES, PANi-ES/MMTO e MMTO, compostos de 50 monocamadas depositadas em substratos de sílcio. _____ 75
- Figura 23: Espectros Raman para os filmes LB de PANi-ES (A), PANi-ES/MMTO (B) e MMTO (C), compostos de 20 monocamadas depositadas em substrato de sílcio. ____ 79
- Figura 24: Difractogramas de raio X para a argila MMTO pura em forma de pó, e para os filmes LB de MMTO e nanocompósito de PANi-ES/MMTO. Os filmes foram compostos de 50 monocamadas depositadas em substratos de sílcio. _____ 82
- Figura 25: Micrografias para os filmes LB de PANi-ES (A), MMTO (B) e nanocompósito de PANi-ES/MMTO (C). Filmes depositados em substratos de quartzos, compostos de 1 monocamada. _____ 84
- Figura 26: Voltamogramas cíclicos referentes à detecção do íon de Cu²⁺ para os filmes LB de PANi-ES (A), argila MMTO (B) e PANi-ES/MMTO (C). Sensores compostos de 30 monocamadas depositadas em substratos de ITO, utilizando-se velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹, adições de 10 alíquotas de 10,0 à 100,0 µL. _____ 86
- Figura 27: Voltamogramas cíclicos referentes a detecção dos íons de Pb²⁺ para os filmes LB de PANi-ES (A), argila MMTO (B) e PANi-ES/MMTO (C). Sensores compostos de 30 monocamadas depositadas em substratos de ITO, utilizando-se velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹, adições de 10 alíquotas de 10,0 à 100,0 µL. _____ 88
- Figura 28: Voltamogramas cíclicos referentes à detecção de íons de Cd²⁺ para os filmes LB de PANi-ES (A), argila MMTO (B) e PANi-ES/MMTO (C). Sensores compostos de 30

- monocamadas depositadas em substratos de ITO, utilizando-se velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , adições de 10 alíquotas de $10,0$ à $100,0 \mu\text{L}$. _____ 89
- Figura 29: Voltamogramas de onda quadrada por redissolução anódica para detecção simultânea dos íons de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} para os filmes LB de PAni-ES (A), argila MMTO (B) e nanocompósito de PAni-ES/MMTO (C). Sensores compostos de 30 monocamadas depositadas em substratos de ITO, aplicando-se potencial de adsorção de $-1,0 \text{ V}$, amplitude de 50 mV e frequência de 15 Hz . As Figuras inseridas correspondem as curvas analíticas de intensidade de corrente em função da concentração para os diferentes íons metálicos. _____ 91
- Figura 30: Fluxograma para síntese das nanopartículas de ouro, através do método descrito por Goofberg e Mendler. _____ 100
- Figura 31: Espectros UV-vís para a solução de sal de ouro antes e após a redução, estabilizadas com diferentes agentes. As imagens à direita referem-se a solução de sal de ouro (A), a dispersão de AuNPs estabilizada com PAH (B) e a dispersão de AuNPs estabilizada com MES. _____ 102
- Figura 32: Micrografias eletrônica de transmissão em difentes regiões e dimensões para as AuNPs.MES. Em (A) e (B) imagem de 20 nm . Em (C) histograma do número de nanopartículas em função do diâmetro. _____ 104
- Figura 33: Representação esquemática dos *cluster* de AuNPs encapsulados por tiol 2-mercaptoetanosulfônico de sódio (MES). _____ 105
- Figura 34: (A) Isotermas de pressão de superfície em função da área molecular média, para as monocamadas de PAni-ES pura, e monocamadas mistas de PAni-ES e AuNPs.MES, em subfase aquosa de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, com velocidade de compressão das barreiras de $10,0 \text{ mm.min}^{-1}$. (B) Relação da área molecular média extrapolada em função do volume de amostra de AuNPs.MES e PAni-ES. (C) Curvas de histereses para a monocamada mista, utilizando $750,0 \mu\text{L}$ de PAni-ES e $400,0 \mu\text{L}$ da suspensão coloidal de AuNPs.MES, sob pressão constante de $40,0 \text{ mN.m}^{-1}$, velocidade de compressão e expansão das barreiras de $10,0 \text{ mm.min}^{-1}$. _____ 106
- Figura 35: (A) Isotermas de pressão de superfície em função da área molecular média para a monocamada de MMTO pura, e para as monocamadas mistas de MMTO e AuNPs.MES, em subfase aquosa de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ velocidade de compressão das barreiras de $10,0 \text{ mm.min}^{-1}$. (B) Relação área molecular média em função do volume de amostra de MMTO e AuNPs.MES. (C) Curvas de histereses para a monocamada mista,

utilizando 100,0 μL de MMTO e 400,0 μL da suspensão coloidal de AuNPs.MES, sob pressão constante de 35,0 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, velocidade de compressão e expansão das barreiras de 10,0 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. _____ 108

Figura 36: (A) Isotermas de pressão de superfície em função da área molecular média para as monocamadas puras de argila MMTO e PAni-ES, com variação do volume de AuNPs.MES, velocidade de compressão das barreiras de 10,0 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. (B) Relação da área molecular média em função do volume para as monocamadas mistas de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES. (C) Curvas de histereses para a monocamada de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES, sob pressão constante de 39,0 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, velocidade de compressão e expansão das barreiras de 10,0 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. _____ 110

Figura 37: (A) Espectros UV-vís para o filme LB de PAni-ES/AuNPs.MES, composto de 10 monocamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorbância em função do número de monocamadas para o filme LB de PAni-ES/AuNPs.MES, pontos extraídos em comprimento de onda de 830 nm. O gráfico inserido corresponde ao processo de lavagem após 10^a monocamada. _____ 112

Figura 38: (A) Espectros UV-vís para o filme LB de MMTO/AuNPs.MES, compostos de 10 monocamadas depositado em substrato de quartzo. (B) Absorbância em função do número de monocamadas para o filme LB de MMTO/AuNPs.MES, pontos extraídos em comprimento de onda de 250 nm. O gráfico inserido corresponde ao processo de lavagem após 10^a monocamada. _____ 113

Figura 39: (A) Espectros UV-vís para o filme LB de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES, compostos de 10 monocamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorbância em função do número de monocamadas para o filme LB de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES, pontos extraídos em comprimento de onda de 800 nm. O gráfico inserido corresponde ao processo de lavagem após 10^a monocamada. ____ 115

Figura 40: Espectros de FTIR para as diferentes arquiteturas dos filmes LB de PAni-ES/AuNPs.MES, MMTO/AuNPs.MES, MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES, depositado em substrato de sílico. _____ 116

Figura 41: Espectros Raman para os filmes LB de PAni-ES/AuNPs.MES (A), MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES (B) e MMTO/AuNPs.MES (C). Filmes compostos de 25 monocamadas depositadas em substrato de sílico. _____ 120

Figura 42: Difractogramas de raio X para os filmes LB de PAni-ES/AuNPs.MES, MMTO/AuNPs.MES e MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES, compostos de 25 monocamadas, depositadas em substratos de sílico. _____ 124

- Figura 43: Micrografias referentes aos filmes LB de PAni-ES/AuNPs.MES (A), MMTO/AuNPs.MES (B) e nanocompósito de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES (C). Amostras depositadas em substrato de quartzo, compostas por 1 monocamada. ____ 126
- Figura 44: Voltamogramas cíclicos referente à detecção do íon de Cu^{2+} para os filmes LB de PAni-ES/AuNPs.MES (A), argila MMTO/AuNPs.MES (B) e MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES (C). Sensores compostos de 30 monocamadas depositadas em substratos de ITO, utilizando-se velocidade de varredura de $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com adições de 10 alíquotas de 10,0 à 100,0 μL . _____ 129
- Figura 45: Voltamogramas cíclicos referente à detecção do íon de Pb^{2+} para os filmes LB de PAni-ES/AuNPs.MES (A), MMTO/AuNPs.MES (B) e MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES (C). Sensores compostos de 30 monocamadas depositadas em substratos de ITO, utilizando-se velocidade de varredura de $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com adições de 10 alíquotas de 10,0 à 100,0 μL . _____ 130
- Figura 46: Voltamogramas cíclicos referente à detecção do íon de Cd^{2+} para os filmes LB de PAni-ES/AuNPs.MES (A), MMTO/AuNPs.MES (B) e MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES (C), 30 monocamadas depositadas em substratos de ITO, utilizando-se velocidade de varredura de $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com adições de 10 alíquotas de 10,0 à 100,0 μL . _____ 131
- Figura 47: Voltamogramas de onda quadrada por redissolução anódica para detecção simultânea dos íons de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} para os filmes LB de PAni-ES/AuNPs.MES (A), MMTO/AuNPs.MES (B) e nanocompósito de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES (C). Potencial de adsorção de -0,05 V, amplitude de 50 mV, frequência de 25 Hz. _____ 133
- Figura 48: Curvas analíticas de densidade de corrente em função da concentração dos íons metálicos adsorvidos nas superfícies dos eletrodos. Comparação entre as diferentes arquiteturas de filmes PAni-ES/AuNPs.MES, MMTO/AuNPs.MES e MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES, em (A) detecção do Cd^{2+} , em (B) detecção do Pb^{2+} e em (C) detecção do Cu^{2+} . _____ 135
- Figura 49: Cinética de absorbância em função do tempo para AuNPs.MES intercaladas com diferentes polieletrólitos. (A) PAH/AuNPs.MES, (B) PEI/AuNPs.MES, (C) PDDA/AuNPs.MES. _____ 144
- Figura 50: (A) Espectros UV-vís para o filme LbL de PAH/AuNPs.MES, composto de 10 bicamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorbância em função do número de bicamadas do filme LbL PAH/AuNPs.MES, pontos extraídos em comprimento de

- onda de 586 nm. O gráfico inserido corresponde ao processo de lavagem após a 10^a bicamada. _____ 146
- Figura 51: (A) Espectros UV-vís para o filme LbL de PAni-ES/AuNPs.MES, composto de 10 bicamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorbância em função do número de bicamadas para o filme LbL de PAni-ES/AuNPs.MES, pontos extraídos em comprimento de onda de 800 nm. O gráfico inserido corresponde ao processo de lavagem após a 10^a bicamada. _____ 147
- Figura 52: (A) Espectros UV-vís para o filme LbL de (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, composto de 10 bicamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorbância em função do número de bicamadas para o filme LbL de (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, pontos extraídos em comprimento de onda de 240 nm. O gráfico inserido corresponde ao processo de lavagem após a 10^a bicamada. _____ 148
- Figura 53: (A) Espectro UV-vís para o filme LbL de PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, compostos de 10 tricamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorbância em função do número de tricamadas para o filme LbL de PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, pontos extraídos em comprimento de onda de 575 nm. O gráfico inserido corresponde ao processo de lavagem após a 10^a tricamada. _____ 149
- Figura 54: Espectros de FTIR para as diferentes arquiteturas dos filmes LbL de PAH/AuNPs.MES, (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, PAni-ES/AuNPs.MES e PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, depositados em substratos de silício. _____ 151
- Figura 55: Espectros de Raman para os filmes LbL de PAni-ES/AuNPs.MES (A), PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ (B) e (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ (C), depositados em substrato de silício. _____ 155
- Figura 56: Difractogramas de raio X para os filmes LbL de PAni-ES/AuNPs.MES composto de 10 bicamadas, PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ composto de 10 tricamadas, (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ composto de 10 bicamadas e PAH/AuNPs.MES composto de 10 bicamadas, depositadas em substratos de silício. _____ 158
- Figura 57: Micrografias referentes aos filmes LbL de PAni-ES/AuNPs.MES (A), (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ (B) e nanocompósito de PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ (C). Amostras depositadas em substrato de quartzo, compostas por 10 bicamadas para as arquiteturas de PAni-ES/AuNPs.MES e (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ e 10 tricamadas para o filme de PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺. _____ 160
- Figura 58: Voltamogramas de onda quadrada por redissolução anódica para detecção simultânea dos íons de Cu²⁺, Pb²⁺ e Cd²⁺ para os filmes LbL de PAni-ES/AuNPs.MES

(A), $(PAH)_1/AuNPs.MES/MMT-Na^+$ (B), nanocompósito de PAni-ES/AuNPs.MES/MMT- Na^+ (C) e PAH/AuNPs.MES (D). Potencial de adsorção de -0,05 V, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz. _____ 162

Figura 59: Curvas analíticas para detecção dos íons metálicos comparando as diferentes arquiteturas de filmes PAni-ES/AuNPs.MES, $(PAH)_1/AuNPs.MES/MMT-Na^+$ e PAni-ES/AuNPs.MES/MMT- Na^+ . Em (A) detecção do cádmio, (B) detecção do chumbo e em (C) detecção do cobre. _____ 164

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais estados de oxidação da polianilina. _____	31
Tabela 2: Comparação das atribuições das bandas de FTIR da PANi-EB pura em pastilha de KBr e dos filmes LB de PANi-ES e PANi-ES/MMTO, 50 monocamadas depositadas em sílicio. _____	77
Tabela 3: Comparação das atribuições das bandas de FTIR da argila MMTO pura em pastilha de KBr e dos filmes LB de MMTO e PANi-ES/MMTO, 50 monocamadas depositadas em sílicio. _____	77
Tabela 4: Comparação dos valores de sensibilidade e limite de detecção para adsorção dos metais na superfície dos eletrodos modificados de PANi-ES, argila MMTO e nanocompósito de PANi-ES/MMTO. _____	93
Tabela 5: Comparação dos deslocamentos nas bandas de FTIR para os filmes LB de PANi-ES na ausência e na presença das AuNPs.MES. _____	117
Tabela 6: Comparação dos deslocamentos nas bandas de FTIR para os filmes LB de nanocompósito PANi-ES e argila MMTO na ausência e na presença das AuNPs.MES. _____	118
Tabela 7: Comparação dos deslocamentos das principais bandas do filme LB de PANi-ES com os filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES para os espectros Raman. _____	121
Tabela 8. Comparação dos deslocamentos das principais bandas do filme LB de MMTO/PAni-ES, MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES e PANi-ES para os espectros Raman. _____	122
Tabela 9: Comparação dos valores de espaçamento basal calculados para argila MMTO pura, para os filmes LB de argila MMTO, MMTO/PAni-ES, MMTO/AuNPs.MES e MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES. _____	125
Tabela 10: Comparação dos valores de sensibilidade e limite de detecção (LD) para os sensores compostos de filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES, MMTO/AuNPs.MES e MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES. _____	136
Tabela 11: Comparação dos deslocamentos e alterações das bandas de FTIR para os filmes LbL de argila MMT-Na ⁺ na ausência e na presença das AuNPs.MES. _____	152
Tabela 12: Comparação do deslocamento das bandas de FTIR para os filmes LbL de PANi-ES e argila na ausência na presença das AuNPs.MES. _____	154

Tabela 13: Comparação das principais bandas da PAni-ES para os filmes LbL de PAni-ES/PVS e PAni-ES/AuNPs.MES e PAni-ES/MMT-Na⁺ e PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺. _____ 156

Tabela 14: Comparação para os valores de espaçamento basal calculados para argila MMT-Na⁺ pura, para os filmes LbL de argila (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ e PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺. Valores comparativos para os filmes LbL ausentes de AuNPs.MES. _____ 159

Tabela 15: Comparação dos valores de sensibilidade e limite de detecção (LD) para os sensores compostos de filmes LbL de PAni-ES/AuNPs.MES, (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ e PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺. _____ 165

AGRADECIMENTOS	7
ABSTRACT	10
LISTA DE ABREVIATURA	11
CONSIDERAÇÕES INICIAIS: Motivação	25
APRESENTAÇÃO	27
OBJETIVO GERAL	28
CAPÍTULO 1 – Aspectos Teóricos	30
1.1. Polímeros Condutores	30
1.2. Nanopartículas de argila Montmorilonitas	34
1.3. Nanopartículas Metálicas	39
1.4. Introdução às Técnicas de Fabricação de Filmes Ultrafinos	41
1.4.1. Técnica Layer-by-Layer	41
1.4.2. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett	43
1.5. Métodos eletroquímicos	49
CAPÍTULO 2 – Métodos de Caracterização	53
2.1. Espectroscopia UV-vis	53
2.2. Espectroscopia FTIR	53
2.3. Espectroscopia Raman	54
2.4. Difratometria de Raio X	54
2.6. Microscopia de Força Atômica	55
2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão	55
2.8. Análises Voltamétricas	55
CAPÍTULO 3 – Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de PANi e Argila MMT0...	58
3.1. Introdução: Revisão da Literatura	58
3.2. Objetivos Específicos	60
3.3. Materiais e Métodos	60
3.4. Resultados e Discussões	62
3.5. Conclusão	94
CAPÍTULO 4 – Filmes de Langmuir e LB de PANi, argila MMT0 e Nanopartículas de Ouro	97
5.1. Introdução: Revisão da Literatura	97
5.2. Objetivos Específicos	98
5.3. Materiais e Métodos	99
5.4. Resultados e Discussões	101
5.5. Conclusão	136

CAPÍTULO 5 – Filmes LbL de PANi, Argila MMT-Na⁺ e Nanopartículas de Ouro.....	139
4.1. Introdução: Revisão da Literatura	139
4.2. Objetivos Específicos	141
4.3. Materiais e Métodos	141
4.4. Resultados e Discussões	143
4.5. Conclusão	166
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	174

CONSIDERAÇÕES INICIAIS: Motivação

Alguns íons metálicos são considerados elementos químicos tóxicos, que estão classificados como um dos maiores poluentes aquáticos e terrestres por não apresentarem biodegradação. Estes podem ser encontrados em diferentes fontes, tais como, fertilizantes e agrotóxicos, resíduos industriais de fabricação de baterias, entre outros. Dentre os íons metálicos estudados, o cádmio (Cd) e o chumbo (Pb) são os mais agressivos, por apresentarem alta toxicidade e não possuírem benefícios nutricionais ao organismo humano. O cobre (Cu) é considerado um micronutriente importante aos seres humanos, porém em concentrações elevadas também apresenta caráter tóxico. Ambos metais possuem efeitos acumulativos no organismo, conseqüentemente aumentam os efeitos tóxicos que podem prejudicar vários órgãos e causar enfermidades.

A agressividade desses íons metálicos podem causar problemas de poluição e a saúde humana, implicando na maior fiscalização de diversos setores de nossa sociedade, que exige mecanismos rápidos e eficientes para o monitoramento ambiental. De acordo com a Ficha de Informação Toxicológica (FIT) da CETESB*, os valores permitidos destes metais em água para consumo humano, consistem em: 5,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o cádmio, 10,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o chumbo e 2000,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o cobre. Dentro deste contexto, a busca por novas metodologias para determinação e quantificação de diversos tipos de poluentes com rapidez, sensibilidade e seletividade, despertou nosso interesse no desenvolvimento de sensores eletroquímicos visando ao controle ambiental na determinação de íons metálicos.

Este trabalho envolveu aspectos relevantes, como a investigação de diferentes materiais e arquiteturas de filmes finos, através das técnicas Layer-by-Layer (LbL) e Langmuir-Blodgett (LB) na produção de sensores eletroquímicos. Além da otimização de medidas eletroanalíticas e parâmetros na determinação dos íons metálicos de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} através dos métodos por voltametria cíclica (VC) e voltametria de onda quadrada de redissolução anódica (do inglês, *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry*) (SWASV). Os sensores desenvolvidos destacam-se, por combinar propriedades de diferentes materiais, melhorando a atividade catalítica dos sensores. Outro fator relevante, foi utilizar no desenvolvimento dos sensores materiais alternativos com menor impacto ambiental. Diversos trabalhos apresentados na literatura utilizam filmes de mercúrio ou até mesmo o próprio eletrodo de mercúrio gotejante, bastante nocivos ao meio ambiente e a saúde. Nesse trabalho eletrodos de ITO (vidro condutor de óxido de estanho dopado com índio) foram modificados

* Os valores permitidos dos metais pesados em água de consumo humano, podem ser encontrados na plataforma da CETESB, Ficha de Informação Toxicológica (FIT) disponível no site: <http://www.cetesb.sp.gov.br>

com materiais orgânico e inorgânicos através de técnicas de fabricação de filmes ultrafinos. Tais técnicas permitem obter estruturas altamente organizadas, que em escala nanométrica ressaltam as propriedades intrínsecas dos materiais e são bastante promissoras, por utilizar pequenas quantidades de materiais.

APRESENTAÇÃO

Este trabalho está dividido em capítulos, sendo o Capítulo 1 uma descrição dos aspectos teóricos dos materiais utilizados no desenvolvimento dos sensores. Uma breve descrição às técnicas de imobilização dos materiais em superfícies sólidas para obtenção de filmes ultrafinos (técnicas LB e LbL). Por fim, uma introdução à técnica eletroquímica e aos métodos utilizados (VC e SWAV) para avaliação da atividade sensorial dos eletrodos modificados.

O Capítulo 2 refere-se às técnicas de caracterização empregadas neste trabalho.

O Capítulo 3 consiste na primeira etapa do trabalho referente à fabricação de filmes LB compostos de polianilina (PAni-ES) e argila montmorilonita organofílica (MMTO) aplicados como sensores. O Capítulo 4 refere-se aos filmes LB de PAni-ES e argila MMTO com a inserção das nanopartículas de ouro (AuNPs), verificando a atividade sensorial e a sinergia entre os materiais comparado à primeira etapa do trabalho.

O Capítulo 5 consiste na terceira etapa do trabalho, no qual filmes ultrafinos de PAni-ES e argila montmorilonita sódica (MMT-Na⁺) com a inserção de nanopartículas de ouro, obtidos através da técnica LbL. Esta etapa é comparada à resultados obtidos anteriormente para filmes LbL compostos apenas de argila MMT-Na⁺ e PAni-ES ausentes de nanopartículas, a fim de verificar a atuação das AuNPs nas atividade catalítica dos sensores. Ressalta-se que nos Capítulos 3, 4 e 5 é apresentada uma introdução com base na literatura, os objetivos específicos de cada etapa do trabalho, bem como os resultados e discussões e uma conclusão parcial desses resultados. Uma conclusão geral dos resultados discutidos nesses capítulos está apresentada nas Considerações Finais. Por fim, são apresentados os trabalhos oriundos desta tese, os quais foram apresentados em congressos e workshops e em forma de artigo científico.

OBJETIVO GERAL

Esse trabalho tem como objetivo geral fabricar e caracterizar nanocompósitos de polímero condutor, nanopartículas de argila e nanopartículas de ouro, em diferentes arquiteturas supramoleculares. Os materiais serão combinados através de diferentes técnicas de imobilização, tais como LB e LbL, a fim de investigar a organização, interação e sinergia entre os materiais em superfícies sólidas, para melhorar a resposta de um sensor eletroquímico. As unidades sensoriais serão avaliadas para detecção de ions metálicos de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} . Estudos espectroscópicos e microscópicos tiveram como finalidade auxiliar na compreensão e exploração das interações entre os materiais envolvidos.

CAPÍTULO 1 – Aspectos Teóricos

CAPÍTULO 1 – Aspectos Teóricos

Neste capítulo serão discutidas as propriedades características de cada material utilizadas no desenvolvimento dos sensores, bem como as principais técnicas de fabricação de filmes ultrafinos (LB e LbL). Uma breve introdução dos métodos eletroanalíticos, e uma revisão da literatura referente aos sensores eletroquímicos para área ambiental serão abordadas. O Capítulo está dividido em subtópicos específicos para cada aspecto teórico.

1.1. Polímeros Condutores

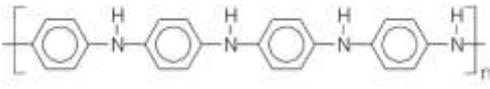
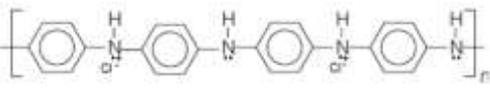
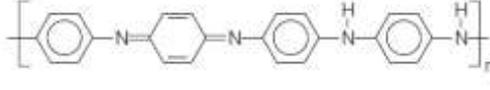
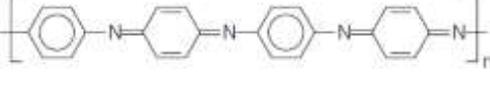
Polímeros condutores também denominados “*polímeros conjugados*”, destacam-se por apresentarem propriedades elétricas, ópticas e magnéticas de materiais condutores e/ou semicondutores mantendo as mesmas propriedades mecânicas de polímeros convencionais (ACEVEDO *et al.*, 2005; BHADRA *et al.*, 2009; ALVARES, 2011). Devido às suas propriedades condutoras e flexibilidade, os polímeros condutores são amplamente estudados para diversas aplicações tecnológicas. Por exemplo, armazenamento de energia, células solares, revestimento de superfícies anticorrosivas, sensores, biossensores, dentre outras (DHAND *et al.*, 2011; KUILLA *et al.*, 2010; PAUL; ROBESON, 2008).

As estruturas da cadeia polimérica formada por duplas ligações C = C conjugadas são responsáveis pelo fluxo de elétrons, que caracteriza a condutividade destes polímeros (ALVARES, 2011). O mecanismo de condutividade ocorre principalmente nos elétrons π dessas duplas ligações C = C, os quais podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon. Para isso, agentes de transferência de carga (aceptores/doadores de elétrons) são adicionados intencionalmente na cadeia polimérica para efetuar o processo de oxidação e redução do polímero. Esses agentes de transferência de carga são chamados de “*dopantes*”, que em geral são adicionados em maiores quantidades, chegando até 50% da massa total do composto, convertendo o polímero isolante em polímero condutor (RIUL JR., 1995). Dentro desta classe de polímeros estão classificados os poliacetilenos, politiofenos, polipirróis e polianilinas (RIUL JR., 1995; ALVARES, 2011).

Em particular, a polianilina (PAni) e seus derivados são extensivamente exploradas e utilizadas devido à facilidade de processamento, versatilidade e baixo custo. Uma característica interessante da PAni, está associada às alterações na coloração quando alterada as condições de pH ou do potencial elétrico aplicado. Neste caso, diferentes estados de

oxidação podem ser obtidos, dependendo das condições aplicadas. Esses estados são denominados leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. Sendo a forma esmeraldina 50% oxidada a mais estável. A Tabela 1 ilustra os principais estados de oxidação da PANi e suas características em relação à cor e condutividade.

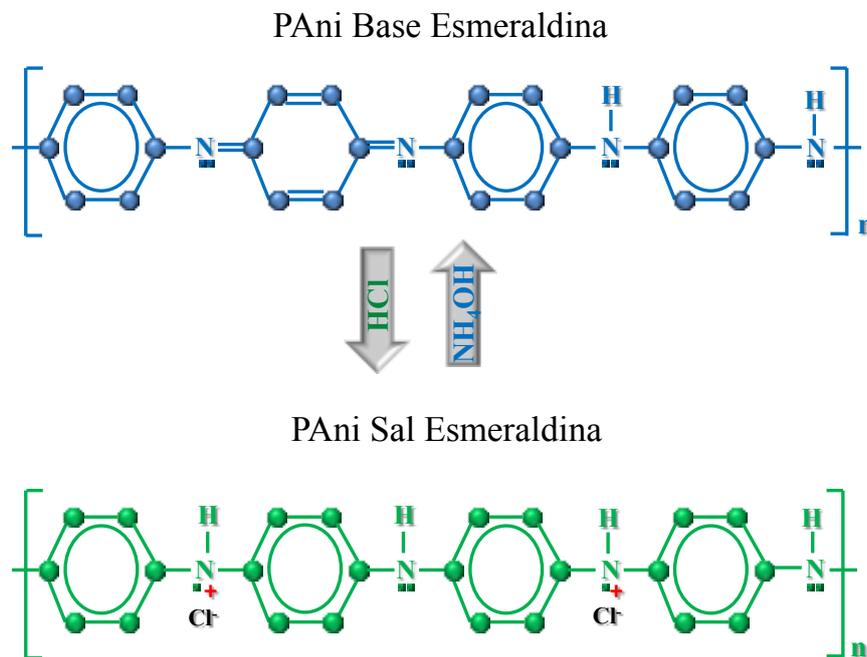
Tabela 1: Principais estados de oxidação da polianilina.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante completamente reduzida
Sal de Esmeraldina		Verde 320, 420, 800	Condutora parcialmente oxidada
Base Esmeraldina		Azul 320, 620	Isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		Violeta 320, 530	Isolante completamente oxidada

* Os valores numéricos apresentados abaixo da coloração correspondem ao comprimento de onda (nanômetros) no qual a absorção é máxima.

O processo de dopagem da PANi e seus derivados são considerados uma classe diferente de polímeros condutores, e podem ser protonadas através de dois métodos: por dopagem primária e dopagem secundária. A reação por protonação da PANi ocorre através das interações dos íons H^+ em solução com os átomos de nitrogênio, que estão ligados à duas unidades repetitivas, a amina-fenileno e imina-quinona. A principal característica no mecanismo de protonação da PANi é que neste caso, não há alteração no número de elétrons durante o processo de oxidação e redução associados à cadeia polimérica (HUANG; HUMPHREY; MACDIARMID, 1986; RIUL JR., 1995). O grau de protonação e a condutividade elétrica do polímero irá depender do valor de pH da solução, cuja condutividade máxima é atingida quando o pH é próximo de zero. O aumento da condutividade ocorre principalmente através da transição: base esmeraldina \rightarrow sal esmeraldina, durante o processo de protonação, como ilustrado na Figura 1.

Figura 1: Representação esquemática da reação de protonação da PANi base esmeraldina (PAni-EB) (forma isolante da PANi) para a PANi sal esmeraldina (PAni-ES) (forma condutora da PANi).



Fonte: Elaborado pelo autor.

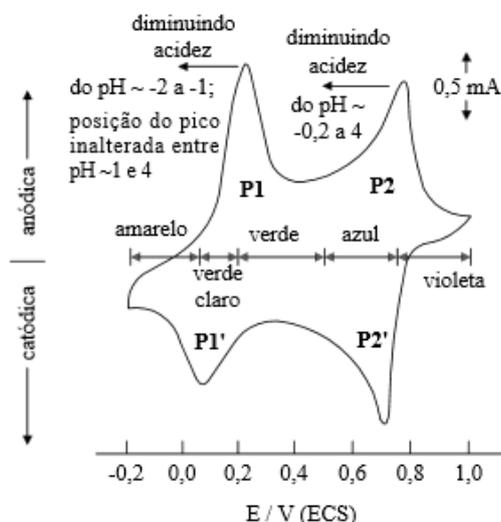
A Figura 1 ilustra o esquema simplificado de protonação da PANi, neste caso, os agentes dopantes primários alteram drasticamente as propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e estruturais do polímero, quando utilizado em pequenas quantidades. Ressalta-se que este processo é reversível podendo dopar e desdopar o polímero várias vezes. Porém, a cada processo de dopagem e desdopagem as propriedades condutoras da PANi diminuem. O segundo caso é chamado de dopagem secundária, no qual o agente dopante normalmente utilizado é um ácido orgânico fraco que atua como tensoativo e induz a dopagem secundária, quando aplicado a um polímero dopado primariamente. Neste caso, o polímero altera suas propriedades estruturais de uma conformação enovelada para uma estrutura mais estendida. Portanto, sua característica mais planar favorece ao aumento na condutividade elétrica e uma melhor cristalinidade para o polímero (AVLYANOV; MACDIARMID; EPSTEIN, 1995).

O mecanismo de condução da PANi pode ser explicado através da formação dos bipolarons e polarons. Os bipolarons surgem através do cátion radical semiquinona obtido no processo de protonação (BHADRA et al., 2009; ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, 2013; HUANG; HUMPHREY; MACDIARMID, 1986). No entanto, esta estrutura é instável devido à presença de cargas positivas nos átomos de nitrogênio, conseqüentemente uma reação interna

redox ocorre para que haja maior estabilidade do polímero. O processo ocorre através de uma ressonância na cadeia polimérica, no qual um elétron da dupla ligação entre o átomo de nitrogênio e o anel benzênico migra para o anel. A migração deste elétron faz com que ocorra uma redistribuição de carga na estrutura da cadeia polimérica, ou seja, os elétrons das ligações π externas aos anéis migram para dentro dos mesmos, ocorrendo uma quebra das duplas ligações externas e consequentemente as ligações dos anéis são completados. Essa redistribuição dos elétrons π formam estruturas mais estáveis, gerando dois polarons separados. Novamente por ressonância, ocorre a movimentação do defeito (carga positiva) através da deslocalização dos elétrons livres. Esses polarons são considerados níveis de energia localizados na banda de gap, que permitem a mobilidade de portadores de carga na cadeia polimérica, resultando em uma banda de condução polarônica com muitas cargas positivas residindo nos átomos de nitrogênio.

Outro comportamento referente aos estados de oxidação e protonação da PANi-ES também é extensivamente estudado por técnicas eletroquímicas. Em geral, é feito pelo método de voltametria cíclica do filme de PANi depositado na superfície do eletrodo, seja eletroquimicamente ou quimicamente sintetizada. A Figura 2 ilustra um voltamograma típico da PANi.

Figura 2: Voltamograma cíclico típico da polianilina (sal esmeraldina) com indicação das cores observadas nas diferentes regiões de potencial vs ECS, velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. As alterações nos potenciais de pico são indicadas em função do pH do eletrólito.



Fonte: Figura extraída e adaptada da fonte HUANG; HUMPHREY; MACDIARMID, 1986.

Observa-se no voltamograma da Figura 2 os pares de picos referentes ao processo redox da PANi (identificados por P1, P2 e P1', P2'), na faixa de varredura de potencial de -0,2 a 1,0 V vs eletrodo de calomelano saturado (ECS). O pico de oxidação P1 está associado à conversão leucoesmeraldina (amarelo) para a forma esmeraldina semi-protonada (verde claro), a segunda parte do pico P1 corresponde à oxidação da forma protonada da esmeraldina (verde escuro). A primeira parte do pico de oxidação P2 refere-se ao início da desprotonação da forma esmeraldina (azul) e a segunda parte do pico P2 corresponde a forma pernigranilina totalmente oxidada (violeta). Os picos identificados por P1' e P2' correspondem aos processos de reduções reversos citados anteriormente (HUANG; HUMPHREY; MACDIARMID, 1986).

Observa-se ainda no voltamograma o deslocamento dos picos de oxidação da PANi em função da diminuição do pH. Este processo indica a perda de número de prótons e elétrons durante o processo redox da PANi, conseqüentemente diminuindo a atividade condutora da mesma. É interessante destacar que a posição do pico redox da PANi mantém-se inalterada em uma faixa de pH de 1,0 a 4,0. Além disso, estudos indicam que o processo de ciclagem em uma faixa de varredura de potencial de -0,2 V a 0,5 V vs ECS nenhuma reação de degradação associado aos picos redox da PANi é observada (HUANG; HUMPHREY; MACDIARMID, 1986). Neste trabalho, a utilização da PANi-ES é centralizada na modificação de eletrodos, atuando principalmente como transdutores de elétrons nos processos eletroquímicos, para detecção de íons metálicos (FERREIRA et al., 2003; FUNGARO, 2004; DABKE et al., 1998; FERREIRA et al., 2004; HOCEVAR et al., 2005).

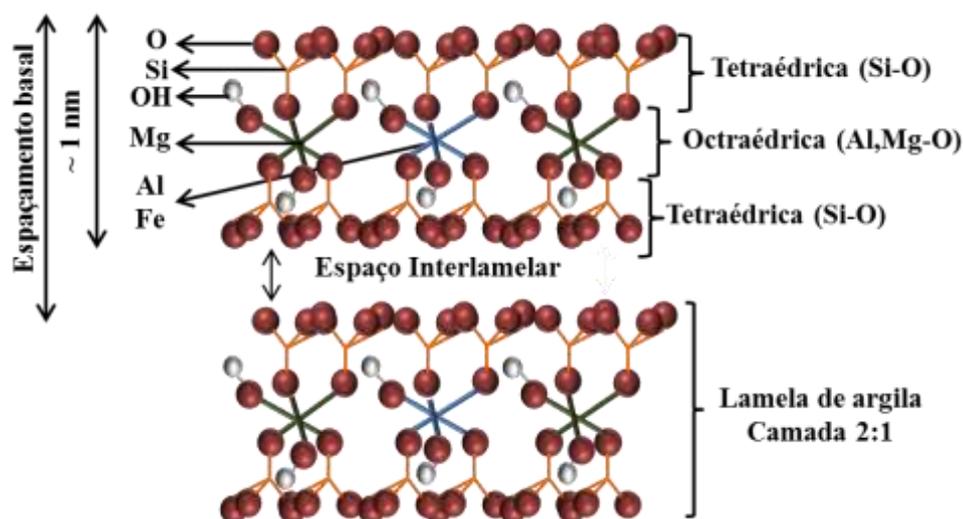
1.2. Nanopartículas de argila Montmorilonitas

Argila montmorilonita também denominada esmectita é um argilomineral de grande abundância, sendo identificada por Knight em 1896 em Montmorillon, cidade da região de Poitou na França (COELHO; DE SANTOS; DE SANTOS, 2007; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; TEIXEIRA-NETO; ALBUQUERQUE TEIXEIRA-NETO, 2009). A utilização de argilominerais é conhecida desde tempos antigos principalmente na produção de cerâmicos. Atualmente, tem sido objeto de estudo bastante interessante para área de ciência dos materiais, principalmente na obtenção de compósitos poliméricos, devido à leveza e alta resistência mecânica caracterizada por essa combinação (ANUAR et al., 2004; PAUL;

ROBESON, 2008; SEDLÁKOVÁ et al., 2009). Outras propriedades da argila como a sua alta capacidade de troca catiônica, tem ampliado suas aplicações para áreas de nanotecnologia no desenvolvimento de dispositivos, tais como, sensores, células combustíveis, dentre outros (BITINIS et al., 2011; CHANG et al., 2009; CHIU; LIN, 2012; HUANG et al., 2009; KAWAMATA et al., 2008; LUO et al., 2010; RAJAPAKSE et al., 2010).

Argilas esmectitas possuem estruturas formadas por lamelas cristalinas nanométricas, com pouco menos de 1 nm de espessura. Cada lamela é formada pelo arranjo de duas folhas cristalinas 2:1, ou seja, compostas por duas folhas tetraédricas nas extremidades e uma folha octaédrica entre as tetraédricas. As combinações dessas folhas resultam em uma estrutura bastante complexa como ilustrada na Figura 3, composta principalmente de silicatos nas extremidades das lamelas (estrutura tetraédrica) e aluminossilicatos (estrutura octaédrica).

Figura 3: Estrutura geral da argila montmorilonita.



Fonte: Elaborado pelo autor.

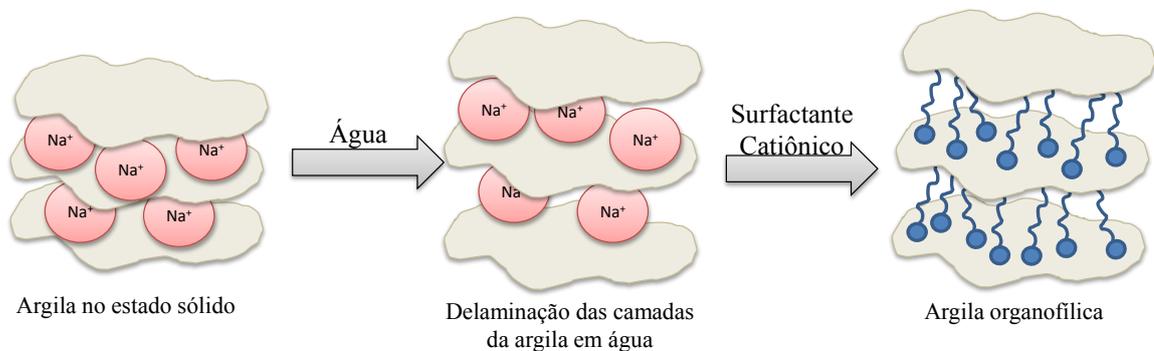
As argilas podem ser modificadas através dos cátions presentes nas lamelas cristalinas, principalmente, os cátions interlamelares, os quais podem ser trocados por outros cátions ou por compostos orgânicos e inorgânicos, sem que afete sua estrutura, influenciando somente nas propriedades físico-químicas da argila (TEIXEIRA-NETO; ALBUQUERQUE TEIXEIRA-NETO, 2009). Dentre os métodos de modificação das argilas, o mais comum é através da polimerização *in situ*. Outros métodos comuns consistem na troca de cátions por sais quaternário de amônio, tratamentos físicos como liofilização, ultrasom e plasma (BAE et al.,

2004; COELHO; DE SSANTOS; DE SSANTOS, 2007; KIM et al., 2002). A troca de cátions ocorre pelo excesso de adição de água nas argilas, aumentando o espaçamento interlamelar e facilitando o processo de permeação das moléculas orgânicas e inorgânicas.

A modificação das argilas através da troca de cátions por íons de sais quartenário de amônio é muito comum para argilas do tipo montmorilonita, devido a sua alta capacidade de esfoliação quando colocadas em contato com a água. A esfoliação das argilas normalmente é feita para que ocorra a intercalação de compostos orgânicos entre as lamelas, tais como, os íons de sais quartenário de amônio (surfactantes catiônicos), alterando a natureza hidrofílica da argila para hidrofóbica ou organofílica. A natureza organofílica da argila reduz a energia superficial e conseqüentemente, aumenta a compatibilidade com polímeros orgânicos. Além de possuir um espaçamento interlamelar maior facilitando a intercalação das cadeias poliméricas (COELHO; DE SANTOS; DE SANTOS, 2007; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; PAUL; ROBESON, 2008; SILVA; FERREIRA, 2008).

A Figura 4 ilustra o esquema simplificado para modificação da argila, através da troca de cátions pelos íons de sais quartenário de amônio. Nota-se que a argila inicialmente no estado sólido é mais agregada, ao adicionar água e normalmente submeter a um tratamento físico, como ultrassom, o espaçamento entre as lamelas aumentam facilitando a permeação do sal quartenário de amônio. A modificação das argilas com sais quatenários de amônio facilita principalmente, quando há interesse em obter a intercalação de polímeros nos espaços lamelares da argila.

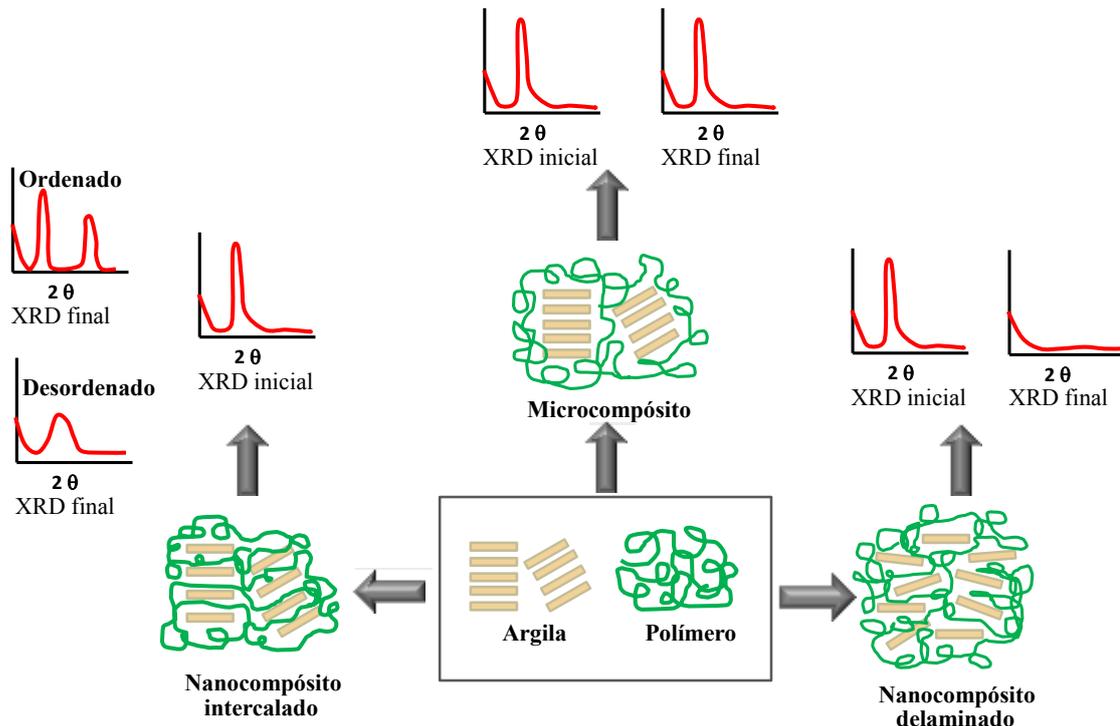
Figura 4: Esquema de troca de cátions por íons de sais quartenário de amônio em meio aquoso.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a literatura é possível obter nanocompósitos de polímero e argila montmorilonita organofílica, através de diferentes métodos (BAE et al., 2004; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; TEIXEIRA-NETO; ALBUQUERQUE TEIXEIRA-NETO, 2009). Dentre estes, os principais baseiam-se em: (a) dispersão da argila montmorilonita organofílica em um solvente orgânico (ou mistura de solventes) que também dissolva o polímero. Neste caso, o polímero é intercalado juntamente com o solvente e posteriormente, o nanocompósito é obtido com a evaporação do solvente; (b) intercalação do monômero através do processo de polimerização *in situ*; (c) intercalação de polímero fundido de forma estática ou sob uma tensão mecânica; (d) método sol-gel, o qual consiste na síntese de argila através de tratamento hidrotérmico a partir de géis contendo precursores inorgânicos e orgânicos, incluindo o polímero, dentre outros processos. Esses processos de modificação das argilas permitem obter três casos de interação de compósitos polímero-argila, dependendo das características de cada componente. Essas características irão depender da própria estrutura 2:1 da argila, dos íons orgânicos (sal quartenário de amônio), da matriz polimérica e do método de preparação (COELHO; DE SANTOS; DE SANTOS, 2007; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008). As interações polímero-argila podem ser classificadas como um microcompósito, nanocompósito delaminado e nanocompósito intercalado, este último é possível obter nanoestruturas ordenadas e desordenadas. A Figura 5 ilustra as diferentes estruturas que podem ser obtidas para as interações polímero-argila.

Figura 5: Representação esquemática dos três tipos de interação polímero-argila na obtenção de compósitos.



Fonte: Imagem adaptada da referência COELHO; DE SANTOS; DE SANTOS, 2007.

Observa-se na Figura 5 que a estrutura identificada por nanocompósito intercalado, é obtida através do aumento no espaçamento lamelar das argila e posteriormente, a intercalação do polímero nesses espaços interlamelares. Através da representação dos difratogramas de raio X é possível distinguir a distribuição das lamelas na matriz polimérica, ou seja, para um nanocompósito ordenado o difratograma apresenta a sequência de dois picos intensos com deslocamento para menores ângulos de difração. Para um nanocompósito desordenado, observa-se além do deslocamento para menores ângulos de difração, o alargamento do pico. A segunda estrutura denominada microcompósito tem o material polimérico envolvendo os empacotamentos lamelares da argila, sem que ocorra intercalação do polímero e aumento no espaçamento interlamelar. Neste caso, os difratogramas de raio X não apresentam alterações no deslocamento do pico e alargamento, portanto, não há alterações nos espaços interlamelares da argila. Por fim, a estrutura denominada nanocompósito delaminado, consiste na separação total das lamelas da argila e intercalação ou uma maior dispersão do polímero para obtenção do compósito. As argilas normalmente apresentam os picos característicos na forma pó na região de $2\theta = 4,0^\circ$ para as argilas hidrofóbicas e $2\theta = 7,1^\circ$ para as argilas hidrofílicas. Assim, os compósitos podem ser caracterizados e comparados através de

difratogramas de raio X, através do deslocamento do pico característico para valores menores ou maiores indicando uma possível estrutura do compósito, como discutido anteriormente para a Figura 5. A alteração no espaçamento interlamelar pode ser definida calculando-se através da equação de Bragg, para o deslocamento de ângulo do pico característico da argila. A análise pode ser feita indiretamente por variações de suas propriedades por difratometria de raio X (do inglês, *X Ray Diffraction*) (XRD), e diretamente, por meio de microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *Transmission Electronic Microscopy*) (TEM) através de cortes ultrafinos (COELHO; DE SANTOS; DE SANTOS, 2007; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

De acordo com os métodos de esfoliação da argila, descritos anteriormente, neste trabalho classificamos a obtenção de nanocompósitos a partir de dois métodos sucessivos. O primeiro seria uma etapa de processo físico por agitação em banho ultrassônico, o qual permite o aumento no espaçamento interlamelar da argila e posteriormente, a filtração para remoção do composto intercalado. Uma segunda etapa após a agitação de banho ultrassônico e filtração, seria a aplicação de uma força mecânica, para intencionalmente forçar a intercalação do material polimérico. Neste caso, a fabricação através da técnica de Langmuir-Blodgett (LB) a aplicação desta força mecânica exercida pelas barreiras móveis da cuba de Langmuir, auxiliam na permeação do polímero nos espaçamentos interlamelares da argila. A obtenção dos nanocompósitos através da técnica Layer-by-Layer (LbL), a intercalação poderá ocorrer através da interpenetração das lamelas de argila na matriz polimérica imobilizada na superfície do substrato. Em um trabalho desenvolvido anteriormente observou-se o aumento no espaçamento interlamelar da argila através da técnica LbL, dependendo do tipo de material polimérico utilizado (DE BARROS et al., 2014).

1.3. Nanopartículas Metálicas

Partículas de ouro em pequenas dimensões são conhecidas desde 400 a.C. com a taça de Licurgo. As primeiras observações interessantes a este artefato estão relacionadas com a alteração na coloração com diferentes formas de incidência de luz. Os primeiros relatos do ponto de vista científico para as nanopartículas, surgiram em 1857 por Michael Faraday, o qual desenvolveu o primeiro método de síntese destas partículas a partir da redução do sal de ouro em meio bifásico de H₂O/CS₂ (BONIFÁCIO, 2006). Devido a poucos trabalhos

encontrados na literatura e a limitação para aplicações dessas partículas, os estudos envolvendo as nanopartículas de ouro passaram por um longo período estagnados. Recomeçando na década de 50, por um novo método de síntese descrito por *Turkevitch et al.* (TURKEVICH; STEVENSON; HILLIER, 1951), no qual a redução do sal de ouro (AuCl_4^-) é feito por íons de citrato que também atuam como estabilizantes, diminuindo o processo de agregação das nanopartículas.

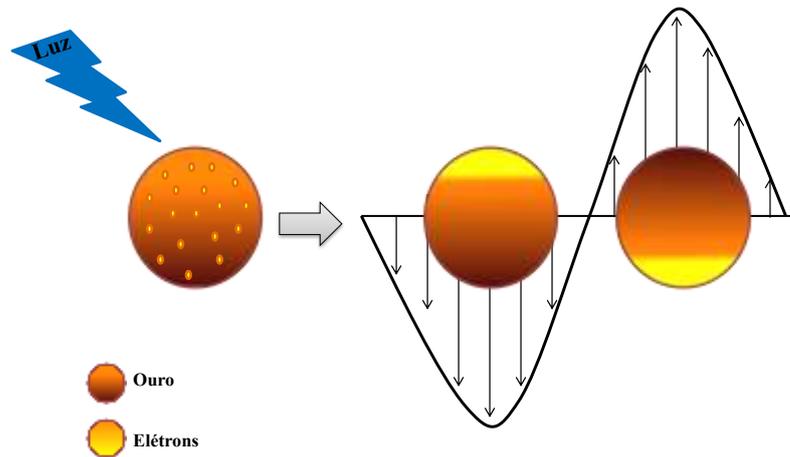
Em 1994, *Brust et. al* (BRUST et al., 1994) estudaram novos métodos de sínteses proposto por Turkevitch, o qual desencadeou em uma ampla aplicação destas partículas. O processo de síntese baseia-se em duas fases, a primeira na redução do sal de ouro por agentes redutores e a segunda etapa, na incorporação de agentes estabilizantes, como alcanotóis de cadeia longa. A incorporação de agentes estabilizantes atua diretamente nas propriedades físico-químicas das nanopartículas, diminuindo a energia superficial e, conseqüentemente diminuindo a aglomeração. Este processo permite a obtenção de partículas ainda menores em escala nanométrica. Desde então diversos métodos de síntese foram estudados, resultando em inúmeros trabalhos encontrados na literatura, proporcionando novas pesquisas e novas aplicações tecnológicas (BRUST et al., 1994; GOFBERG; MANDLER, 2009; MELO JR. et al., 2012; TURKEVICH; STEVENSON; HILLIER, 1951; ZOU et al., 2006b).

Um trabalho mais recente descrito por *Melo Jr. et al.* (MELO JR. et al., 2012) demonstram que a utilização de agentes redutores em excesso, como o citrato de sódio e borohidreto de sódio, mantém uma boa estabilidade para suspensões de nanopartículas de ouro. Estes agentes redutores adsorvem nas superfícies das nanopartículas causando repulsões eletrostáticas entre as mesmas, diminuindo a agregação. Essa agregação das partículas de ouro é comumente observada com a alteração de coloração nas suas suspensões, a qual está diretamente relacionada ao tamanho destas.

A alteração na coloração das suspensões coloidais de partículas está associada ao comportamento plasmônico de superfície, da interação da luz incidente com as nanopartículas. Embora o termo “plasmon de superfície” seja incorreto utilizar em sistemas nanoparticulados, devido à profundidade de penetração de radiação da luz ser aproximadamente igual às dimensões das nanopartículas, ainda sim este modelo é bastante utilizado para explicação deste fenômeno. O plasmon é proveniente das oscilações dos elétrons de condução, em ressonância com a luz incidente, devido à existência de elétrons livres de condução na superfície da nanopartícula de ouro (MELO JR. et al., 2012). Essa oscilação coletiva dos elétrons ocorre por um período muito curto de tempo, ocorrendo maior

acumulação dos elétrons em uma determinada região do que na outra da partícula, como ilustrado na Figura 6.

Figura 6: Representação esquemática do fenômeno de ressonância plasmônica para nanopartículas de ouro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

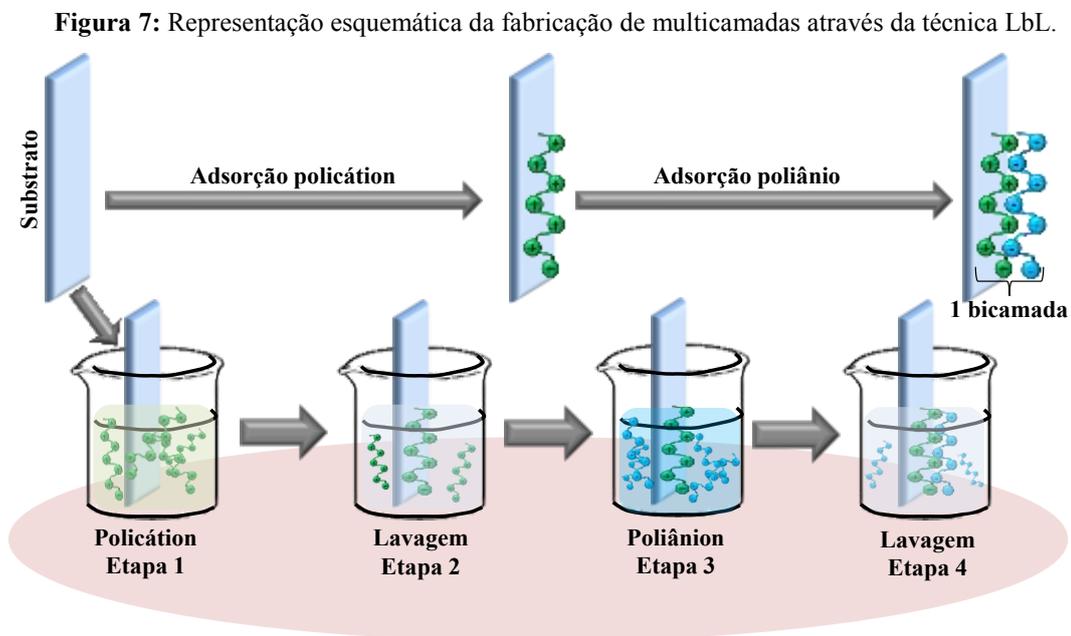
1.4. Introdução às Técnicas de Fabricação de Filmes Ultrafinos

1.4.1. Técnica Layer-by-Layer

Os primeiros relatos de filmes automontados surgiram em 1966, proposto por *Iler*, (ILER, 1966) no qual multicamadas foram construídas com partículas coloidais de cargas positivas e negativas. Em 1983, *Netzer e Sagiv* (NETZER; SAGIV, 1983) relataram uma nova abordagem para fabricação de multicamadas, baseando-se em interações químicas, geralmente por ligações covalentes, técnica da qual foi denominada “*self-assembly monolayer*”. Posteriormente na década de 90, *Decher* (DECHER, 1997) propôs um conceito mais simplificado para fabricação de filmes automontados, em que moléculas de cargas opostas adsorvem em uma superfície sólida espontaneamente sob influência de forças eletrostáticas, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals. A técnica denominada “*Layer-by-Layer*” (LbL) desde então é amplamente utilizada na funcionalização de superfícies sólidas, com aplicações envolvendo nanopartículas inorgânicas, polímeros funcionais e biopolímeros, tais como DNA e proteínas, permitindo a fabricação de sensores, revestimentos funcionais, membranas seletivas entre outras aplicações (BOUDOU et al., 2010; DOTZAUER et al.,

2006; FERREIRA et al., 2004b; KOO; BAEK; CHO, 2012; TIEKE, 2011; ZHAO; XU; CHEN, 2006).

O processo de fabricação dos filmes LbL é relativamente simples e requer apenas a utilização de béqueres e os materiais devem ser preferencialmente solúveis em água, para que não ocorra evaporação do solvente e alteração na concentração inicial das soluções. Em outros casos pode favorecer a dissociação de materiais, permitindo a presença de cargas, como os polieletrólitos. A Figura 7 ilustra o processo de formação de multicamadas a partir de soluções de cargas opostas, conforme sugerido por Decher (DECHER, 1997).



Fonte: Elaborado pelo autor.

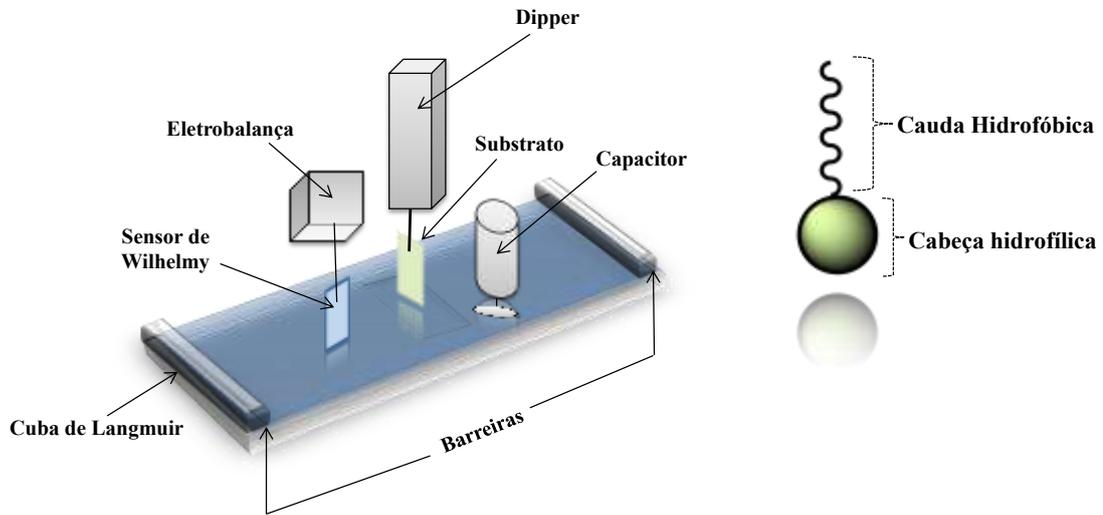
Observa-se na Figura 7 as etapas para fabricação dos filmes: o passo 1 refere-se a primeira etapa de adsorção do material no substrato indicado como uma solução de policação. Após a adsorção o substrato é imerso em uma solução de lavagem para remoção do excesso de material, indicado na segunda etapa. Na terceira etapa o substrato é imerso na solução de poliânion para adsorção da camada subsequente e, por fim o substrato é imerso novamente em uma solução de lavagem como ilustrado na quarta etapa. Esse processo pode ser repetido quantas vezes necessárias, obtendo-se um filme com várias multicamadas.

1.4.2. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

A formação de um filme de Langmuir consiste no espalhamento de um material insolúvel em água sobre uma interface ar e água, como óleo espalhado sobre água. Do ponto de vista científico, as primeiras observações deste fenômeno foram feitas por Benjamin Franklin em 1773, quando notou que óleo derramado ao redor de navios acalmava as ondas, devido à película formada sobre a água que diminuía sua rugosidade. Tal rugosidade foi posteriormente denominada de tensão superficial, através de estudos realizados por Agnes Pockels em 1891. Nesse mesmo ano, Lord Railegh fazia experimentos sugerindo que a espessura do filme de óleo espalhado sobre a água correspondia a área de uma única molécula. No entanto, somente em 1932 em um trabalho relatado por Irving Langmuir é que estudos mais sistemáticos esclareceram a formação do filme sobre a superfície da água, bem como a espessura do filme formado (DE OLIVEIRA et al., 2015; ULMAN, 1991).

Langmuir fez uma ampla abordagem do espalhamento das moléculas de óleo e a orientação dessas sobre a superfície da água. A aplicação de diferentes tipos de ácidos graxos na formação dos filmes, foi objeto de estudos para verificar o comportamento dos materiais com alteração de parâmetros como temperatura, pH e diferentes sais. Além disso, Langmuir desenvolveu o primeiro equipamento para formação de monocamadas e uma balança para medir a diferença de tensão superficial da subfase aquosa em relação à monocamada formada. O trabalho resultou em um prêmio Nobel ao cientista, e esses filmes foram então denominados de filmes de Langmuir ou monocamadas de Langmuir. O equipamento utilizado para os estudos e fabricação dos filmes é conhecido como “*Cuba de Langmuir*”. A transferência dos filmes formado na subfase aquosa para uma superfície sólida, foi posteriormente desenvolvida pela assistente de Langmuir, Katherine Blodgett em 1934, dando origem aos filmes denominado *Langmuir-Blodgett* (LB), em homenagem aos cientistas. Com o avanço da tecnologia a cuba de Langmuir adquiriu novos acessórios que ampliaram a aplicação e estudos para a formação de monocamadas. Uma representação esquemática da cuba de Langmuir e acessórios está ilustrada na Figura 8.

Figura 8: Representação esquemática da cuba de Langmuir e acessórios utilizados na fabricação e caracterização de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. À direita representação típica de uma molécula anfifílica.

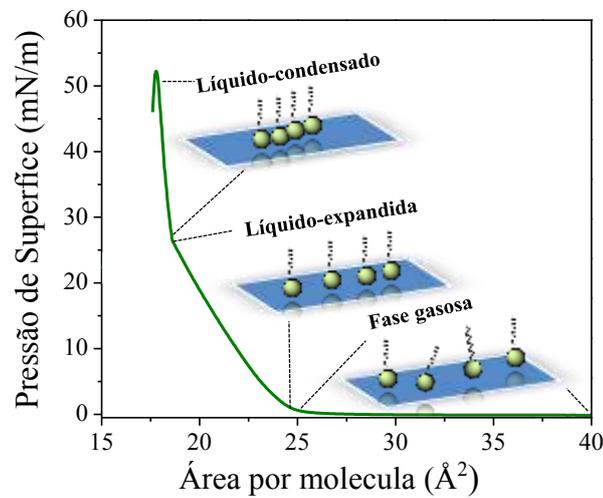


Fonte: Elaborado pelo autor.

Atualmente a cuba de Langmuir possui um formato retangular feita de um material hidrofóbico, como Teflon[®], no qual é adicionada a subfase. Esta é composta por duas barreiras móveis utilizadas para compressão e orientação das moléculas, o sensor de Wilhelmy que mede a pressão de superfície (Π) através de uma eletrobalança. Além do capacitor responsável pela medição do potencial de superfície (ΔV) e o dipper que possui a função de imersão e retirada do substrato para fabricação dos filmes LB.

A técnica consiste no espalhamento de substâncias que são preferencialmente insolúveis em água, como moléculas anfifílicas que possuem uma cabeça polar (parte hidrofílica) responsável pelo espalhamento das moléculas, e uma cauda apolar (parte hidrofóbica) responsável pela diminuição da solubilidade das moléculas em água (DE OLIVEIRA et al., 2015; FERREIRA et al., 2005). Portanto, o material empregado nesta técnica é solubilizado em solvente orgânico, normalmente clorofórmio, e uma pequena alíquota (na ordem de microlitros) é espalhada sobre a subfase aquosa. Após o espalhamento do material, espera-se a evaporação do solvente para iniciar a compressão das moléculas. O ordenamento pode ser melhor compreendido, através de uma isoterma de pressão de superfície em função da área molecular. Uma isoterma típica para o ácido esteárico está ilustrada na Figura 9.

Figura 9: Isoterma de pressão de superfície em função área molecular média para o ácido esteárico. Representação esquemática das fases da monocamada de Langmuir para o ácido esteárico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Moléculas de caráter anfifílico como o ácido esteárico formam monocamadas altamente organizadas, e que podem ser distinguidas através de diferentes fases durante o processo de compressão. Observa-se na isoterma de Langmuir da Figura 9 a região em que a pressão de superfície é zero, nestas condições diz-se que a monocamada encontra-se na fase gasosa, ou seja, as interações molécula/água são maiores do que as interações molécula/molécula. À medida que as barreiras móveis comprimem e orientam as moléculas, o filme de Langmuir passa pelas fases líquido-expandida e líquido-condensada. A fase líquido-expandida corresponde ao início de ordenamento das moléculas, no qual a interação molécula/molécula passa a ser maior do que a interação molécula/água. Logo, a fase líquido-condensada está associada a uma área de máximo ordenamento. A compressão da monocamada após a área máxima de ordenamento causa um empacotamento das moléculas, ocasionando o desordenamento e o agrupamento destas umas sobre as outras, este fenômeno é conhecido como colapso (BALOGH; FERREIRA; OLIVEIRA JR., 2011; ULMAN, 1991). O arranjo ordenado das moléculas sobre a subfase aquosa é característico de um composto anfifílico. Entretanto, para moléculas maiores e mais complexas, como filmes poliméricos, nem sempre as três fases podem ser identificadas de maneira clara, como observado na Figura 9.

A medida de pressão de superfície é fundamental para verificar o empacotamento e ordenamento molecular na formação de uma monocamada. A pressão de superfície, portanto,

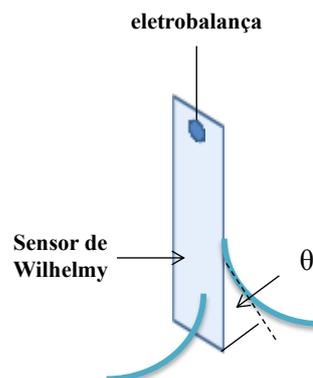
é detectada por medidas de variação da tensão superficial, que está diretamente relacionada com a diferença de tensão superficial da subfase aquosa pura e, a tensão superficial modificada devido a presença da monocamada, a qual é definida por:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma_A \quad (\text{Equação 1})$$

sendo, γ_0 a tensão superficial da água pura e γ a tensão superficial modificada pela presença da monocamada (DYNAROWICZ-LATKA; DHANABALAN; OLIVEIRAJR, 2001; FERREIRA et al., 2005; PETTY, 1996)

As medidas de pressão de superfície são obtidas através do sensor de Wilhelmy acoplado a eletrobalança, cujo sensor fica parcialmente imerso na água, suspenso por fio e preso a eletrobalança. A eletrobalança mede a força exercida para manter o sensor estacionário sob variações de tensão superficial. A força exercida verticalmente pela tensão superficial é transformada em um pequeno deslocamento, que é medido e convertido em tensão elétrica (PETTY, 1996). Uma desvantagem desta técnica está relacionada com o ângulo de contato (θ) formado entre a subfase líquida e o sensor da balança, como ilustrado na Figura 10. A posição do sensor em relação às barreiras é um dos fatores que pode afetar a medida de pressão de superfície para formação da monocamada, tais problemas podem ser minimizados utilizando-se o sensor disposto simetricamente em relação às extremidades laterais da cuba (RIUL JR., 1995).

Figura 10: Representação do sensor de Wilhelmy imerso em água, demonstrando o ângulo de contato da subfase em contato com o sensor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além das caracterizações de pressão de superfície em função da área molecular para as monocamadas, estas podem ser associadas a um fenômeno conhecido como *histerese*, da palavra grega significa “*vir atrás*”. Esse fenômeno consiste na compressão e expansão das moléculas, sob uma pressão de superfície máxima em que as moléculas encontram-se organizadas. Para isso, as barreiras comprimem diminuindo a área ocupada pelas moléculas, ocasionando uma maior interação entre estas, e conseqüentemente ocorre um aumento na pressão de superfície. Quando a monocamada é descomprimida observa-se que a pressão de superfície diminui gradualmente, porém não no mesmo caminho da compressão. As variações de área observadas para compressão e expansão das monocamadas, correspondem aos estados específicos de formação dos filmes de Langmuir, que estão associados a determinadas fases de ordenamento molecular (FERREIRA et al., 2005; PETTY, 1996; RIUL JR., 1995).

A técnica LB permite a obtenção de filmes extremamente finos (aproximadamente 15 \AA^2 por cada monocamada depositada) e um alto grau de organização estrutural (RIUL JR., 1995). Fatores que permitem uma deposição dos filmes LB envolve a natureza das moléculas empregadas no processo, a boa formação da monocamada, pH, estabilidade da monocamada de Langmuir e parâmetros envolvidos no processo de deposição, como o tipo de substrato (hidrofílico ou hidrofóbico), a velocidade de imersão e retirada do substrato.

Uma monocamada estável é verificada por pequenas variações de área a uma pressão constante, em um longo intervalo de tempo. A deposição dessas monocamadas pode ser obtida por dois métodos, vertical e horizontal, no qual o método vertical (Langmuir-Blodgett) (LB) é mais utilizado e baseia-se na imersão do substrato na subfase e posteriormente retirado. Enquanto que, no método horizontal (Langmuir-Shaefer) (LS) o substrato é abaixado até tocar a superfície da água. Uma desvantagem do método de deposição LS, está associado a dificuldade de controlar a quantidade de material depositado no substrato, ou seja, não se sabe se toda superfície do substrato em contato com o filme é recoberto (ULMAN, 1991).

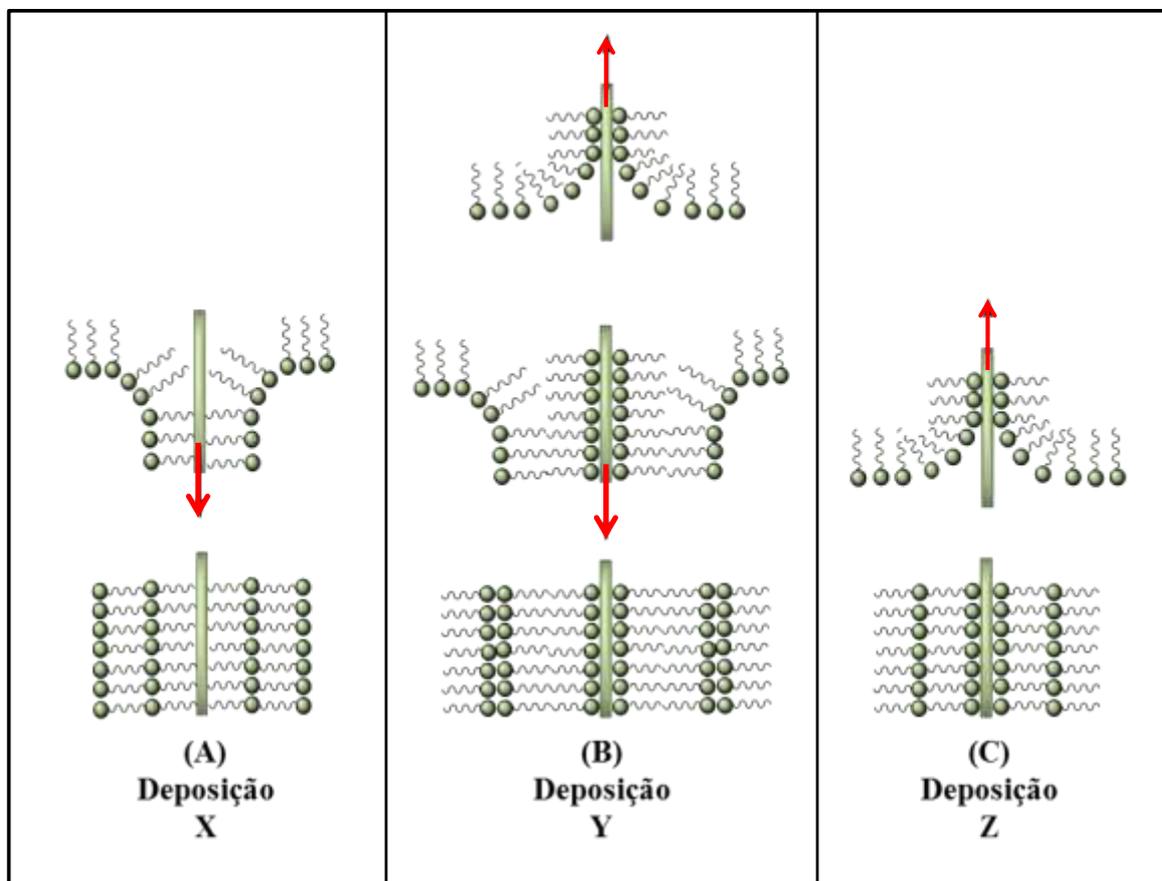
A transferência da monocamada para o substrato é relacionada com a taxa de transferência conhecida como TR (do inglês, *Transfer Ratio*) obtida a cada deposição. Um valor de TR ideal consiste em uma adesão eficiente do material no substrato, quando imerso ou retirado da subfase. Entretanto, quando a monocamada não adere eficientemente ao substrato, a segunda monocamada a ser depositada pode desprender-se do substrato, implicando em baixos valores de TR. Os valores de TR são obtidos por:

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \quad (\text{Equação 2})$$

em que A_L equivale ao decréscimo da área ocupada pelas moléculas na interface ar/água (à pressão constante), e A_S corresponde a área do substrato imerso e coberto com a monocamada (PETTY, 1996).

Outra característica na fabricação de filmes LB é a obtenção de diferentes arquiteturas durante a deposição das monocamadas, denominados tipo X , Y e Z , essas arquiteturas dependem da natureza da molécula e da própria interação entre si. Filmes do tipo X são obtidos durante a imersão do substrato, filmes do tipo Z são formados somente na retirada do substrato da água. Enquanto que, filmes do tipo Y a deposição ocorre na imersão e retirada do substrato. Uma vez que, diferentes tipos de substratos podem ser utilizados para fabricação dos filmes, o tipo de deposição irá depender também da interação da molécula com o substrato. Por exemplo, para substratos hidrofílicos ocorre preferencialmente a formação de filmes do tipo X , enquanto que substratos hidrofóbicos filmes do tipo Y e Z são obtidos. Lembrando que além da natureza do substrato, ainda deve levar em consideração a natureza da molécula empregada. O processo de deposição pode ser melhor compreendido através das ilustrações nas Figuras 11(A) 11(B) e 11(C).

Figura 11: Representação esquemática para as deposições de filmes LB. (A) Deposição do tipo X, em (B) filmes do tipo Y e em (C) filmes do tipo Z. Filme LB do tipo X ocorre preferencialmente para substratos de caráter hidrofóbicos, enquanto filmes do tipo Y e Z prevalecem para substratos de caráter hidrofílicos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

1.5. Métodos eletroquímicos

A eletroanalítica versa sobre o desenvolvimento de métodos que dependem da medida de corrente em função do potencial aplicado (ALEIXO, 2003; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; PRIVETT; SHIN; SCHOENFISCH, 2008). Tais análises permitem o desenvolvimento e aplicação de sensores eletroquímicos, voltados para análises rápidas e eficazes, sem a necessidade de preparação de amostras como métodos analíticos convencionais. Dentre os métodos eletroanalíticos utilizados, a voltametria cíclica (VC) geralmente é a primeira técnica selecionada na investigação de um sistema que contém espécies eletroativas. Uma vez que, através de reações eletroquímicas é possível identificar o potencial redox dessas espécies. Este método consiste em aplicar um potencial elétrico no eletrodo de trabalho, e a corrente é medida através de uma varredura de potencial feita em

uma direção e posteriormente, na direção inversa, constituindo-se um ciclo. A faixa de potencial que ocorre a varredura deve ser escolhida de maneira que seja observada a oxidação ou redução, de uma ou mais espécie de interesse (ALEIXO, 2003; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Quando se trata de métodos eletroanalíticos competitivos as voltametrias de pulsos destacam-se em relação à voltametria cíclica, por permitirem uma maior intensidade de sinal, medidas mais rápidas e melhor sensibilidade, além da detecção simultânea de diferentes espécies. A principal vantagem dos métodos de pulsos em relação ao método linear está associado à eliminação da corrente capacitiva, além de obter uma onda somatória dos picos que favorece a sensibilidade para detecção das espécies de interesse. A voltametria de onda quadrada de redissolução anódica (do inglês, *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry*), por exemplo, é um método de pulso bastante explorado para a otimização de análises. Neste tipo de voltametria, as medidas de corrente podem ser realizadas com velocidades de varredura de potencial superiores a $100,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e registradas ao final de cada pulso de potencial. A curva de corrente *versus* potencial é proveniente da aplicação de potenciais de altura ΔE_s (amplitude do pulso de potencial) e o período de análise τ (duração do pulso) (ALEIXO, 2003; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Durante a medida ocorre o pulso catódico, em que as espécies de interesse se reduzem na superfície do eletrodo, e o pulso anódico, em que as espécies reduzidas voltam a oxidar. Portanto, as correntes são medidas ao final desses pulsos, chamados de pulsos direto e reverso e o sinal é obtido com uma intensidade de corrente resultante de forma diferencial, ou seja, como as duas correntes possuem sinais opostos sua diferença é maior que qualquer uma das correntes separadas (ALEIXO, 2003; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Neste sentido, um avanço científico de pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de sensores nas diferentes áreas de conhecimento, física, química, biologia, medicina despertam grande interesse na área eletroquímica (ADHIKARI; MAJUMDAR, 2004; HANRAHAN; PATIL; WANG, 2004; PRIVETT; SHIN; SCHOENFISCH, 2008; VASHIST et al., 2011). Por exemplo, o desenvolvimento de sensores para o monitoramento de gases tóxicos, metais pesados, compostos aromáticos, pesticidas, dentre outros (ARMSTRONG et al., 2010; CHEN et al., 2013; HANRAHAN; PATIL; WANG, 2004; KOCHMANN; HIRSCH; WOLFBEIS, 2012; LI et al., 2012; SILVA et al., 2014; ZHANG; FANG, 2010; ZHIGUO et al., 2011), têm sido amplamente estudados a fim de obter facilidade e praticidade na aquisição de respostas rápidas.

Ressalta-se que neste trabalho um dos interesses é investigar a sinergia entre materiais, principalmente para os nanocompósitos, a fim de melhorar as propriedades eletrocatalíticas destes comparado aos materiais isolados. Mais especificamente, os sensores serão empregados para detecção de íons metálicos de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} para o monitoramento ambiental. Dentro deste contexto, inúmeros trabalhos são encontrados na literatura visando à detecção de íons metálicos em água, para controle ambiental, que em grande maioria são baseados em eletrodos de pasta de carbono (ARAGAY; MERKOÇI, 2012; GUPTA et al., 2013; LI et al., 2012). Para exemplificar, eletrodos de pasta de carbono modificados com filmes eletrodepositados de bismuto/poli(p-ácido aminobenzeno sulfônico) foram utilizados como sensores eletroquímicos para detecção simultânea de chumbo, cádmio e zinco. Resultados eletroquímicos por voltametria de onda quadrada comprovaram que os eletrodos modificados apresentaram respostas mais sensíveis quando comparados ao eletrodo de pasta de carbono puro e ao eletrodo apenas com filme de bismuto (LUO et al., 2010).

Eletrodos de carbono vitreo modificados com PANi-ES e argila montmorilonita foram fabricados e caracterizados por voltametria de pulso diferencial para detecção de traços de Pb^{2+} . Os autores verificaram que o eletrodo modificado com PANi-ES e argila apresentam uma melhor sensibilidade comparado ao eletrodo de carbono vitreo puro, bem como aos materiais isolados. Esses sensores apresentaram baixo limite de detecção na ordem de $1,0 \text{ nmol.L}^{-1}$ (DONG et al., 2014). Comparado aos eletrodos de pasta de carbono, eletrodos modificados com filmes finos destacam-se principalmente pela utilização de quantidades menores de materiais diminuindo, portanto, o impacto ambiental e o custo desses sensores dependendo dos materiais empregados na fabricação. A tentativa de estudar diferentes materiais que favoreçam a adsorção de íons metálicos e que aumentam a atividade catalítica, foi alvo desta pesquisa para obter dispositivos competitivos na resposta eletroquímica mediante aos eletrodos de pasta de carbono que ainda são muito utilizados.

CAPÍTULO 2 – Métodos de Caracterização

CAPÍTULO 2 – Métodos de Caracterização

Este capítulo refere-se à descrição e justificativas das técnicas de caracterizações dos filmes ultrafinos empregadas neste trabalho.

2.1. Espectroscopia UV-vis

A espectroscopia UV-vis foi utilizada para monitorar a deposição a cada bicamada ou monocamada fabricada através das técnicas LbL e LB, respectivamente. Diferentes arquiteturas foram estudadas através desta caracterização, a fim de determinar uma estruturação em que a sinergia dos materiais viabilize a aplicação destes filmes como unidades sensoriais. Para isso, utilizou-se um espectrofotômetro na região do ultravioleta visível (UV-vis) da marca Thermo Scientific, modelo Genesis 6 instalado no laboratório de Materiais Nanoestruturados, FINEP 1, UFSCar, campus Sorocaba. Para esta caracterização os filmes LB foram depositados em substratos de quartzo limpos através de um processo de hidrofilição. O processo de hidrofilição consiste na imersão dos substratos em uma solução composta de 5:1:1 v/v de H₂O:NH₄OH:H₂O₂. A solução é aquecida até 80°C e então mantida por 10 minutos. Após o tempo os substratos são lavados em abundância com água ultrapura e imersos em uma solução composta de 6:1:1 v/v de H₂O:HCl:H₂O₂, novamente aquecida e mantida por um período de 10 minutos a 80°C, seguido da lavagem com água ultrapura.

2.2. Espectroscopia FTIR

Análises por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *Fourier transformed infrared*) (FTIR) permitiu verificar a presença dos materiais que compõem os filmes LbL e LB e analisar as possíveis interações entre os materiais, quando fabricados os filmes ultrafinos. Além disso, tais resultados são corroborados com os resultados obtidos por espectroscopia Raman. As análises foram feitas em colaboração com o grupo de Polímeros “Benhard Gross” da Universidade de São Paulo – USP, São Carlos. As amostras foram depositadas em substratos de silício, previamente limpos com acetona, posteriormente mantidos em banho ultrasônico por 1 hora em álcool isopropílico.

2.3 Espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia Raman foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino da Universidade Estadual Paulista – UNESP, Presidente Prudente. Para isso, utilizou-se um espectrofotômetro micro-Raman Renishaw, modelo in-Via, equipado com um 1800 grooves/mm grating, detector CCD, laser de 633 nm e um microscópio da Leica. Os espectros foram coletados por um tempo de 10 segundos e uma resolução espectral com acumulações 4 cm^{-1} . Essa técnica permite verificar a forma como estão distribuídos os diferentes materiais na forma de filmes ultrafinos e possíveis interações físicas ou químicas entre os materiais que formam os filmes, sendo uma técnica complementar à espectroscopia de FTIR. Para tal caracterização utilizou-se as mesmas amostras depositadas sobre os substratos de sílios caracterizados por FTIR.

2.4 Difratometria de Raio X

As análises de difratometria de raio X (XRD) dos filmes LB e LbL permitem verificar possíveis alterações no espaçamento basal entre as folhas da argilas, os quais foram calculados através da equação de Bragg pela posição dos picos característicos das mesmas. As análises de XRD apresentadas no Capítulo 3 para os filmes LB de PANi-ES e argila MMTO, foram realizadas em colaboração com a Profa. Dra. Mariselma Ferreira da Universidade Federal do ABC – UFABC, Santo André-SP, utilizando-se um difratômetro de raio X da Bruker, modelo *D8 Discovery* ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154\text{nm}$). Os parâmetros de análises consistem em um passo de 0,05, com um tempo passo de 3 s, uma tensão de 40 e 45 kV e uma corrente de 30 mA. Para os filmes LB e LbL compostos de PANi-ES, argila MMTO e MMT- Na^+ e nanopartículas de ouro discutidos nos Capítulos 4 e 5, as análises foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz da Universidade Estadual Paulista, UNESP, *Campus Experimental de Sorocaba*, utilizando-se um difratômetro de raio X da PanAlytical, modelo ‘X’ PertPro ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154\text{nm}$), nos mesmos parâmetros experimentais descritos anteriormente. As amostras foram depositadas em substratos de sílio, previamente limpos de acordo com o procedimento descrito no tópico 2.2 deste Capítulo.

2.6. Microscopia de Força Atômica

As micrografias e análises morfológicas dos filmes LB e LbL foram obtidas através de um microscópio de força atômica da marca Park System, modelo XE 100. As análises foram realizadas no modo não contato, com uma ponta de sílcio de raio nominal de 5 nm. As medidas foram feitas em colaboração com o Prof. Dr. José Roberto Bortoleto da Universidade Estadual Paulista – UNESP, Sorocaba-SP. As amostras foram caracterizadas variando-se de 1 a 10 bicamadas para os filmes LbL e de 1 à 20 monocamadas para os filmes LB, depositadas em substratos de quartzo, previamente limpos e hidrofílicos de acordo com o método descrito no tópico 2.1.

2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As amostras de nanopartículas de ouro foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), a fim de determinar o tamanho médio das mesmas, bem como verificar a efetividade no processo de síntese comparado ao método descrito na literatura. As amostras foram caracterizadas por um microscópio eletrônico de transmissão da marca Philips modelo CM 120 disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-DEMA) da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos-SP. Para isso, as dispersões coloidais de AuNPs foram obtidas em diferentes concentrações de 0,1 mmol.L⁻¹ e 0,05 mmol.L⁻¹, a partir destas dispersões 10,0 µL de cada amostra foram gotejados em um suporte de grade modelo CF 200-Cu com filme de carbono.

2.8. Análises Voltamétricas

A atividade eletrocatalítica dos filmes LB e LbL foram avaliados na presença de íons metálicos por medidas eletroquímicas de voltametria cíclica (VC) e voltametria de onda quadrada de redissolução anódica (SWASV) (do inglês, *square wave anodic stripping voltametric*). Para isso, foi utilizado um potenciostato/galvanostato da AutoLab modelo PGSTAT30 instalado no laboratório de Materiais Nanoestruturados, FINEP 1, UFSCar, campus Sorocaba. Para as medidas eletroquímicas foi utilizada uma cela eletrolítica com capacidade de 15,0 mL contendo um contra eletrodo de platina com área de 1,0 cm² e como

eletrodo de referência o calomelano saturado (HgCl_2). Como eletrodo de trabalho foi utilizado ITO modificado com os filmes LB e LbL individuais dos materiais de PANi-ES, MMTO, MMT- Na^+ , AuNPs e os nanocompósitos nas diferentes arquiteturas dos respectivos materiais. Como eletrólito de suporte foi utilizado uma solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Os parâmetros estabelecidos para as medidas de VC consistiram em uma varredura do voltamograma na faixa de potencial de $-0,8$ à $0,8 \text{ V}$, com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} . Para as medidas de SWASV os parâmetros de potencial de deposição, tempo de deposição dos analitos na superfície dos eletrodos, frequência e amplitude foram estabelecidos de acordo com as condições experimentais, que variaram dependendo da arquitetura dos filmes. Os voltamogramas foram obtidos em uma faixa de potencial de $-0,8$ a $0,8 \text{ V}$. As diferentes arquiteturas dos filmes foram depositados em substratos de ITO, previamente limpos com clorofórmio e posteriormente, mantidos por uma hora no ultrasom em álcool isopropílico.

**CAPÍTULO 3 – Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett
de PANi e Argila MMTO**

CAPÍTULO 3 – Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de PANi e Argila MMT0

O Capítulo 3 consiste em uma introdução com base na literatura para obtenção de nanocompósitos de argila e polímero, e suas aplicações, seguido dos objetivos, metodologia, resultados e discussões, conclusões parciais são descritas referente a esta etapa.

3.1. Introdução: Revisão da Literatura

Nanocompósitos de polímero e argila têm sido extensivamente estudados para verificar como polímeros podem influenciar nas propriedades da argila e vice-versa. As técnicas utilizadas para obtenção de nanocompósitos permitem que polímeros sejam intercalados sinergisticamente nos espaços interlamelares da argila, melhorando as propriedades dos nanocompósitos em relação aos materiais individuais (BALDISSERA; SOUZA; FERREIRA, 2013; BOBER et al., 2010; CHENG et al., 2010; CHIU et al., 2014; PAUL; ROBESON, 2008). Essas propriedades favorecem diversas aplicações como biomédicas, dispositivos fotônicos, proteção anticorrosiva, células combustíveis, sensores químicos, entre outras (ADHIKARI; MAJUMDAR, 2004; BITINIS et al., 2011; CHANG et al., 2006; FUJIMORI et al., 2013; ORATA; SEGOR, 2000; PAUL; ROBESON, 2008; YEH et al., 2001).

A obtenção de nanocompósitos através de sínteses químicas são mais comumente encontradas na literatura, porém, mais recentemente uma nova classe de nanocompósitos são obtidos através da fabricação de filmes finos, nas quais as técnicas LB e LbL estão sendo empregadas (APAYDIN et al., 2013; CHIU; LIN, 2012; FUJIMORI et al., 2013; HUSSAIN et al., 2013). Esses métodos têm se destacado, principalmente, por permitirem a miniaturização de sistemas, utilização de pequenas quantidades de materiais, mantendo ou até melhorando as propriedades dos materiais isolados. Por exemplo, a formação de nanocompósitos de polímero-argila através da técnica LbL foi estudada por *Lutkenhaus et al.* (LUTKENHAUS et al., 2007). Nesse trabalho, filmes de poli(etilenoimino), argila Laponite e poli(etileno óxido) foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica, demonstrando que a estrutura do filme permite um aumento no transporte iônico, melhorado devido à estrutura anisotrópica do filme. *Fujimore et al.* (FUJIMORI et al., 2013) investigaram a modificação e intercalação de polímeros biodegradáveis em argilas

montmorilonitas sódicas, formando organo-argilas através do método de Langmuir-Blodgett. Com base nos resultados de difratometria de raio X, os autores observaram a formação de uma estrutura bi-dimensional de hidrocarbonetos na superfície das argilas. Imagens de AFM também revelaram um elevado recobrimento da superfície sólida com filmes compostos de argila e polímero biodegradáveis, comparado a superfície recoberta apenas com argila que apresenta baixo recobrimento e agregação dos aluminossilicatos. Isso ocorre porque a interação polímero-argila favorece uma maior densidade para as estruturas organo-argilas, consequentemente formando estruturas mais organizadas.

Há também um grande interesse nas propriedades adsorptivas e capacidade de troca catiônica da argila, bem como, a utilização da PANi-ES como transdutores de elétrons para aplicação de sensores eletroquímicos. Nesse sentido, a técnica LB e LbL são bastante promissoras no desenvolvimento tecnológico de tais dispositivos. Por exemplo, sensores químicos compostos de argila montmorilonita e bismuto foram utilizados para adsorção interfacial e detecção de íons metálicos, através de medidas eletroquímicas por voltametria de onda quadrada de redissolução anódica. Os autores constataram uma melhor sensibilidade para os filmes de nanocompósitos, em relação aos materiais individuais (LUO et al., 2010). Por outro lado, a PANi-ES bastante empregada no desenvolvimento de sensores, foi imobilizada através da técnica LB em eletrodos de pasta de carbono para determinação de íons de Ag^+ . Resultados eletroquímicos indicaram a eficiência na detecção do íon com limite de detecção de $4,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$, para os filmes LB de PANi-ES. Em um trabalho desenvolvido anteriormente, *Barros et al.* (DE BARROS et al., 2014) fabricaram sensores eletroquímicos para detecção de íons metálicos de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} . Os filmes LbL de nanocompósitos de PANi-ES e argila montmorilonita foram imobilizados em substratos de ITO e, caracterizados através de voltametria de onda quadrada. Resultados eletroquímicos revelaram um aumento na sensibilidade, e melhores valores de LD para os filmes de nanocompósitos de polímero-argila, em relação aos filmes compostos dos materiais isolados. Além disso, os filmes de nanocompósitos favoreceram a detecção simultânea dos íons metálicos separando mais claramente os picos de oxidação de cada um, sem que ocorra a sobreposição destes como observado para os filmes LbL composto apenas de PANi-ES/PVS.

Em busca de melhorar as respostas dos sensores eletroquímicos de PANi-ES e argila, que já foram caracterizados em trabalhos anteriores pela técnica LbL (DE BARROS et al., 2014), neste capítulo os filmes desses materiais serão obtidos através da técnica LB. Análises interfaciais para compreensão das interações entre os materiais foram realizadas por espectroscopias UV-vis, FTIR e Raman. Imagens superficiais e homogeneidade dos filmes

foram investigadas por AFM e estudos voltamétricos para detecção dos íons metálicos foram obtidos por VC e SWASV.

3.2. Objetivos Específicos

- ✚ Caracterização de monocamadas de Langmuir compostas de PANi-ES, argila MMTO e nanocompósitos de PANi-ES/MMTO.
- ✚ Fabricação e caracterização espectroscópicas e microscópicas de filmes LB de PANi-ES, argila MMTO e nanocompósitos de PANi-ES/MMTO.
- ✚ Análises eletroquímicas por voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada dos filmes LB para detecção de íons metálicos de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} .

3.3. Materiais e Métodos

Preparação da dispersão de PANi-ES para caracterização e fabricação dos filmes de Langmuir e LB

Para a caracterização e fabricação dos filmes de Langmuir e LB a solução de PANi-ES ($\text{MM} = 362,0 \text{ g.mol}^{-1}$, para uma unidade repetitiva do polímero) foi preparada de acordo com Riul *et al.* (RIUL JR. *et al.*, 1996) utilizando uma concentração de $0,23 \text{ mg.mL}^{-1}$. Para isso, $1,0 \text{ mg}$ de PANi Base Esmeraldina (PANi-EB) é dopada com $1,3 \text{ mg}$ de ácido canforsulfônico (do inglês, *camphorsulfonic acid*) (CSA) e dissolvidos em $1,0 \text{ mL}$ de m-cresol, completando um balão volumétrico com $9,0 \text{ mL}$ de clorofórmio.

Preparação da dispersão de argila MMTO para caracterização e fabricação dos filmes de Langmuir e LB

A dispersão de MMTO ($\text{MM} = 2847,0 \text{ g.mol}^{-1}$, para composição de uma estrutura cristalina da argila) foi preparada com uma concentração de $2,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ de acordo com Kotov *et al.* (KOTOV *et al.*, 1994). Para isso, $12,5 \text{ mg}$ de nanopartículas de argila foram dissolvidas em 5 mL de solução 1:1 em volume/volume de n-butanol:benzeno.

Preparação da subfase aquosa para caracterização e fabricação dos filmes de Langmuir e LB de PANi-ES e MMTO

A subfase aquosa utilizada na fabricação dos filmes de Langmuir e LB de PANi-ES e MMTO foi obtida através do sistema Milipore (Mili-Q5) e ajustada a um pH 2,0 com HCl P.A. adquirido pela Merck. Mais especificamente, foi preparada uma subfase aquosa de HCl 0,1 mol.L⁻¹. Ressalta-se que a alteração do pH da subfase aquosa mantém as características do processo de dopagem da PANi-ES.

Especificações para caracterização e fabricação dos filmes de Langmuir e LB de PANi-ES e MMTO

As monocamadas de Langmuir e os filmes LB de PANi-ES e MMTO foram caracterizadas utilizando uma velocidade de compressão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹, como sensor de pressão de Wilhelmy foi utilizado um papel com perímetro de 20,00 mm, acoplado à eletrobalança. Para a deposição dos filmes LB de PANi-ES e MMTO as barreiras foram mantidas a uma pressão constante entre 30,0 e 40,0 mN.m⁻¹ dependendo do material caracterizado, com uma velocidade do dipping entre 0,5 à 5,0 mm.s⁻¹ para obtenção dos melhores valores de TRs.

Caracterizações dos filmes LB de PANi-ES e MMTO

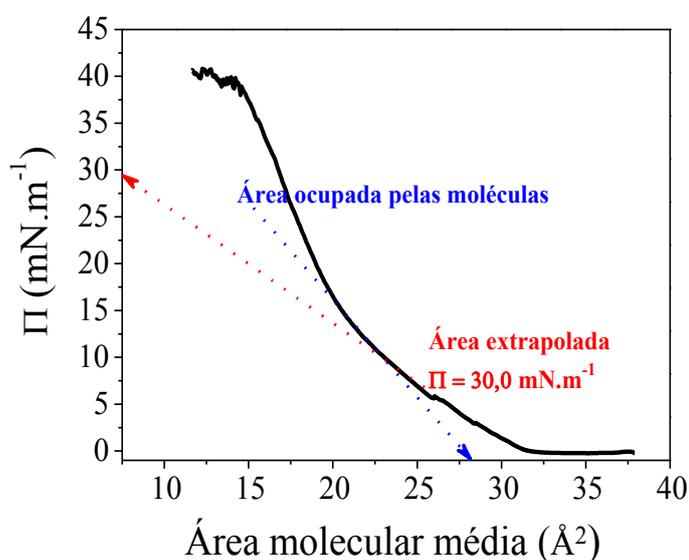
As caracterizações para as monocamadas de PANi-ES e MMTO e os nanocompósitos transferidos para superfícies sólidas foram realizadas através de diferentes técnicas, as quais foram apresentadas no Capítulo 2. Os filmes foram depositados em diferentes substratos, adequados para as devidas caracterizações. Mais especificamente, utilizou-se como substratos quartzo, sílicio e ITO.

3.4. Resultados e Discussões

Monocamadas de Langmuir

O primeiro estudo realizado ao trabalhar com filmes LB é verificar como os materiais são ordenados para formação das monocamadas de Langmuir. Os parâmetros ideais para uma monocamda organizada são extraídos através de isotermas de pressão de superfície em função da área molecular média (Π vs A). Inicialmente, 750,0 μL de PANi-ES foi espalhada na interface ar/água-ácida, após 15 minutos de evaporação do solvente o material foi comprimido aplicando se uma velocidade das barreiras de 10,0 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. A Figura 12 ilustra a isoterma de Langmuir para a monocamada de PANi-ES.

Figura 12: Isoterma de pressão de superfície em função da área molecular média para monocamada de Langmuir de PANi-ES. Velocidade de compressão das barreiras de 10,0 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, para 750,0 μL de suspensão de PANi-ES espalhado em subfase aquosa de HCl 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



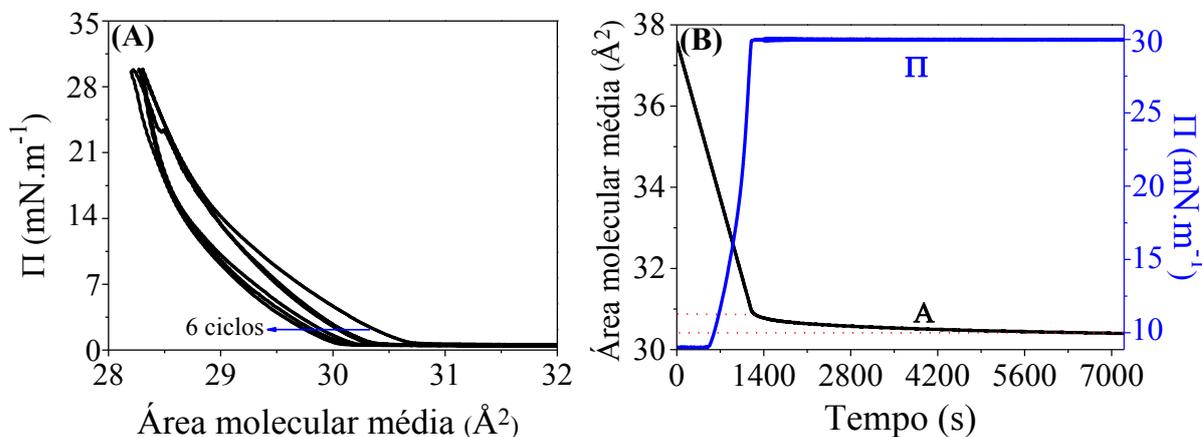
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 12 que diferente de moléculas anfífilicas, os materiais poliméricos não possuem as fases de organizações líquido-expandido e líquido-condensado do material claramente. Contudo, através de observações experimentais verificou-se que o aumento na pressão de superfície inicia em torno de 31,0 \AA^2 . A partir deste ponto

extrapolando a área molecular média até o eixo y, obtém-se uma pressão de superfície de 30,0 mN.m⁻¹, valor associado à máxima pressão de superfície em que as moléculas estão organizadas. Em concordância com as observações experimentais um pouco acima desta pressão de superfície, verificou-se o desordenamento e a sobreposição das moléculas na interface ar/água-ácida em aproximadamente 35,0 mN.m⁻¹, identificado pela formação de estrias próximas as barreiras. Além disso, estima-se que à essa pressão de superfície de máxima organização do material, é ocupada uma área molecular média de 28,0 Å², como indicado pela linha tracejada em azul na Figura 12. Esses parâmetros são fundamentais para posteriores caracterizações das monocamadas de estabilização e transferência para superfícies sólidas para obtenção dos filmes LB. Portanto, associado as isotermas de Langmuir dois métodos de caracterização é realizado para verificar a estabilidade da monocamada na interface ar/água-ácida, para posterior transferência desta.

O primeiro método conhecido como *histerese*, consiste na compressão até uma pressão de superfície máxima em que as moléculas estão ordenadas e posteriormente, a expansão da monocamada até a pressão 0,0 mN.m⁻¹. Obtendo-se vários ciclos de compressão e expansão verifica-se a diminuição na área molecular média, pequenas variações na área indica a formação de monocamadas estáveis. O segundo método consiste na estabilização da monocamada em função do tempo, ou seja, o material é comprimido e mantido à pressão constante de máxima organização das moléculas por um determinado período. Novamente, pequenas variações de área ao longo do tempo indicam a formação de monocamadas estáveis. As Figuras 13(A) e 13(B) ilustram as curvas de histereses e estabilização de pressão de superfície em função do tempo para as monocamadas de PANi-ES, 750,0 µL do material foi comprimido com uma velocidade das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹, atingindo uma pressão de superfície de 30,0 mN.m⁻¹.

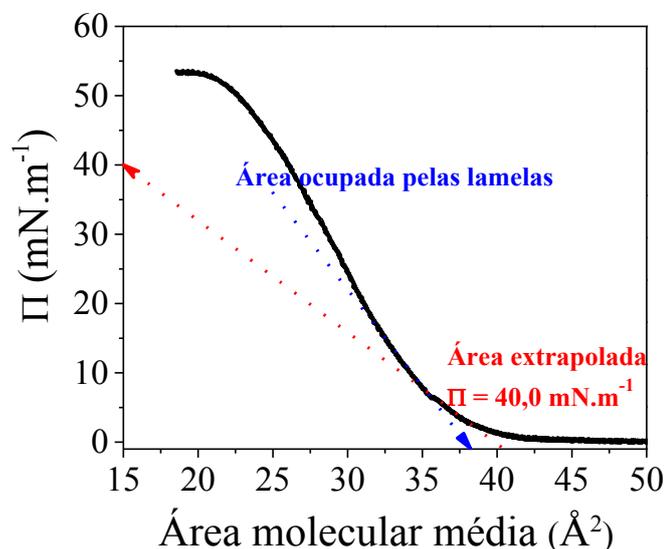
Figura 13: (A) Curvas de histereses, compressão e expansão da monocamada de PANi-ES e (B) Estabilização da monocamada de PANi-ES a uma pressão constante de 30,0 mN/m em função do tempo. Velocidade de compressão e expansão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹, para 750,0 μL de suspensão de PANi-ES espalhada em subfase aquosa de HCl 0,1 mol.L⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nas curvas de histereses ilustradas na Figura 13(A), pequenos deslocamentos de área molecular média para a monocamada de PANi-ES, indicando uma monocamada relativamente estável. Calculou-se através desse deslocamento a permanência de aproximadamente 85% do material na interface ar/água-ácida, para 6 ciclos de compressão e expansão da monocamada. Um comportamento similar foi observado na Figura 13(B) para estabilização da monocamada de PANi-ES, mantida à uma pressão de superfície constante de 30,0 mN.m⁻¹ em função do tempo (aproximadamente 2 horas). Pequenas variações na área molecular média em função do tempo foi observada, cujo valor calculado para permanência das moléculas de PANi-ES na interface ar/água-ácida foi de 98%. Portanto, estas pequenas variações de área molecular média observada através dos métodos de estabilizações realizados, indicam que o parâmetro de pressão de superfície determinado pela isoterma de Langmuir na Figura 12 é eficiente para formação de monocamadas estáveis. Ressalta-se que em ambos os casos, esses pequenos deslocamentos de área podem estar associados tanto na perda de material para o interior da subfase aquosa, quanto a maior agregação do material. Posteriormente, monocamadas de argila MMT0 foram caracterizadas espalhando-se 100,0 μL de amostra na interface ar/água-ácida. Após 40 minutos para evaporação do solvente o material foi comprimido a uma velocidade das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹, obtendo-se a isoterma de pressão de superfície em função da área molecular média, ilustrada na Figura 14.

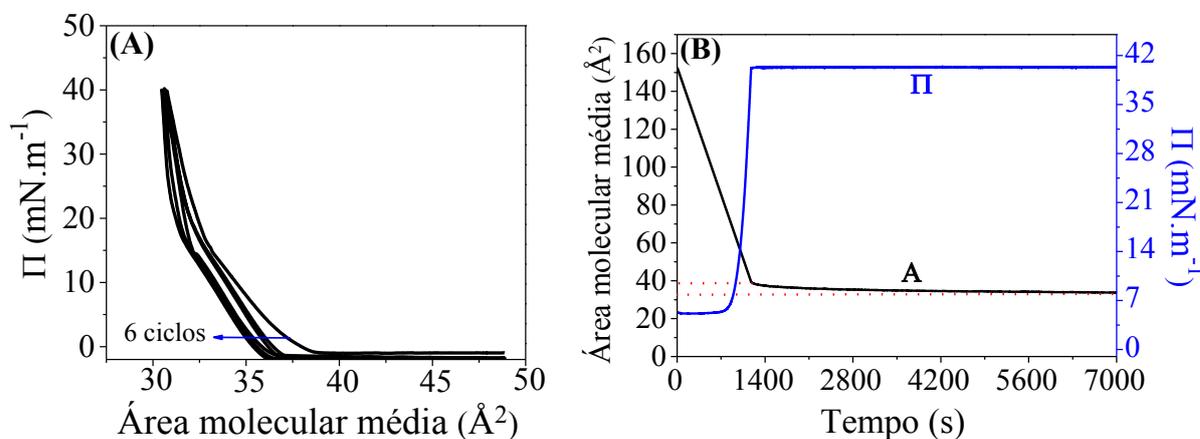
Figura 14: Isoterma de pressão de superfície em função da área molecular média para monocamada de Langmuir da argila MMTO. Velocidade de compressão de $10,0 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, para $100,0 \mu\text{L}$ de dispersão de MMTO em subfase aquosa de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se através da isoterma de Langmuir para a argila MMTO, que não há transições de fases líquido-expandido e líquido-condensado que caracteriza a organização da monocamada. Portanto, extrapolou-se a área do eixo x em que inicia o aumento na pressão de superfície em aproximadamente $40,0 \text{ \AA}^2$, até o eixo y para estimar o máximo de pressão em que as lamelas de argila se organizam, indicado pela linha tracejada em vermelho na Figura 14. Em concordância com as observações experimentais, verificou-se que acima de uma pressão de $42,0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ocorre a formação de agregados do material sob a subfase aquosa e principalmente próximo as barreiras, indicando a desorganização da monocamada. Estima-se ainda que a monocamada de argila ocupe uma área molecular média em torno de $39,0 \text{ \AA}^2$, indicado pela linha tracejada em azul na Figura 14. A confiabilidade deste parâmetro foi obtido através dos métodos de estabilizações das monocamadas, como realizado anteriormente para a monocamada de PANi-ES. As Figuras 15(A) e 15(B) ilustram as histereses para a monocamada de MMTO, e a estabilização de pressão de superfície em função do tempo. Para isso, espalhou-se $100,0 \mu\text{L}$ de suspensão da argila MMTO, após 40 minutos de evaporação do solvente comprimiu-se o material à uma velocidade da barreira de $10,0 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, atingindo uma pressão de $40,0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Figura 15: (A) Curvas de histereses, compressão e expansão da monocamada de argila MMTO e (B) Estabilização da monocamada de argila MMTO a uma pressão constante de 40,0 mN/m em função do tempo. Velocidade de compressão e expansão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹, para 100,0 μL de dispersão da argila MMTO espalhada em subfase aquosa de HCl 0,1 mol.L⁻¹.



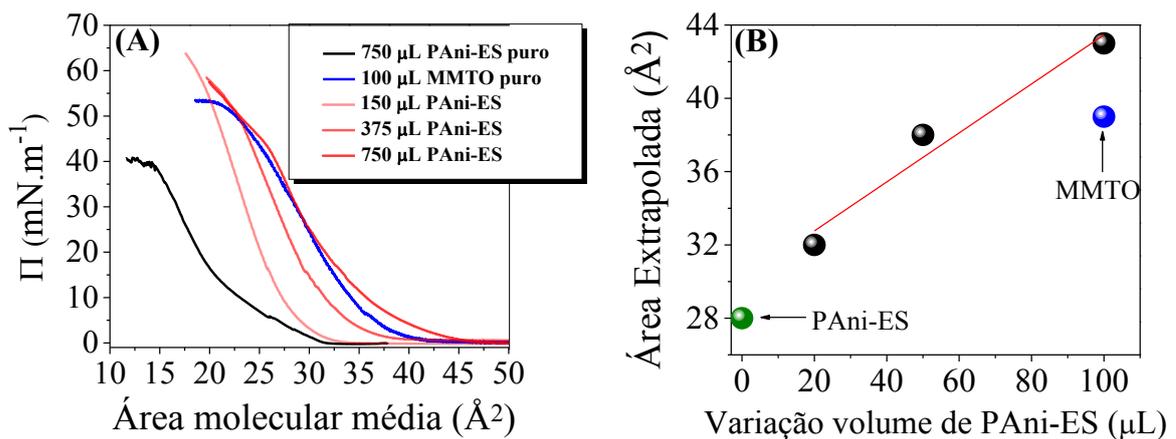
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 15(A) nas curvas de histereses para a monocamada de argila MMTO, pequenos deslocamentos de área molecular média a cada compressão e expansão. Através da área molecular média inicial e final para os ciclos, calculou-se a permanência de aproximadamente 84% de material na interface ar/água-ácida. Mantendo-se a pressão de superfície constante em função do tempo observa-se na Figura 15(B), um comportamento similar de pequenas variações na área molecular média, indicada pela linha tracejada. Calculou-se a permanência de aproximadamente 95% do material sobre a subfase aquosa. Estas caracterizações indicaram além da estabilidade da monocamada de argila na interface ar/água-ácida, a confiabilidade do parâmetro de pressão de superfície estabelecido através da isoterma de Langmuir ilustrada na Figura 14.

Após a determinação e caracterizações de pressão de superfície e estabilizações das monocamadas particulares de cada material, monocamadas mistas de PANi-ES e argila MMTO foram submetidas aos mesmos métodos realizados anteriormente para os materiais individuais. Os estudos agora envolveram a definição da proporção em volume para cada material na obtenção das monocamadas mistas. Inicialmente, espalhou-se uma alíquota de 100,0 μL da dispersão de argila sobre a subfase, e após 40 minutos para evaporação do solvente espalhou-se 150,0 μL da suspensão de PANi-ES. O mesmo procedimento foi realizado para as variações de volume de PANi-ES de 375,0 e 750,0 μL. Ressalta-se que após

o espalhamento da PANi-ES espera-se 15 minutos para evaporação do solvente e sequencialmente, os materiais foram comprimidos utilizando uma velocidade das barreiras de $10,0 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. As isothermas de Langmuir para as diferentes proporções estão ilustradas na Figura 16(A), para efeito comparativo adicionou-se as isothermas de Langmuir para os materiais puros PANi-ES e argila MMTO. O gráfico ilustrado na Figura 16(B) corresponde a uma estimativa da área molecular média ocupada pelas monocamadas mistas, comparado a área molecular média ocupada pelas monocamadas dos materiais puros.

Figura 16: (A) Isothermas de pressão de superfície em função da área molecular média para as monocamadas puras de PANi-ES e argila MMTO, e dos nanocompósitos de PANi-ES/MMTO variando-se o volume de PANi-ES. (B) Extrapolação da área molecular média ocupada pelas monocamadas dos materiais puros e mistos em função do volume de amostra. Velocidade de compressão das barreiras de $10,0 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

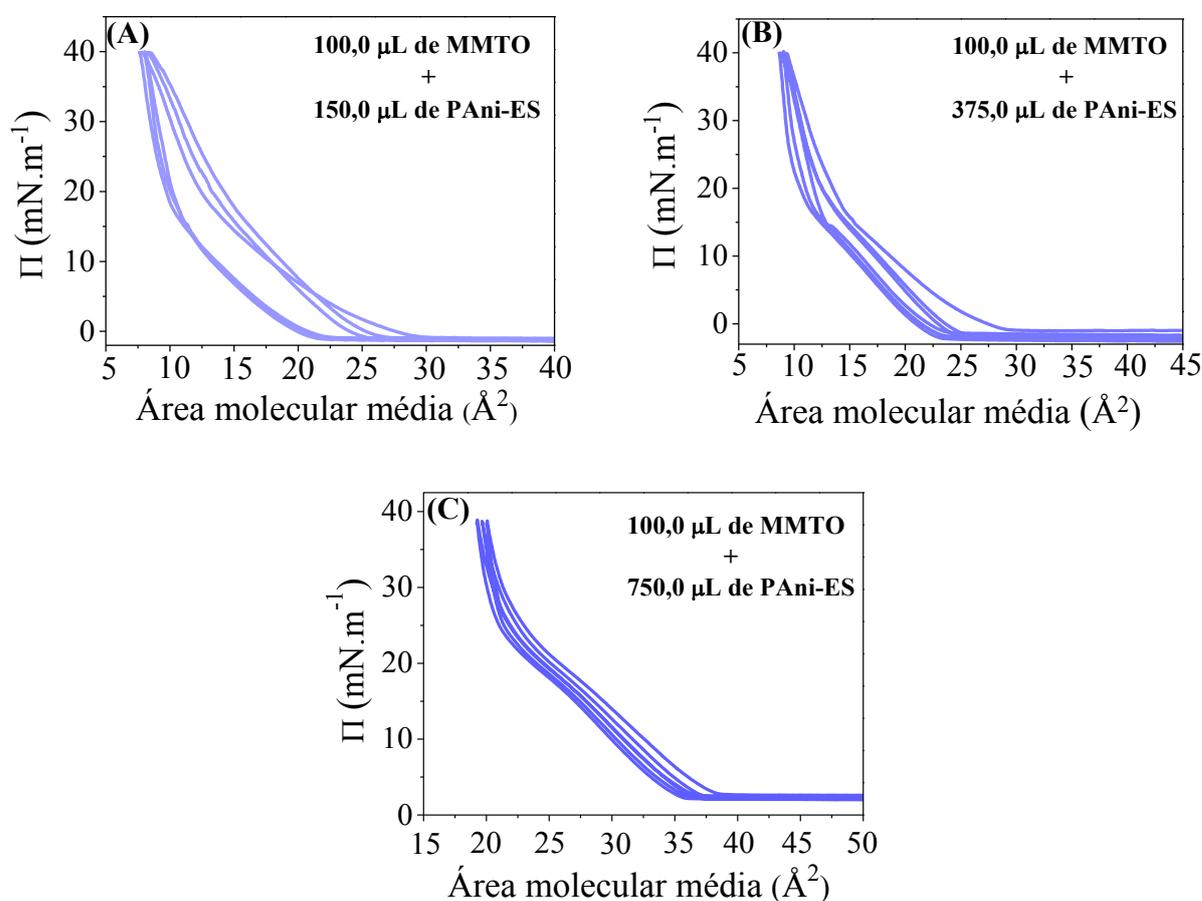


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 16(A) as interações entre os materiais identificadas através dos deslocamentos na área molecular média dos filmes mistos, para as diferentes proporções em volume, em relação as isothermas de Langmuir para os materiais isoladamente de PANi-ES e argila MMTO. Através do gráfico ilustrado na Figura 16(B) é possível compreender melhor essas alterações nas isothermas dos filmes mistos. Extrapolando-se a área molecular média ocupada pelas monocamadas, verifica-se um aumento linear em relação a PANi-ES puro (ponto verde), deslocando-se em direção à área molecular média ocupada pela monocamada de argila MMTO (ponto azul). Essa expansão nas isothermas de Langmuir para os filmes mistos indicam a imiscibilidade entre os materiais, formando compósitos de argila dispersa na

matriz polimérica. A determinação da pressão de superfície para as diferentes proporções foram em torno de $40,0 \text{ mN.m}^{-1}$, com base nesse dado verificou-se a estabilidade dessas monocamadas através das curvas de histereses ilustradas nas Figuras 17(A), 17(B) e 17(C).

Figura 17: Curvas de histereses, para as monocamadas de nanocompósito de PANi-ES/MMTO. Velocidade de compressão e expansão das barreiras de $10,0 \text{ mm.min}^{-1}$, sob pressão constante de $40,0 \text{ mN.m}^{-1}$. Em (A) Adição de $100,0 \text{ }\mu\text{L}$ da dispersão de argila MMTO e $150,0 \text{ }\mu\text{L}$ de PANi-ES, (B) $100,0 \text{ }\mu\text{L}$ da dispersão de argila MMTO e $375,0 \text{ }\mu\text{L}$ de PANi-ES, (C) $100,0 \text{ }\mu\text{L}$ da dispersão de argila MMTO e $750,0 \text{ }\mu\text{L}$ de PANi-ES.

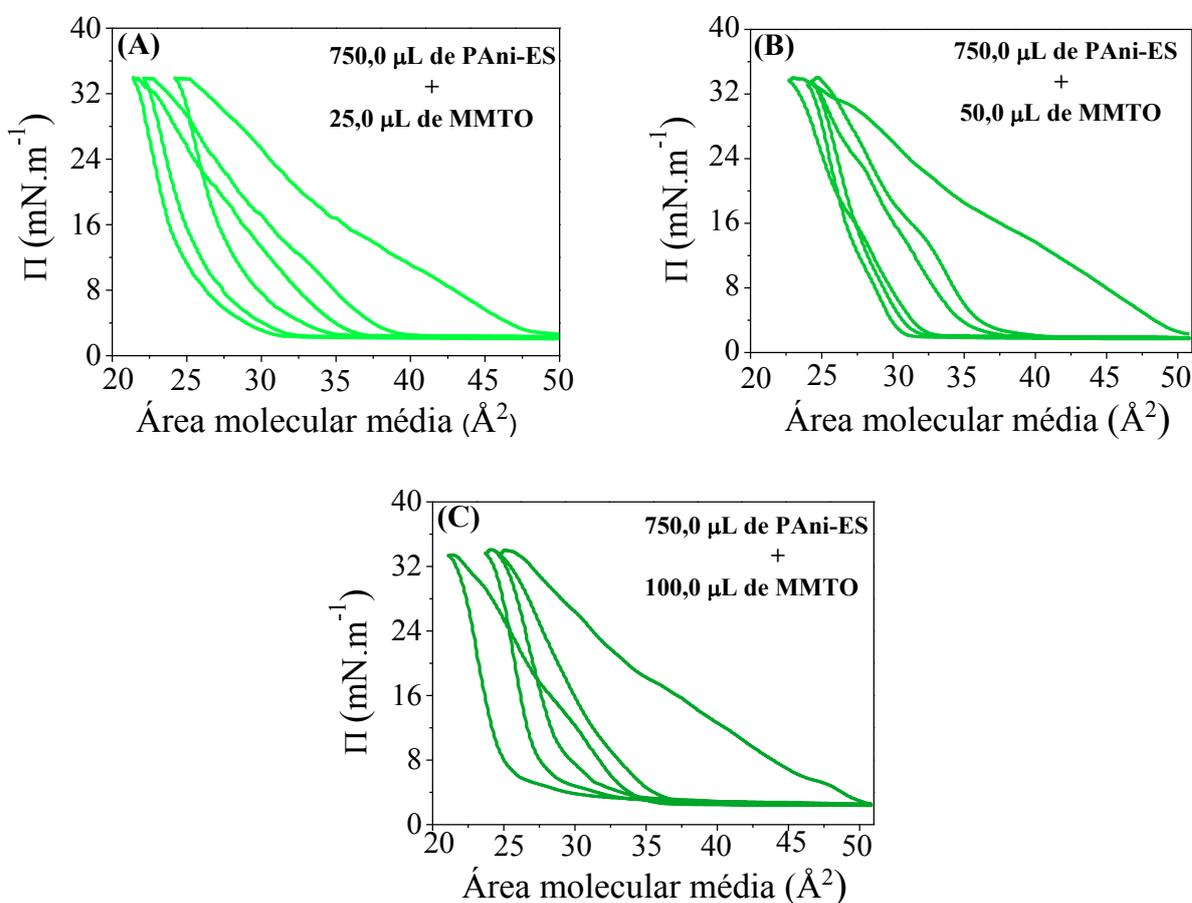


Fonte: Elaborado pelo autor.

Dentre as proporções em volume verificado experimentalmente para obtenção de filmes mistos, nota-se que há uma maior estabilidade para a monocamada composta de $100,0 \text{ }\mu\text{L}$ de MMTO e $750,0 \text{ }\mu\text{L}$ de PANi-ES (Figura 17(C)). Para esta, calculou-se a permanência de 90% de material sobre a interface ar/água-ácida, indicando a perda de pouco material para o interior da subfase ou uma menor agregação desta monocamada. Repetiu-se este processo

espalhando-se primeiramente 750,0 μL de PANi-ES, após 15 minutos da evaporação do solvente espalhou-se 25,0 μL da dispersão de argila MMT0. Posteriormente, realizou-se o mesmo procedimento para as variações de 50,0 e 100,0 μL de dispersão de argia MMT0. Ressalta-se que após o espalhamento da argila espera-se 40 minutos para evaporação do solvente, antes da compressão dos materiais. No entanto, as isotermas de Langmuir não apresentadas aqui revelaram uma baixa interação entre os materiais comparados aos resultados obtidos anteriormente, tais resultados podem ser melhores compreendidos e comparados através das curvas de histereses ilustradas nas Figuras 18(A), 18(B) e 18(C). Neste caso, utilizou-se uma pressão de superfície máxima de 35,0 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ e uma velocidade de compressão e expansão das barreiras de 10,0 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura 18: Curvas de histereses para as monocamadas de nanocomposito de PANi-ES/MMT0. Velocidade de compressão e expansão das barreiras de 10,0 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, sob pressão constante de 35,0 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Em (A) Adição de 750,0 μL de PANi-ES e 25,0 μL da dispersão de argila MMT0, (B) 750,0 μL de PANi-ES e 50,0 μL da dispersão de argila MMT0, (C) 750,0 μL de PANi-ES e 100,0 μL da dispersão de argila MMT0.



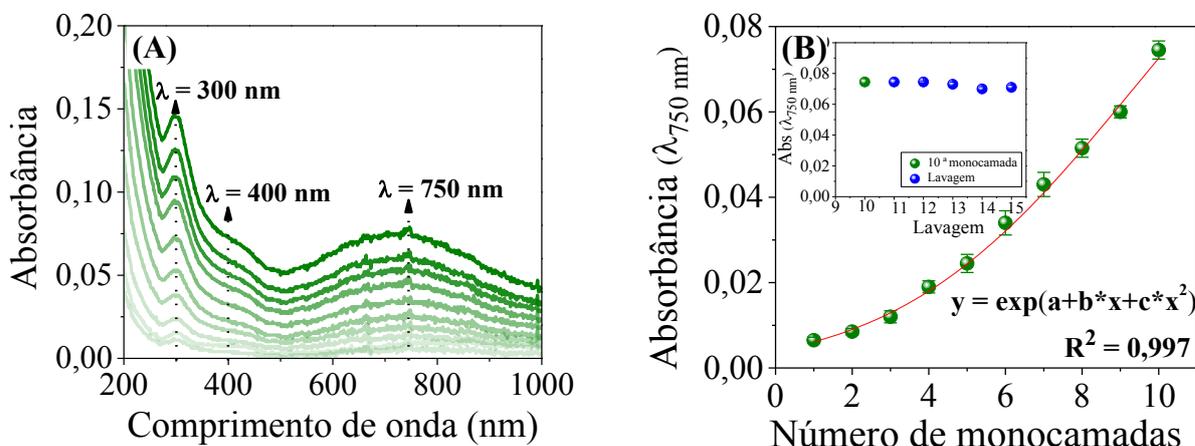
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nas Figuras 18(A), 18(B) e 18(C) que em ambas variações de concentrações para os filmes mistos, houve uma diminuição significativa da área molecular média a cada ciclo de compressão e expansão da monocamada. Calculou-se a permanência em média 10% de material na interface ar/água-ácida. Acredita-se que isso ocorre, devido a maior densidade da argila em relação à PANi-ES e conseqüentemente, o material é empurrado para o interior da subfase aquosa. Portanto, os filmes mistos foram fabricados e caracterizados espalhando-se primeiramente a dispersão de argila e posteriormente, a suspensão de PANi-ES. De acordo com os resultados obtidos e analisados nas Figuras 16 e 17, dentre as proporções dos materiais caracterizados verificou-se uma melhor interação entre os materiais para a proporção de 100,0 μL de argila MMTO e 750,0 μL de PANi-ES. Portanto, as demais caracterizações espectroscópicas, microscópica e eletroquímica foram efetuadas nestas condições estabelecidas para melhor proporção em volume e uma pressão de superfície de 40,0 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Espectroscopia UV-vís para os filmes LB de PANi-ES e argila MMTO

Monocamadas de Langmuir de PANi-ES, argila MMTO e nanocompósito de PANi-ES/MMTO foram transferidas para substratos de quartzo e monitoradas através de espectroscopia na região do UV-vís a cada monocamada depositada. Inicialmente, os filmes LB são caracterizados individualmente para cada material e posteriormente, é caracterizado o filme misto. Para o filme LB de PANi-ES espalhou-se 750,0 da suspensão na interface ar/água-ácida, o material foi mantido sob pressão constante de 30,0 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, aplicando-se uma velocidade de compressão constante de 10,0 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. A transferência das monocamadas de Langmuir de PANi-ES ocorrem durante a retirada do substrato, obtendo-se filmes do tipo Z. Os melhores valores de TRs obtido para os filmes poliméricos foram calculados em torno de 0,873, utilizando uma velocidade do dipping de imersão de 0,5 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ e emersão de 10,0 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Os espectros UV-vís a cada monocamada do filme de PANi-ES estão ilustrados na Figura 19(A). A deposição efetiva a cada monocamada pode ser acompanhada através do gráfico de absorbância em comprimento de onda de 750 nm em função do número de monocamadas, como ilustrado na Figura 19(B).

Figura 19: (A) Espectros UV-vís para o filme LB de PANi-ES, composto de 10 monocamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorbância em função do número de monocamadas depositadas para os filmes LB de PANi-ES, pontos extraídos em comprimento de onda de 750 nm. A Figura inserida corresponde ao processo de lavagem do filme após a 10ª monocamada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

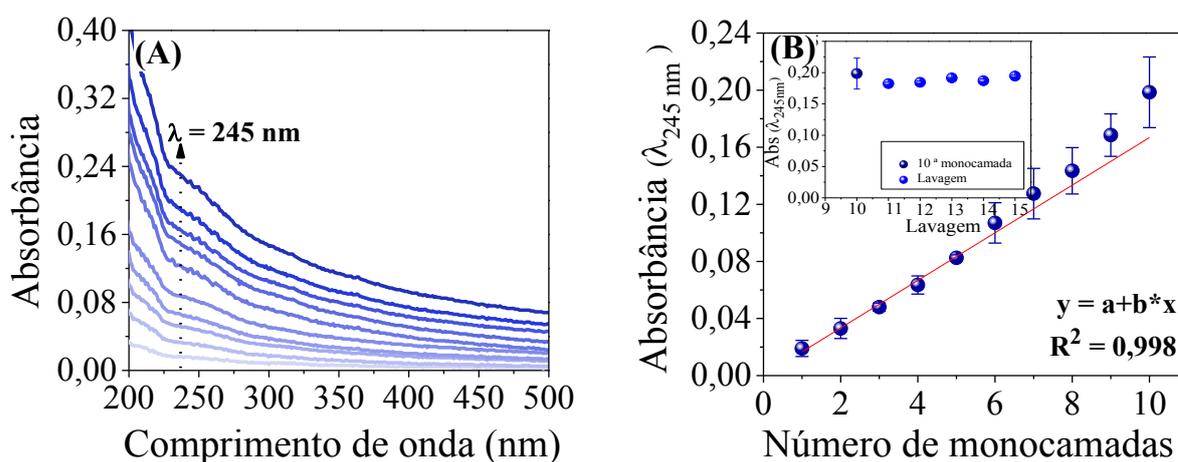
Observa-se nos espectros ilustrados na Figura 19(A) a presença de três bandas características da PANi-ES, identificadas em comprimentos de onda de 300, 400 e 750 nm. A banda em 300 nm corresponde à transição do elétron do orbital ligante π para um orbital anti-ligante π^* , dos anéis benzenos para os anéis quinóides. Adicionalmente, observa-se um “ombro” (uma segunda banda) em 400 nm associado à transição do elétron do orbital anti-ligante π^* para a banda polarônica (LI et al., 2010). Por fim, a banda em 750 nm corresponde a deslocalização de elétrons na cadeia polimérica, causada pelo contra íon durante o processo de dopagem, caracterizando a banda polarônica da PANi-ES (LI et al., 2010; RIUL JR., 1995).

Através do gráfico de absorbância em função do número de monocamadas ilustrado na Figura 19(B), observa-se que houve um aumento exponencial na intensidade de absorbância a cada monocamada depositada. A adsorção exponencial característica, indica que uma maior quantidade de material está sendo adsorvido na superfície do substrato. Além disso, observa-se através das barras de erro na Figura 19(B), a reprodutibilidade na fabricação dos filmes bem sucedida. A adsorção efetiva das monocamadas é confirmada a partir de um processo de lavagem, realizado após a adsorção da 10ª monocamada. Para isso, o filme é imerso em uma solução de lavagem por um período de 15 minutos e mantido em agitação, secado e sequencialmente retirado um espectro no UV-vís, este processo é repetido por cinco vezes. Através do gráfico inserido na Figura 19(B) calculou-se apenas cerca de 4% de diminuição de

na intensidade de absorvância, cujo valor indica que as monocamadas estão fortemente aderidas na superfície do substrato.

Posteriormente, monocamadas de argila MMTO foram transferidas para substratos de quartzo espalhando-se uma alíquota de 100,0 μL na interface ar/água-ácida, o material foi mantido sob pressão constante de 40,0 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, aplicando-se uma velocidade de compressão constante de 10,0 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. A deposição das monocamadas ocorreram durante a emersão do substrato, caracterizando filmes do tipo Z, os melhores valores de TRs obtidos para a transferência das monocamadas foi de 0,8 à 1,2 durante toda deposição. A velocidade do dipping para imersão e emersão do substrato foi de 1,5 e 10,0 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. As monocamadas foram caracterizadas extraído-se um espectro UV-vís a cada deposição, como ilustrado na Figura 20(A). O aumento na intensidade da absorvância a cada monocamada pode ser melhor compreendida através da Figura 20(B), os pontos foram extraídos em comprimento de onda de 245 nm.

Figura 20: (A) Espectros UV-vís para os filmes LB de argila MMTO, composto de 10 monocamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorvância em função do número de monocamadas depositadas para os filmes LB de argila MMTO, pontos extraídos em comprimento de onda de 245 nm. A Figura inserida corresponde ao processo de lavagem do filme após a 10^a monocamada.



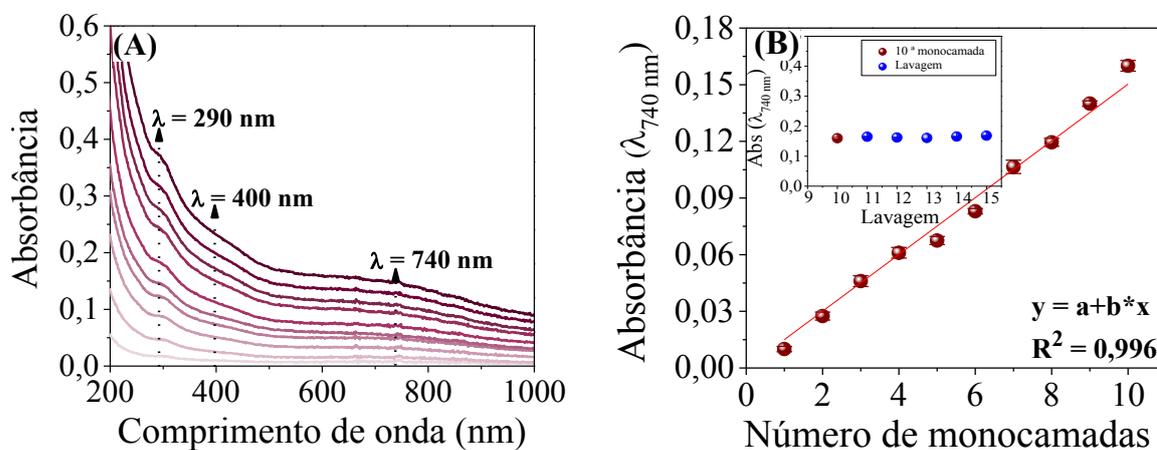
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nos espectros ilustrados na Figura 20(A) um leve “ombro” em 250 nm, que caracteriza a banda de transição da transferência de carga do grupo Fe-OH que compõem a estrutura cristalina da argila (KARICKHOFF; BAILEY, 1973). Através do gráfico de

absorbância em função do número de monocamadas ilustrado na Figura 20(B) é possível verificar um aumento linear na intensidade de absorbância, indicando que a cada monocamada depositada uma mesma quantidade de material foi adsorvido na superfície do substrato. O processo de lavagem ilustrado na Figura 20(B) (gráfico inserido) efetuado após a adsorção da 10^a monocamada caracteriza a aderência efetiva das monocamadas na superfície do substrato, cujo valor calculado para diminuição na intensidade de absorbância foi de 5%. A reprodutibilidade desses filmes é relativamente eficiente, considerando que a partir da sexta monocamada observou-se uma barra de erro maior, que está associado à maior agregação das lamelas de argila.

Finalmente, monocamadas mistas de PANi-ES e argila MMTO foram caracterizadas a partir do espalhamento de 100,0 μL da dispersão de MMTO na interface ar/água-ácida, após 40 minutos de evaporação do solvente espalhou-se uma alíquota de 750,0 μL da suspensão de PANi-ES. Após 15 minutos para evaporação do solvente da PANi-ES, os materiais co-espalhados foram comprimidos e mantidos a uma pressão constante de 35,0 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Novamente, a transferência das monocamadas para a superfície sólida ocorre preferencialmente durante a retirada do substrato, caracterizando filmes do tipo Z. Os valores de TRs são melhorados comparado à transferência das monocamadas puras de PANi-ES, ou seja, nas primeiras monocamadas depositadas obteve-se TRs nos valores de 2,0 à 1,0 e posteriormente, as monocamadas mantiveram valores de TRs em torno de 0,9 à 0,8. A cada monocamada depositada um espectro UV-vís foi retirado, conforme ilustrado na Figura 21(A). Para melhor compreensão no aumento de intensidade de absorbância, através da banda em comprimento de onda de 740 nm, obteve-se um gráfico de absorbância em função do número de monocamadas depositadas, como ilustrado na Figura 21(B).

Figura 21: (A) Espectros UV-vís para os filmes LB de nanocompósitos de PANi-ES/MMTO, composto de 10 monocamadas depositadas em substratos de quartzo. (B) Absorbância em função do número de monocamadas depositadas para os filmes LB de nanocompósitos de PANi-ES/MMTO, pontos extraídos em comprimento de onda de 740 nm. A Figura inserida corresponde ao processo de lavagem do filme após a 10ª monocamada.



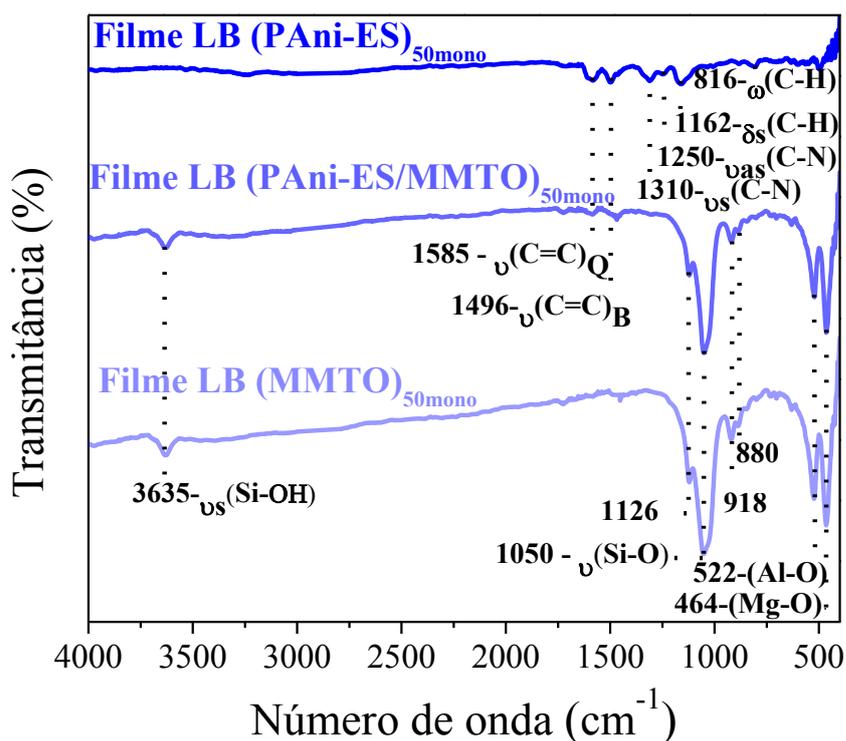
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os filmes LB de nanocompósitos PANi-ES/MMTO verifica-se nos espectros UV-vís ilustrados na Figura 21(A), que as bandas predominantes ao longo dos espectros correspondem à PANi-ES, identificadas em comprimentos de onda de 290, 400 e 740 nm. Entretanto, verifica-se que as bandas sofrem um deslocamento e uma diminuição na intensidade de absorbância principalmente, para a banda polarônica da PANi-ES. Comparado ao filme LB de PANi-ES puro (Figura 19(A)), verifica-se ainda o deslocamento da banda polarônica de 750 nm para 740 nm, isto ocorre devido a interação da PANi-ES com a argila MMTO. Embora ocorram tais influências nas bandas características da PANi-ES, é possível verificar na Figura 21(B) a deposição efetiva do nanocompósito na superfície do substrato, com o aumento da absorbância a cada monocamada. A reprodutibilidade e o aumento de absorbância linear observado, indica que uma mesma quantidade de material foi adsorvido. Após a deposição das monocamadas, o filme de nanocompósito foi submetido ao processo de lavagem de cinco ciclos por um período 15 minutos. Através do gráfico inserido na Figura 21(B) verifica-se que as monocamadas são fortemente aderidas na superfície do substrato, não ocorrendo diminuição significativa na absorbância. Os filmes LB dos materiais individuais e do nanocompósito, foram submetidos as caracterizações por espectroscopias de FTIR e Raman. A complementariedade dessas técnicas auxiliam na compreensão e interpretação em relação as interações entre os materiais, previamente observada através dos espectros UV-vís.

Caracterização por espectroscopia de FTIR

Inicialmente, filmes LB de PANi-ES, MMTO e nanocompósito de PANi-ES/MMTO foram caracterizados com 20 monocamadas depositadas em substratos de silício. No entanto, esta quantidade de monocamadas não foi suficiente para identificar as bandas características da PANi-ES no filme de nanocompósito. Portanto, na tentativa de identificar essas bandas do polímero no filme de nanocompósito, aumentou-se o número de monocamadas depositadas para 50. Ressalta-se que a linha de base é realizada através de um substrato de silício limpo, antes da caracterização das amostras. A Figura 22 ilustra os espectros de FTIR para os filmes LB de PANi-ES, MMTO e PANi-ES/MMTO.

Figura 22: Espectros de FTIR para os filmes LB de PANi-ES, PANi-ES/MMTO e MMTO, compostos de 50 monocamadas depositadas em substratos de silício.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se o espectro para o filme LB de PANi-ES na Figura 22 as principais bandas características do polímero em 1585, 1496, 1310, 1250, 1162, 816 cm^{-1} . As bandas em 1585 e 1496 cm^{-1} , correspondem ao estiramento das ligações C=C dos anéis quinóides e benzenóides

da cadeia polimérica. Enquanto que, as bandas em 1310 e 1250 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações C-N nos anéis quinóides e benzenóides (FERREIRA et al., 2002, 2003a; THOMAS; DWARAKANATH; VARMA, 2009). A banda em 1162 cm^{-1} é atribuída as vibrações no plano das ligações C-H dos grupos $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$, $\text{Q}=\text{N}^+\text{H}-\text{B}$ e $\text{B}-\text{N}^+\text{H}-\text{B}$ (sendo, Q = quinóide e B = benzenóide). A banda em 816 cm^{-1} está associada à deformação fora do plano para o grupo C-H (FERREIRA et al., 2002, 2003a).

Por outro lado, mesmo com um número maior de monocamadas depositadas, as bandas características da PANi-ES no filme de nanocompósito aparecem com baixa evidência nas regiões de 1585 e 1496 cm^{-1} . Essas bandas são atribuídas ao estiramento das ligações C=C dos anéis quinóides e benzenóides (FERREIRA et al., 2002, 2003a; THOMAS; DWARAKANATH; VARMA, 2009). Verifica-se que o espectro para o filme LB de PANi-ES/MMTO é predominantemente caracterizado pelas bandas da argila, identificadas nas regiões de 3635, 1126, 1050, 918, 880, 522 e 464 cm^{-1} . Estas podem ser comparadas as bandas características do material isolado, no filme LB de MMTO (Figura 22). A banda em 3635 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo OH da ligação Si-OH. A banda em 1126 e 1050 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento axial simétrico e assimétrico do grupo Si-O e as bandas em 918, 880, 522 e 464 cm^{-1} estão associadas às deformações assimétricas e simétricas dos grupos Al-OH, Fe-OH, Al-O e Fe-O que compõem a estrutura cristalina da argila. Além da identificação nos espectros da Figura 22, as bandas características dos materiais e do nanocompósito estão atribuídas nas Tabelas 2 e 3.

De maneira geral, os espectros de FTIR indicam uma forte influência da argila nas propriedades da PANi-ES. Mais especificamente, verificou-se que os modos vibracionais dos grupamentos químicos do polímero alteram na presença da argila. No entanto, a afirmação de que interações químicas podem estar ocorrendo seria incorreto, uma vez que, o espectro de nanocompósito não evidenciou as bandas claramente para uma maior exploração destas. Acredita-se que as interações polímero-argila causam apenas uma distorção na cadeia polimérica, inibindo os modos vibracionais dos grupamentos que compõem a estrutura da PANi-ES. Com base nessas observações, investigou-se através dos espectros Raman como essas interações polímero-argila podem estar influenciando principalmente, nas características da PANi-ES.

Tabela 2: Comparação das atribuições das bandas de FTIR da PANi-EB pura em pastilha de KBr e dos filmes LB de PANi-ES e PANi-ES/MMTO, 50 monocamadas depositadas em sílicio.

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)			
	<i>Polianilina</i> (PANi)	<i>PANi-EB</i> (pó)	<i>Filme LB</i> <i>PANi-ES</i>	<i>Filme LB</i> <i>PANi-ES/MMTO</i>
Estiramento C-C (quinóides)		1582	1584	1585
Estiramento C-C (benzenóides)		1492	1496	1496
Estiramento simétrico e assimétrico das aminas secundárias		1300	1310 e 1250	----
Vibração N=anel		1141	1162	----
Deformação fora do plano C-H		827	816	----
Deformação no plano dos radicais dos anéis benzênicos		623, 503	----	----

Tabela 3: Comparação das atribuições das bandas de FTIR da argila MMTO pura em pastilha de KBr e dos filmes LB de MMTO e PANi-ES/MMTO, 50 monocamadas depositadas em sílicio.

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)			
	<i>Argila Montmorilonita</i> <i>Organofílica</i> (MMTO)	<i>MMTO</i> (pó)	<i>Filme LB</i> <i>MMTO</i>	<i>Filme LB</i> <i>PANi-ES/MMTO</i>
Estiramento grupo OH		3630	3635	3635
Estiramento simétrico e assimétrico do sal de amônio quartenário (CH ₂) _n		2926, 2850 e 1468	----	----
Estiramento axial simétrico e assimétrico do Si-O		1120 e 1041	1126 e 1050	1126 e 1050
Deformação assimétrica Al-OH e Fe-OH		917 e 880	918 e 880	918 e 880
Deformações simétrica e assimétrica dos grupos CH ₂		731 e 700	----	----
Deformação simétrica do Al-O e Fe-O		522 e 464	522 e 464	522 e 464

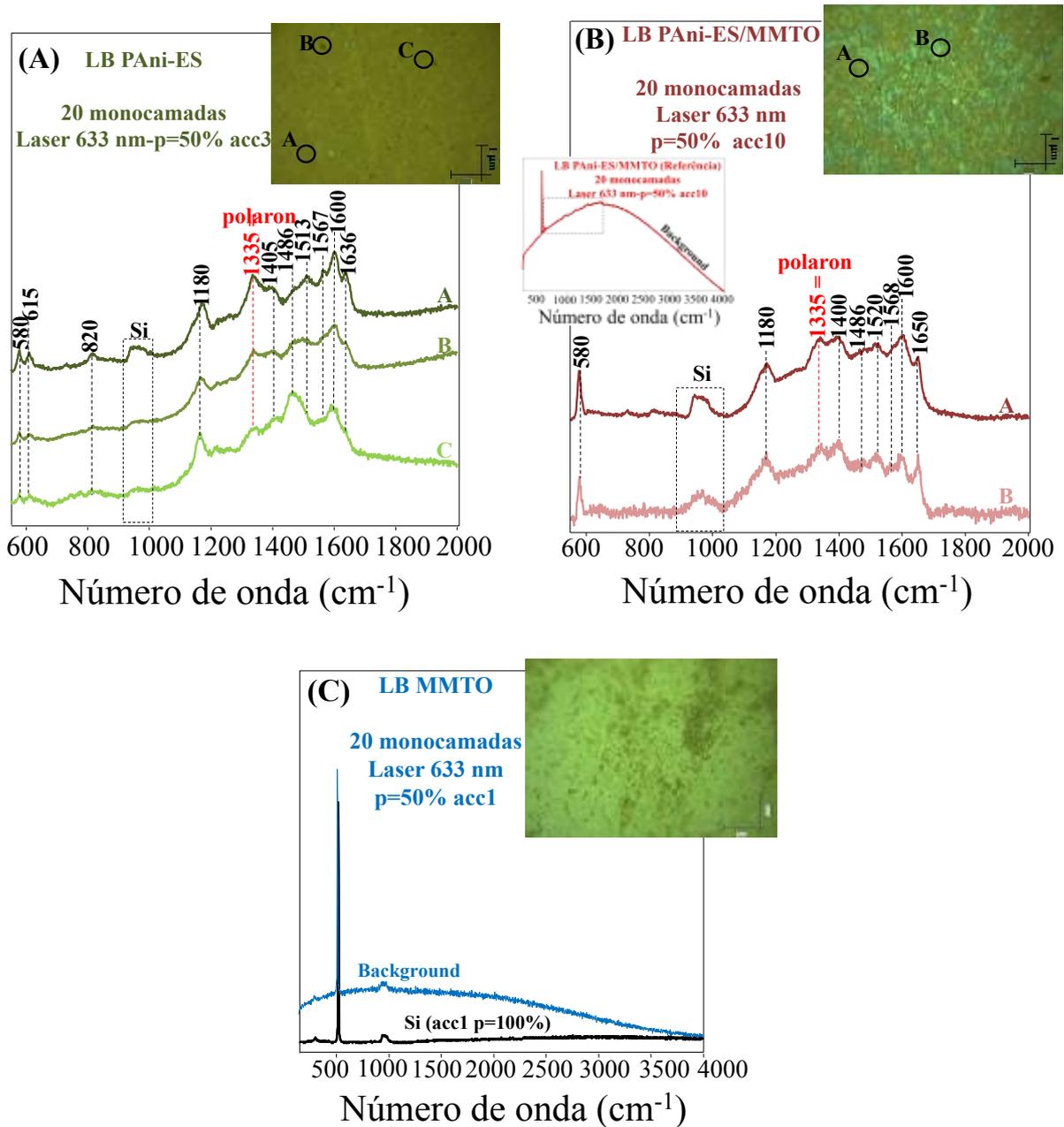
Caracterização por espectroscopia Raman

Os espectros Raman ilustrados nas Figura 23(A), 23(B) e 23(C) foram coletados em diferentes regiões dos filmes LB de PANi-ES, nanocompósito de PANi-ES/MMTO e argila MMTO. Para isso, utilizaram-se os mesmos filmes LB caracterizados por FTIR compostos de 20 monocamadas depositadas em substratos de silício. Ressalta que estes filmes foram a primeira tentativa para obtenção dos espectros de FTIR, que não evidenciaram as bandas da PANi-ES no filme de nanocompósito.

Através de um microscópio acoplado à espectroscopia Raman, é possível caracterizar os filmes por imagens ópticas, e coletar espectros Raman em diferentes regiões ao longo da superfície, além das prévias observações morfológicas. Portanto, observou-se que o filme de PANi-ES apresenta uma superfície bastante homogênea. Em algumas regiões observaram-se pequenos agregados, os espectros Raman foram coletados em uma região uniforme, o qual rege toda morfologia do filme e em outras duas regiões, uma de pequeno agregado e outra de maior agregado.

Para o filme LB de nanocompósito de PANi-ES/MMTO observou-se uma superfície bastante homogênea, porém caracterizada por diferentes aspectos. Aparentemente o filme parece apresentar regiões com maior agregação de material e outras regiões mais lisas. Por outro lado, a micrografia óptica para o filme LB de argila MMTO revelou uma superfície não homogênea, com muitas regiões de agregados e aparentemente, regiões em que não havia material algum adsorvido. Essas micrografias ópticas estão inseridas nas Figuras 23(A), 23(B) e 23(C) com uma resolução espacial de 1,0 μm . Ressalta-se que os espectros coletados referem-se as diferentes regiões identificadas por A, B e C.

Figura 23: Espectros Raman para os filmes LB de PANi-ES (A), PANi-ES/MMTO (B) e MMTO (C), compostos de 20 monocamadas depositadas em substrato de silício.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se os espectros na Figura 23(A) para o filme LB de PANi-ES, as principais bandas características da PANi-ES identificadas em números de onda de 580, 615, 820, 1180, 1335, 1405, 1486, 1513, 1567, 1600 e 1636 cm^{-1} . Sendo as bandas em 580 e 615 cm^{-1} atribuídas à deformação no plano para o radical dos anéis benzenóides e quinóides (DO NASCIMENTO et al., 2006; DO NASCIMENTO; TEMPERINI, 2008). As bandas em 820 e

1180 cm^{-1} são atribuídas à vibração fora do plano para a ligação C-H dos anéis benzenóides e a deformação da ligação C-H do anel quinóide (DO NASCIMENTO; TEMPERINI, 2008; FERREIRA et al., 2002, 2003). As bandas que evidenciam o processo de dopagem da PANi-ES encontram-se em 1335, 1405 e 1486 cm^{-1} , estas correspondem ao estiramento do cátion radical na ligação C-N⁺, estiramento das ligações C-N-C e C=N e as vibrações de estiramento das ligações CH=CH (FERREIRA et al., 2002, 2003).

A banda em 1486 cm^{-1} é correlacionada com a banda em 1335 cm^{-1} , ou seja, à medida que aumenta a dopagem da PANi-ES a banda polarônica (C-N⁺) em 1335 cm^{-1} aumenta a intensidade relativa e conseqüentemente, diminui a intensidade da banda em 1486 cm^{-1} (FERREIRA et al., 2003). Além disso, quando a dopagem da PANi-ES está mais acentuada, bandas localizadas em 1567, 1600 e 1636 cm^{-1} aparecem com maior intensidade relativa (DO NASCIMENTO; TEMPERINI, 2008). Para os espectros obtidos nas regiões de agregados (identificados por B e C), observou-se uma diminuição na intensidade relativa da banda polarônica e o aumento da banda em 1486 cm^{-1} . Acredita-se que nestas regiões a PANi-ES apresenta baixa densidade de cargas condutoras, devido à agregação do material. Por outro lado, as regiões mais lisas (identificada por A) que regem toda morfologia do filme a banda polarônica aparece com maior intensidade.

Os espectros Raman coletados para os filmes LB de nanocompósito de PANi-ES ilustrados na Figura 23(B), são caracterizados predominantemente pelas bandas da PANi-ES. Entretanto, esses espectros foram tratados com uma correção de linha de base devido a uma enorme fluorescência causada pela argila MMT0, como observado no espectro inserido na Figura 23(B). Como descrito anteriormente, a micrografia óptica para o filme LB de nanocompósito distingue duas regiões do filme, os quais foram coletados os espectros Raman. Embora haja essa distinção de fases no filme, observou-se que não há alterações significativas nos espectros do filme de nanocompósito. Entretanto, quando comparado aos espectros do filme LB de PANi-ES (Figura 23(A)), observa-se pequenos deslocamentos e menor intensidade relativa para algumas bandas. Por exemplo, a banda em 1640 (filme LB de PANi-ES) é deslocada para 1650 cm^{-1} no filme de PANi-ES/MMT0. Essa banda é atribuída ao estiramento do anel benzênico, que pode ser associada a banda em 615 cm^{-1} atribuída à deformação do radical C-N⁺ do anel benzênico. Ocorre portanto, a interação do grupo Si-O da argila exatamente nos nitrogênios do anel benzênico, causando uma distorção na cadeia polimérica (DO NASCIMENTO; TEMPERINI, 2008). Essa distorção é evidenciada pelo desaparecimento da banda em 615 cm^{-1} . Contudo, é observado uma diminuição na intensidade da banda polarônica em 1335 cm^{-1} e se comparada as demais bandas, as intensidades relativas

entre estas são muito próximas. Portanto, acredita-se que a argila influencia na dopagem da PANi-ES.

Para o espectro Raman do filme LB de argila MMTO, observa-se na Figura 23(C) a ausência de bandas que caracterizem a argila, apresentando apenas a fluorescência denominada também por “*background*”. A complementariedade da análise por espectroscopia Raman indica a presença da PANi-ES nos filmes de nanocompósitos através de suas respectivas bandas, as quais não foram evidenciadas nos espectros de FTIR. Além de verificar que de fato há interações entre os materiais que implica nas propriedades intrínsecas da PANi-ES.

Caracterização por Difratomia de Raio X

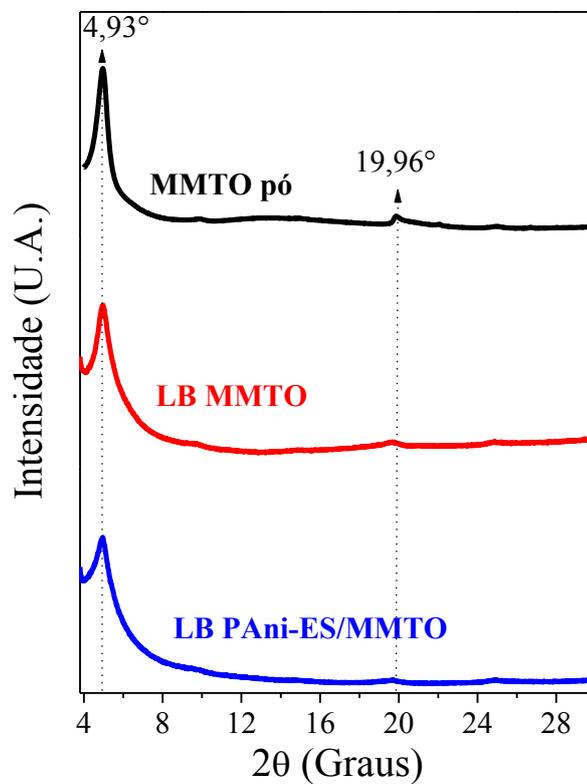
Os difratogramas de raio X foram obtidos para o material puro na forma de pó da argila MMTO e para os filmes obtidos através da técnica LB. Esta caracterização permite verificar quais das estruturas de nanocompósitos propostas no Capítulo 1, está sendo obtido através da técnica LB. Essas estruturas são determinadas através do pico característico das argilas, no qual pode ocorrer ou não alterações, como deslocamento e alargamento do pico. Através da equação de Bragg (Equação 3) é possível determinar o espaçamento interlamelar da argila, que evidencia as possíveis estruturas dos filmes obtidos.

$$2d.\text{sen}\theta = n.\lambda \quad \text{(Equação 3)}$$

sendo n um inteiro, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos atômicos e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado. Os materiais poliméricos são considerados materiais amorfos, e apresentam apenas picos bastante alargados como sinal no raio X. No entanto, observou-se que a PANi-ES devido ao processo de síntese apresenta uma semi-cristalinidade, que resultou em um pico menos largo e com maior intensidade identificado em $2\theta = 13,5^\circ$ (DE BARROS et al., 2014; DO NASCIMENTO; TEMPERINI, 2008; THOMAS; DWARAKANATH; VARMA, 2009). No entanto, o difratograma de raio X para o filme LB de PANi-ES não foi apresentado, pois não foi possível

identificar o pico largo na região de $2\theta = 13,5^\circ$ indicando a semi-cristalinidade do polímero. Isto ocorre, possivelmente pelo processamento de dopagem sucedido para obtenção dos filmes LB. Portanto, os difratogramas de raio X foram coletados apenas para os filmes LB de MMTO e PANi-ES/MMTO compostos de 50 monocamadas depositadas em substratos de silício, os quais estão ilustrados na Figura 24.

Figura 24: Difratogramas de raio X para a argila MMTO pura em forma de pó, e para os filmes LB de MMTO e nanocompósito de PANi-ES/MMTO. Os filmes foram compostos de 50 monocamadas depositadas em substratos de silício.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se nos três difratogramas ilustrados na Figura 24, a presença de dois picos característicos da argila MMTO em $2\theta = 4,93^\circ$ e $2\theta = 19,96^\circ$ (DO NASCIMENTO; TEMPERINI, 2008; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008). O pico em $4,93^\circ$ corresponde ao espaçamento interlamelar da argila e o pico em $19,96^\circ$ corresponde aos resíduos de quartzo que são encontrados nas argilas montmorilonitas (ANUAR et al., 2004). A partir do pico em $2\theta = 4,93^\circ$ é possível calcular através da equação de Bragg (Equação 3) a distância interlamelar das argilas, cujo valor resultou em um espaçamento basal de 1,79 nm. Neste

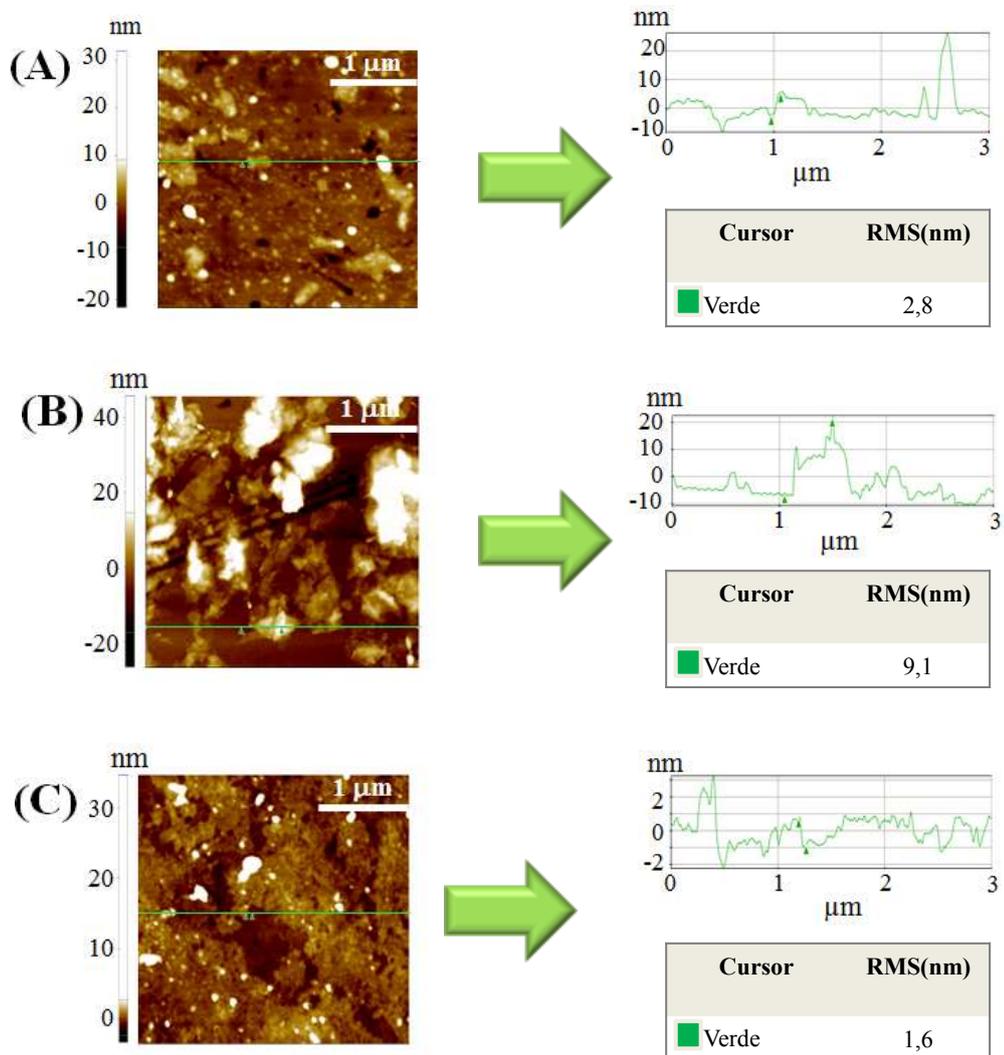
caso, este espaçamento está associado à intercalação dos sais quartenário de amônio para a argila pura na forma de pó (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Quando as monocamadas de MMTO são transferidas para o substrato, observa-se no segundo difratograma da Figura 24 que não há deslocamento no pico em $2\theta = 4,93^\circ$. No entanto, um alargamento neste pico é causado por um desordenamento na estrutura cristalina. Este comportamento já relatado na literatura (KOTOV et al., 1994), ocorre porque os sais quartenário de amônio existentes nos espaços interlamelares da argila, são forçadamente empurrados para a subfase aquosa, devido a compressão mecânica exercida pelas barreiras. O mesmo comportamento é observado no terceiro difratograma para o filme LB de PANi-ES/MMTO, porém verifica-se que a intensidade diminui em relação ao filme LB de MMTO, e um maior alargamento no pico é observado devido a presença da PANi-ES. Embora não ocorra deslocamento no pico característico da argila, indicando a intercalção do polímero nos espaços lamelares da argila, o alargamento do pico e menor intensidade observado para o filme LB de PANi-ES/MMTO caracteriza uma estrutura de nanocompósito parcialmente intercalado, com menores domínios das lamelas da argila pela ceção da PANi-ES.

Caracterização por Microscopia de Força Atômica

Caracterizações por microscopia de força atômica (do inglês, *Atomic Force Microscopy*) foram obtidos para os filmes LB de PANi-ES, argila MMTO e nanocompósito de PANi-ES/MMTO. Os filmes foram compostos de uma única monocamada para cada arquitetura, depositadas em substratos de quartzo. As Figuras 25(A), 25(B) e 25(C) ilustram os filmes LB de PANi-ES/MMTO.

Figura 25: Micrografias para os filmes LB de PANi-ES (A), MMTO (B) e nanocompósito de PANi-ES/MMTO (C). Filmes depositados em substratos de quartzos, compostos de 1 monocamada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os resultados discutidos anteriormente, verificou-se que as interações polímero-argila são favoráveis na obtenção de uma estrutura bastante homogênea, quando comparado ao filme LB composto apenas de argila. Esta irregularidade para o filme de argila MMTO pode ser observada através da micrografia ilustrada na Figura 25(B), apresentando uma rugosidade média de 9,1 nm. Além disso, ao longo da superfície recoberta regiões de muitos agregados foram observados e grandes estruturas 3D. Em relação ao filme de PANi-ES a micrografia ilustrada na Figura 25(A), revela uma superfície homogênea e com uma rugosidade relativamente baixa, de 2,8 nm. Entretanto, verifica-se que a estabilidade induzida pela incorporação da argila MMTO através do filme LB de nanocompósito de PANi-

ES/MMTO, é mais homogênea do que os filmes compostos pelos materiais isoladamente. Observa-se na micrografia ilustrada na Figura 25(C) a homogeneidade do filme de nanocompósito de PANi-ES/MMTO, apresentando uma rugosidade média de 1,6 nm. A compreensão da estrutura sugerida pelo difratograma de raio X da Figura 24, pode ser confirmado pelo baixo valor de rugosidade observado no filme de nanocompósito. Acredita-se que de fato obteve-se através da técnica LB nanocompósitos com a intercalação parcial da PANi-ES, com alguns domínios de empilhamento das lamelas menores. Portanto, os resultados indicam a melhor dispersão das lamelas de argila MMTO na matriz polimérica de PANi-ES.

Análises Eletroquímicas para os filmes LB – Voltametria Cíclica e Voltametria Onda Quadrada de Redissolução Anódica

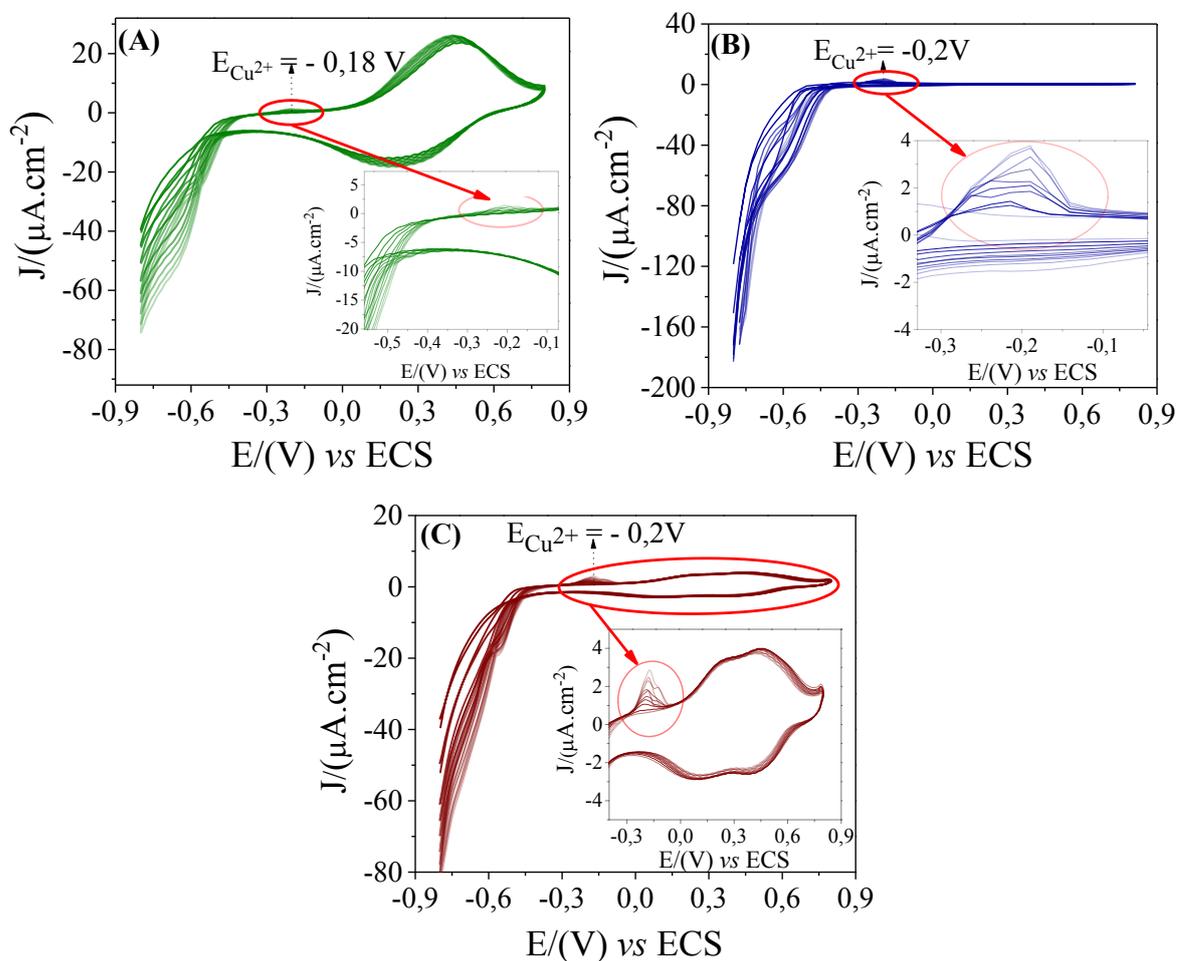
Estudos iniciais por voltametria cíclica (VC) foram fundamentais para otimização do sistema, em relação ao número de monocamadas necessárias para fabricação e caracterização dos sensores. A princípio os filmes foram caracterizados com 10, 20 e 30 monocamadas, sendo que os filmes compostos de 30 monocamadas apresentaram melhores respostas na detecção dos íons metálicos de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} . A identificação dos íons metálicos foi feita através dos picos redox característicos de cada íon. Além disso, as análises por voltametria cíclica permitiram verificar a interferência dos íons metálicos, nas propriedades da PANi-ES.

Os valores dos potenciais redox padrão dos íons metálicos podem ser encontrados na literatura vs eletrodo de hidrogênio, cujos valores podem ser calculados em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). No entanto, esses valores podem ter pequenas alterações dependendo do material utilizado na modificação do eletrodo de trabalho. Assim, através dos picos redox dos íons metálicos encontrados nos voltamogramas cíclicos para cada arquitetura, foram utilizados para posteriores identificações através da voltametria de onda quadrada.

Os eletrodos de ITO foram modificados com filmes LB de PANi-ES, MMTO e PANi-ES/MMTO, e as medidas foram realizadas utilizando 8,0 mL de eletrólito de suporte de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, em uma cela eletroquímica com capacidade de 15,0 mL. As análises foram realizadas sob leve agitação, adicionando alíquotas dos analitos de 10,0 à 100,0 μL a partir de uma solução estoque de cada metal com concentração de $100,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Os voltamogramas

foram obtidos em uma faixa de varredura de potencial de -0,8 a 0,8 V, com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} . Ressalta-se que esta faixa de potencial foi estabelecida, a fim de identificar possíveis alterações nos picos redox da PANi-ES na presença dos íons metálicos. As Figuras 26(A), 26(B) e 26(C) correspondem aos voltamogramas cíclicos para detecção do íon de Cu^{2+} , para as diferentes arquiteturas dos filmes LB.

Figura 26: Voltamogramas cíclicos referentes à detecção do íon de Cu^{2+} para os filmes LB de PANi-ES (A), argila MMTO (B) e PANi-ES/MMTO (C). Sensores compostos de 30 monocamadas depositadas em substratos de ITO, utilizando-se velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , adições de 10 alíquotas de 10,0 à 100,0 μL .



Fonte: Elaborado pelo autor.

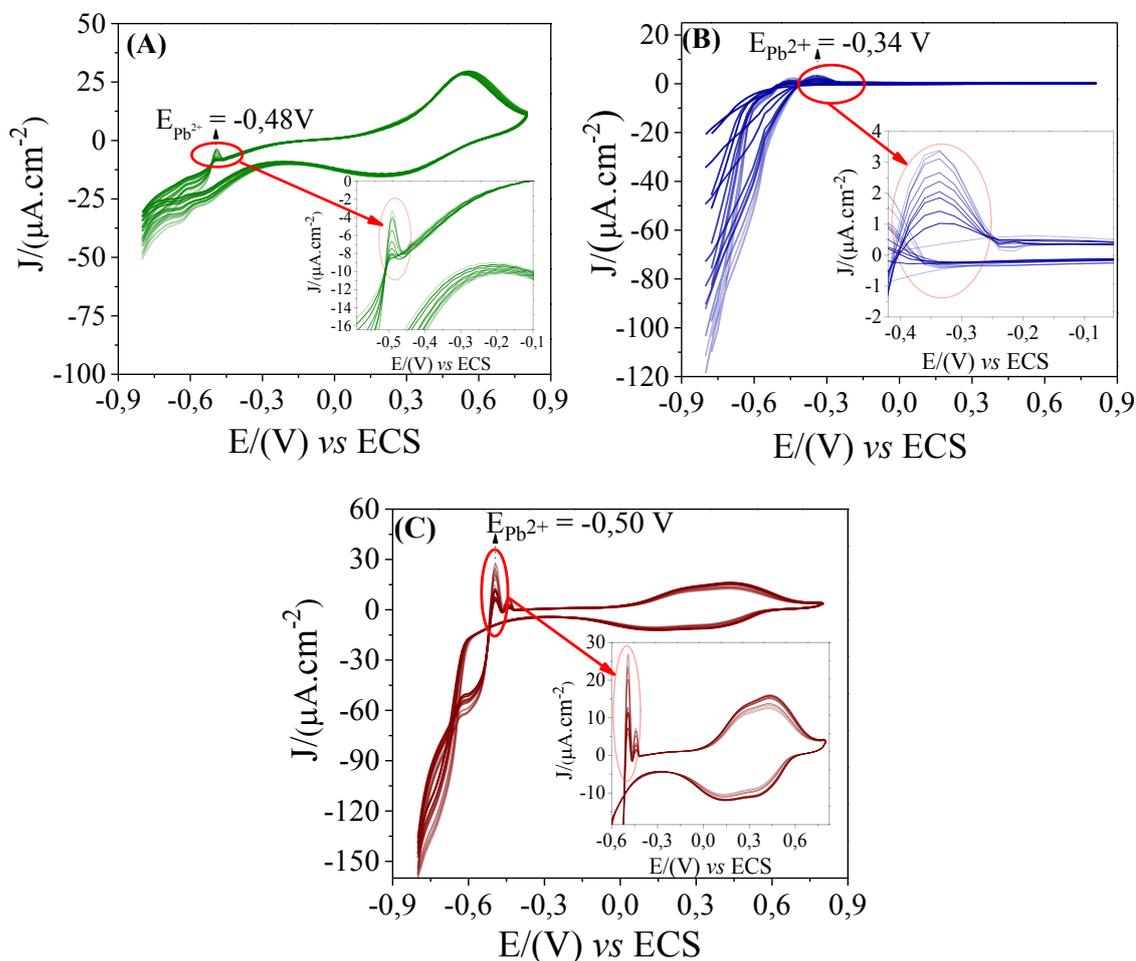
Observa-se nos voltamogramas da Figura 26(A) para o filme LB composto de PANi-ES, o pico de oxidação do íon de Cu^{2+} em aproximadamente $E_{\text{oxi}} = -0,18 \text{ V}$. À medida que adiciona-se analito aumenta a intensidade de corrente nesta região. Observa-se que a presença

do íon metálico afeta as propriedades da PANi-ES, identificadas através da alteração dos pares de picos redox característicos da PANi-ES (discutido no Capítulo 1 Tópico 1.1). Este fenômeno ocorre possivelmente, devido a complexação do íon metálico na superfície do eletrodo durante a análise, que torna o processo irreversível (LANGE; ROZNYATOVSKAYA; MIRSKY, 2008).

A detecção do íon de Cu^{2+} para o filme LB de argila MMTO ilustrado na Figura 26(B), é identificado através do pico em aproximadamente $E_{\text{oxi}} = -0,2 \text{ V}$, potencial de oxidação muito próximo ao observado para filme LB de PANi-ES. À medida que aumenta a concentração de analito, observa-se também um aumento na intensidade de corrente a cada voltamograma obtido. Ao contrário do filme LB de PANi-ES, as argilas montmorilonitas não apresentam picos característicos de processo redox durante análises eletroquímicas. Embora as argilas sejam caracterizadas como materiais isolantes, a detecção dos íons metálicos ocorre devido a sua capacidade de troca catiônica, quando aplicado um determinado potencial.

A detecção do íon de Cu^{2+} para o filme LB de nanocompósito PANi-ES/MMTO, foi similar aos filmes LB compostos pelos materiais isoladamente, identificado por um pico em aproximadamente $E_{\text{oxi}} = -0,2 \text{ V}$, ilustrado na Figura 26(C). Nota-se que à medida que aumenta a concentração de analito a intensidade de corrente aumenta, verificou-se ainda que para os filmes de nanocompósito não há interferência dos íons metálicos nas propriedades da PANi-ES. Em ambos os casos para os filmes LB compostos dos materiais isolados e nanocompósito, observou-se que a detecção é realizada em baixas intensidades de corrente, na ordem de 1,0 a 4,0 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$. Porém, o filme LB de argila MMTO apresenta como vantagem em relação ao filme de PANi-ES uma maior evidência do pico característico do íon metálico. Essa vantagem também é destacada para o filme LB de nanocompósito, que além de evidenciar melhor o pico do íon metálico, as interações polímero-argila favoreceram em diminuir a influência da complexação do íon de Cu^{2+} na superfície do eletrodo, alterando as propriedades dos pares de picos redox da PANi-ES na região de $E_{\text{oxi}} = +0,2$ e $+0,5 \text{ V}$, e em $E_{\text{red}} = +0,4$ e $+0,1 \text{ V}$. O mesmo estudo foi realizado para os filmes LB na presença de íons metálicos de Pb^{2+} , como ilustrado nas Figuras 27(A), 27(B) e 27(C).

Figura 27: Voltamogramas cíclicos referentes a detecção dos íons de Pb^{2+} para os filmes LB de PANi-ES (A), argila MMTO (B) e PANi-ES/MMTO (C). Sensores compostos de 30 monocamadas depositadas em substratos de ITO, utilizando-se velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , adições de 10 alíquotas de 10,0 à 100,0 μL .



Fonte: Elaborado pelo autor.

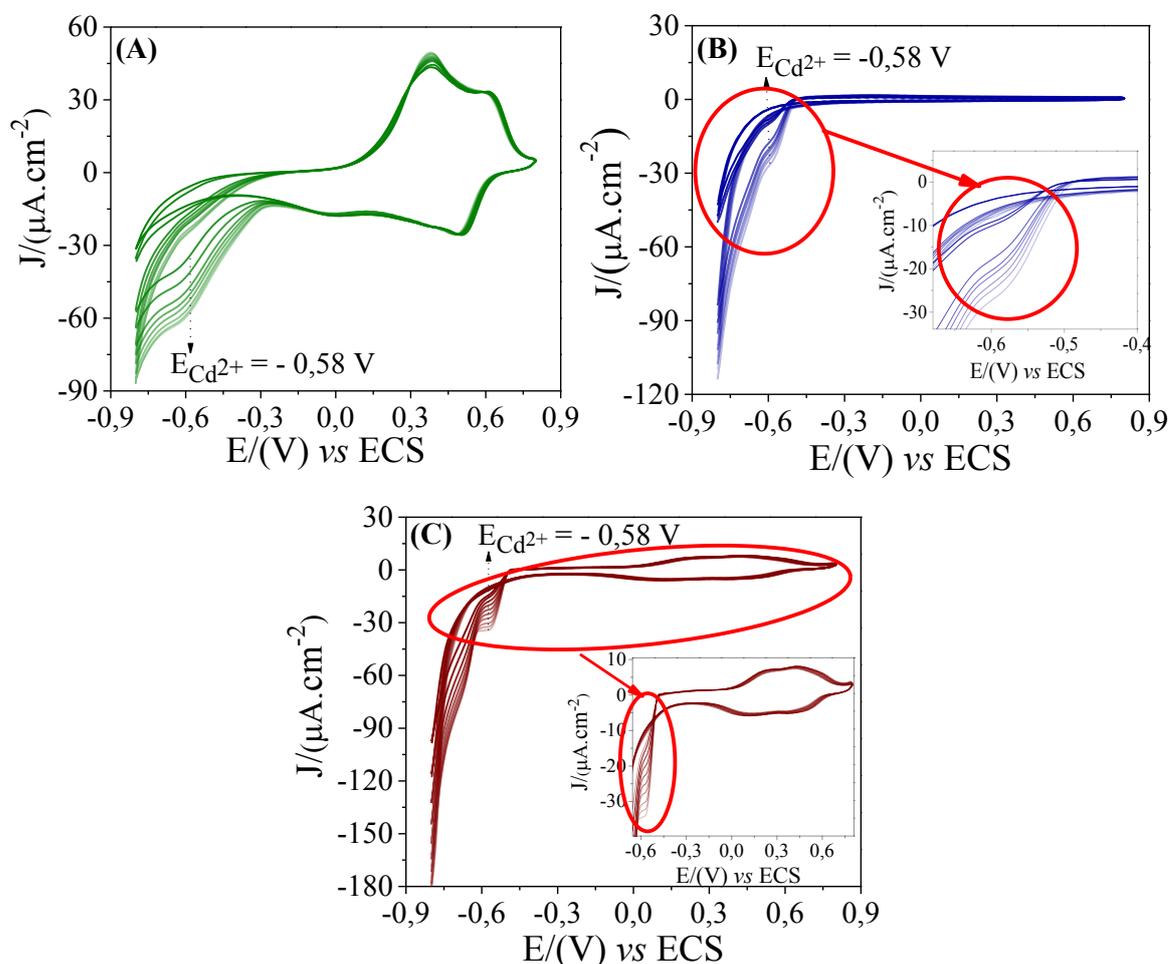
O íon de Pb^{2+} é identificado em aproximadamente $E_{\text{oxi}} = -0,48 \text{ V}$ para os voltamogramas do filme LB de PANi-ES, ilustrado na Figura 27(A). Novamente, estudou-se a oxidação do íon metálico dentro da faixa de potencial em que ocorre os dois pares de picos redox da PANi-ES. Observa-se que os picos redox da PANi-ES também é afetado na presença do íon Pb^{2+} , como descrito anteriormente para detecção do cobre durante o processo eletroquímico pode ocorrer a complexação do íon de Pb^{2+} na superfície do eletrodo.

Para o filme LB de argila MMTO, observa-se nos voltamogramas da Figura 27(B) o pico do íon de Pb^{2+} em aproximadamente $E_{\text{oxi}} = -0,34 \text{ V}$. Esse deslocamento no pico de oxidação íon metálico comparado ao filme LB de PANi-ES, está associado a interação do íon com o material imobilizado da superfície. Este comportamento é minimizado para o filme de nanocompósito de PANi-ES/MMTO, ilustrado na Figura 27(C). Neste caso, o pico do íon de

Pb^{2+} é identificado em aproximadamente $E_{\text{oxi}} = -0,5 \text{ V}$, observa-se ainda um pico residual que aparece após a quinta adição do analito.

A vantagem do filme LB de PANi-ES/MMTO em relação aos filmes LB dos materiais puros, está associado a identificação mais acentuada do pico de oxidação do íon de Pb^{2+} . Para os filmes LB dos materiais puros a intensidade de corrente ficou na ordem de $-8,0$ à $4,0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$, enquanto que para o filme LB de PANi-ES/MMTO a intensidade de corrente foi da ordem de $30,0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$. Além do filme LB de nanocompósito manter as propriedades da PANi-ES, evidenciada pelos dois pares de pico redox. Estudos por voltametria cíclica para os filmes LB foram também realizados na presença dos íons metálicos de Cd^{2+} , os quais estão ilustrados nas Figuras 28(A), 28(B) e 28(C).

Figura 28: Voltamogramas cíclicos referentes à detecção de íons de Cd^{2+} para os filmes LB de PANi-ES (A), argila MMTO (B) e PANi-ES/MMTO (C). Sensores compostos de 30 monocamadas depositadas em substratos de ITO, utilizando-se velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, adições de 10 alíquotas de $10,0$ à $100,0 \mu\text{L}$.



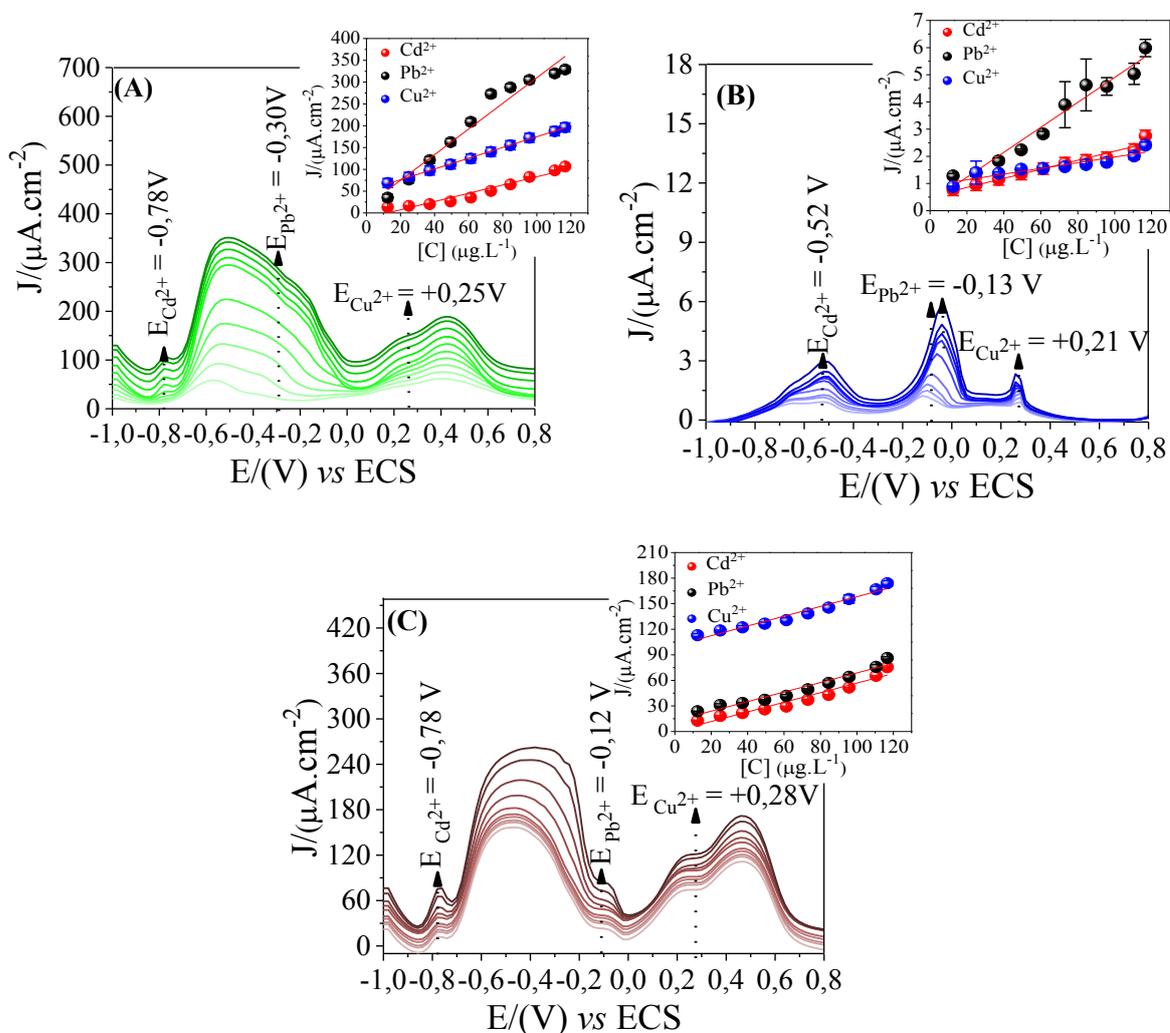
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para ambas arquiteturas dos sensores, a identificação do íon de Cd^{2+} nos voltamogramas ilustrados nas Figura 28(A), Figura 28(B) e Figura 28(C), é observado em $E_{\text{red}} = -0,58 \text{ V}$. Observa-se que à medida que adiciona-se o analito, a intensidade de corrente dos voltamogramas aumenta. O pico de redução do Cd^{2+} aparece mais acentuado à medida que aumenta a concentração de analito, porém, para os filmes LB de PANi-ES e argila MMTO há apenas um leve “ombro” que indica a identificação do íon metálico. Por outro lado, para o filme de nanocompósito de PANi-ES/MMTO o pico característico do íon de Cd^{2+} aparece mais evidente, comparado aos filmes LB compostos dos materiais individuais.

Ao contrário do que foi observado para os íons de Cu^{2+} e Pb^{2+} , o Cd^{2+} não afeta os dois pares de pico redox da PANi-ES. Observa-se que há apenas pequenos deslocamentos nos picos de oxidação da PANi-ES, e uma diminuição na intensidade para os pares redox ilustrado na Figura 28(A). Novamente, observa-se a importância da interação polímero-argila para o filme de nanocompósito na presença do íon de Cd^{2+} , ilustrado na Figura 28(C). Nota-se que não há alteração nos pares de picos redox da PANi-ES, além de visualizar melhor a identificação íon metálico.

De maneira geral, estudos por voltametria cíclica permitiram verificar a estabilidade dos pares redox da PANi-ES na presença dos diferentes íons metálicos, aplicando-se potenciais baixos durante o processo de oxidação/redução dos analitos. Em particular, observou-se que as arquiteturas dos sensores compostas de PANi-ES/MMTO tendem a obter picos de oxidação e/ou redução mais evidentes quando os materiais foram combinados, além da intensificação da corrente durante o processo eletroquímico. Assim, espera-se que comportamentos similares sejam identificados para as análises eletroquímicas por voltametria de onda quadrada de redissolução anódica, para detecção simultânea dos cátions metálicos. De forma que, baixos limites de detecção (LD) possam ser encontrados. Ressalta-se que as análises foram feitas em triplicatas utilizando uma solução estoque com a mistura de todos os metais, com concentração de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. A cada medida uma alíquota de $10,0 \mu\text{L}$ foi adicionada, mantida sob agitação, aplicando-se um potencial de adsorção de $-1,0 \text{ V}$, por um período de 300 s . Os voltamogramas para detecção simultânea dos íons metálicos estão ilustrados nas Figuras 29(A), 29(B) e 29(C).

Figura 29: Voltamogramas de onda quadrada por redissolução anódica para detecção simultânea dos íons de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} para os filmes LB de PANi-ES (A), argila MMTO (B) e nanocompósito de PANi-ES/MMTO (C). Sensores compostos de 30 monocamadas depositadas em substratos de ITO, aplicando-se potencial de adsorção de $-1,0$ V, amplitude de 50 mV e frequência de 15 Hz. As Figuras inseridas correspondem as curvas analíticas de intensidade de corrente em função da concentração para os diferentes íons metálicos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 29(A) identifica-se o pico oxidação do íon de Cd^{2+} em aproximadamente $E_{\text{oxi}} = -0,78$ V. A identificação dos picos de oxidação dos íons metálicos de Pb^{2+} e Cu^{2+} , é dificultada devido a presença dos picos de oxidação da PANi-ES em aproximadamente $E_{\text{oxi}} = -0,5$ V e $E_{\text{oxi}} = +0,45$ V. Isso ocorre devido a aplicação de potenciais baixos para detecção dos íons metálicos, que tende a formar compostos quelatos facilmente com a PANi-ES. Embora haja dificuldades na identificação dos íons de Pb^{2+} e Cu^{2+} , observa-se o alargamento nos picos

da PANi-ES na faixa de $E_{\text{oxi}} = -0,30 \text{ V}$ e $E_{\text{oxi}} = +0,25 \text{ V}$, que caracteriza a sobreposição dos picos de oxidação dos íons metálicos.

Ao contrário dos filmes LB PANi-ES, os filmes de argila MMTO não apresentam picos redox característicos nos processos eletroquímicos. Portanto, é possível distinguir claramente os picos de oxidação para cada íon metálico na Figura 29(B), que aparecem na faixa de $E_{\text{oxi}} = -0,52 \text{ V}$ para o Cd^{2+} , $E_{\text{oxi}} = -0,13 \text{ V}$ para o Pb^{2+} e $E_{\text{oxi}} = +0,21 \text{ V}$ para o Cu^{2+} . As vantagens dos sensores compostos de filmes LB de MMTO em relação aos filmes de PANi-ES, é que não há formação de quelatos que dificultam a identificação dos íons metálicos. Além da diminuição da intensidade de corrente, característica do processo de troca catiônica das argilas que viabilizam uma maior adsorção de metais na superfície do eletrodo. Porém, há uma desvantagem na reprodutibilidade desses filmes, o qual está intimamente relacionado com a maior agregação da argila em determinadas regiões da superfície do eletrodo. A adsorção dos íons metálicos na superfície do eletrodo, pode ser visualizada através da curva analítica com o aumento da intensidade de corrente em função da concentração, inserido na Figura 29(B).

Na Figura 29(C) observa-se que a combinação dos materiais PANi-ES e argila MMTO para fabricação dos sensores, tendem ressaltar as propriedades eletrocatalíticas para identificação dos cátions metálicos. Nota-se a presença de três picos de oxidação característicos dos íons de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} na região de $E_{\text{oxi}} = -0,78 \text{ V}$, $E_{\text{oxi}} = -0,12 \text{ V}$ e $E_{\text{oxi}} = +0,25 \text{ V}$. Entretanto, observa-se ainda a sobreposição dos picos de oxidação dos íons de Pb^{2+} e Cu^{2+} com os picos característicos da PANi-ES, indicando a formação de quelatos. Através das curvas analíticas de intensidade de corrente em função da concentração inseridas nas Figura 27(A), Figura 27(B) e Figura 27(C), é possível obter os valores de sensibilidade (S) e limite de detecção (LD) dos sensores. Sabe-se que o limite de detecção corresponde à menor concentração em que um analito pode ser detectado, porém não é uma análise quantitativa. Os calculos são baseados na curva analítica da intensidade de corrente em função da concentração a partir da regra da IUPAC (LANÇAS, 2004), demonstrado através da Equação 4.

$$LD = 3S_d/\alpha$$

(Equação 4)

Sendo que, S_d corresponde ao desvio padrão de medidas nas mesmas condições experimentais e α corresponde à inclinação da reta (bx). Ressalta-se que os sensores foram caracterizados em triplicatas para posterior obtenção dos dados de sensibilidade e LD para os sensores, os quais estão demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4: Comparação dos valores de sensibilidade e limite de detecção para adsorção dos metais na superfície dos eletrodos modificados de PANi-ES, argila MMTO e nanocompósito de PANi-ES/MMTO.

Analito (Metais pesados)	Eletrodo Modificado	Potencial (V)	Sensibilidade (A.µg.L⁻¹)	LD (µg.L⁻¹)
Cd ²⁺			0,9470E ⁻⁶ ± 0,0775E ⁻⁶	0,2455
Pb ²⁺	<i>Filme LB PANi-ES</i>	-1,0	2,9392E ⁻⁶ ± 0,2183E ⁻⁶	0,2228
Cu ²⁺			1,2326E ⁻⁶ ± 0,0151E ⁻⁶	0,0367
Cd ²⁺			16,6708E ⁻⁶ ± 1,1854E ⁻⁶	0,2133
Pb ²⁺	<i>Filme LB MMTO</i>	-1,0	10,4739E ⁻⁶ ± 1,4789E ⁻⁶	0,4236
Cu ²⁺			45,8811E ⁻⁶ ± 3,1060E ⁻⁶	0,2031
Cd ²⁺			0,5632E ⁻⁶ ± 0,0494E ⁻⁶	0,2631
Pb ²⁺	<i>Filme LB PANi-ES/MMTO</i>	-1,0	0,56073E ⁻⁶ ± 0,0434E ⁻⁶	0,2324
Cu ²⁺			0,5716E ⁻⁶ ± 0,0402E ⁻⁶	0,2113

Verifica-se na Tabela 4 que os sensores compostos de filmes LB de PANi-ES apresentam melhores valores de sensibilidade e LD quando comparado aos filmes de nanocompósitos. A vantagem dos sensores de nanocompósitos em relação aos sensores de PANi-ES, está associada a melhor seletividade e separação dos picos de oxidação característico dos íons metálicos. Em particular, os filmes LB de nanocompósitos são mais vantajosos por apresentarem os picos de oxidação dos íons de Pb²⁺ e Cu²⁺ mais evidentes, evitando a complexação dos metais na superfície do eletrodo e a sobreposição com os picos característicos da PANi-ES em $E_{\text{oxi}} = -0,5$ V e $E_{\text{oxi}} = +0,45$ V.

3.5. Conclusão

A técnica LB permitiu a transferência efetiva das monocamadas formadas na interface ar/água-ácida de PANi-ES, argila MMTO, além da fabricação de nanocompósito de PANi-ES/MMTO. As técnicas de caracterizações permitiram verificar a adequação da técnica LB para obtenção de filmes ultrafinos, bem como, uma melhor compreensão das interações entre os materiais. Mais especificamente, a transferência e adsorção efetiva das monocamadas, podem ser observadas através dos espectros UV-vís, os quais permitiram identificar as bandas características dos materiais empregados. O aumento de absorbância em função do número de monocamadas indicam os regimes de adsorção característicos de cada arquitetura estabelecida. Para uma adsorção linear das monocamadas, diz-se que uma mesma quantidade de material é aderida na superfície do substrato. Por outro, lado uma adsorção exponencial, significa que uma maior quantidade de material está sendo aderida. A vantagem de uma adsorção linear em relação à uma adsorção exponencial, é que não ocorre a interpenetração dos materiais em regiões que o material não adere à superfície do substrato. No entanto, destaca-se que a adsorção das monocamadas também depende da interação dos materiais com a superfície do substrato, que poderá variar o regime de adsorção das monocamadas. Além disso, verificou-se que as interações polímero-argila, afetam principalmente as propriedades da PANi-ES.

Observou-se nos espectros UV-vís do filme LB de nanocompósito uma diminuição na intensidade de absorbância da banda polarônica da PANi-ES. Em concordância com este comportamento, o mesmo foi observado para o espectro de FTIR do nanocompósito. A princípio acredita-se que houve uma diminuição nas propriedades condutoras da PANi-ES, as análises de espectroscopia Raman foram fundamentais na interpretação dos resultados. Observou-se através do deslocamento significativo da banda em 1650 cm^{-1} , o desaparecimento da banda em 615 cm^{-1} e a intensificação do sinal da banda em 580 cm^{-1} , que as interações polímero-argila alteram os modos vibracionais dos grupamentos químicos da PANi-ES. Mais especificamente, ocorre uma distorção na cadeia polimérica fazendo com que haja alterações nesses modos vibracionais. Outras técnicas de caracterizações como AFM e XRD, revelaram que a estabilidade do filme de nanocompósito é induzida pela presença das argilas MMTO na matriz polimérica, que favorecem na obtenção de filmes mais regulares e homogêneos comparado aos filmes dos materiais isolados. Corroborando as análises de AFM e XRD, sugere-se que a arquitetura do filme LB de PANi-ES/MMTO é baseada na formação

de um nanocompósito intercalado e desordenado. Observado através do alargamento do pico em XRD e a interação entre os materiais por AFM, resultando em filmes menos rugosos.

As vantagens em obter nanocompósitos com as lamelas de argilas dispersas na matriz polimérica, além de melhorar a homogeneidade e rugosidade do filme, como observado nas micrografias de AFM. Estas melhoraram a adsorção dos íons metálicos na superfície do substrato quando atuando como unidades sensoriais. Os resultados de VC e SWASV, revelaram que a interação polímero-argila favorece principalmente na separação dos picos característicos dos íons metálicos de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Além disso, verificou-se que o filme de nanocompósito mantém os dois pares redox da PANi-ES na presença dos íons metálicos. Enquanto que, para o filme LB composto apenas de PANi-ES houve alteração desses pares redox do polímero na presença dos íons metálicos de Pb^{2+} e Cu^{2+} . De maneira geral, os resultados eletroquímicos para os filmes LB atuando como unidades sensoriais apresentaram baixos LD e bons valores de sensibilidade foram atingidos, comparado à trabalhos na literatura. Mais especificamente, obteve-se valores de LD na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ para as diferentes arquiteturas avaliadas. Destacando-se o filme de nanocompósito por apresentar melhor separação dos picos de oxidação dos íons metálicos e maior intensidade de corrente. Para o filme de nanocompósito obteve-se o menor LD, cujo valor calculado foi de $0,2631 \mu\text{g.L}^{-1}$, $0,2324 \mu\text{g.L}^{-1}$, $0,2113 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente.

CAPÍTULO 4 – Filmes de Langmuir e LB de PANi, Argila

MMTO e Nanopartículas de Ouro

CAPÍTULO 4 – Filmes de Langmuir e LB de PANi, argila MMT0 e Nanopartículas de Ouro

O Capítulo 4 consiste na segunda etapa do trabalho, no qual contém uma introdução com base na literatura para obtenção de filmes LB compostos de argila, polímero e nanopartículas de ouro. No decorrer do texto serão apresentados os objetivos específicos desta etapa e, sequencialmente a metodologia, resultados e discussões obtidos e a conclusão referente a esta etapa.

5.1. Introdução: Revisão da Literatura

A fabricação de nanocompósitos através da técnica LB, destaca-se principalmente por permitir um maior controle na obtenção de filmes com estruturas altamente organizadas, cujo controle depende da velocidade de imersão e emersão do substrato, bem como, da pressão de superfície constante pré-estabelecida. Esses parâmetros são fundamentais para obtenção de filmes com baixas espessuras, menor rugosidade e maior homogeneidade. A combinação entre diferentes materiais para fabricação de filmes LB, podem favorecer e ressaltar as propriedades intrínsecas de cada material, como observado anteriormente no Capítulo 3 desta tese. Verificou-se que a fabricação de nanocompósito de polímero-argila, permitiu a obtenção de filmes menos rugosos e mais homogêneos, quando comparado aos filmes LB dos materiais isolados. A aplicação destes como unidades sensoriais, apresentaram maiores vantagens em relação a identificação dos íons metálicos analisados. Além de verificar que as argilas induzem uma melhor estabilidade para a PANi-ES nos filmes de nanocompósitos, na presença dos íons metálicos. No entanto, a fim de melhorar a atividade catalítica dos sensores para detecção dos íons metálicos, avaliou-se as propriedades destes com a inserção de nanopartículas de ouro.

Trabalhos na literatura revelam que as interações entre a PANi-ES e nanopartículas de ouro, podem aumentar a atividade catalítica de sensores eletroquímicos. Induzida tanto pelas interações entre os materiais, aumentando a condutividade da PANi-ES, quanto pelo aumento da condutividade dos eletrodos modificados pelas propriedades da nanopartícula de ouro (BERZINA et al., 2011; LANGE et al., 2009; TANAMI; GUTKIN; MANDLER, 2010; ZOU et al., 2013, 2006b). Para exemplificar, *Zou et al.* (ZOU et al., 2013) fabricaram filmes LB de PANi-ES e AuNPs depositados em substrates de carbono vítreo para aplicação de sensores

eletroquímicos na detecção de ácido úrico e epenefirina. Os sensores apresentaram alta sensibilidade e boa reprodutibilidade para detecção do analito, com picos de oxidação distintos e bem separados. As monocamadas de Langmuir foram obtidas através da mistura das AuNPs.MES na subfase aquosa, cuja interações com a PANi-ES ocorreram via atração eletrostática. Os autores verificaram uma boa uniformidade para o filme através de análises morfológicas, bem como uma boa reprodutibilidade para transferência das monocamadas. A adsorção das monocamadas foi investigada através de voltametria cíclica, com o aumento na intensidade de corrente em função do maior número de monocamadas aderidas na superfície do eletrodo. *Gupta et al.* (GUPTA et al., 2010) estudaram monocamadas de nanopartículas de ouro pré-formadas em monocamadas lipídicas. Os autores verificaram que o grau de ordenação das monocamadas de ouro interagindo com as monocamadas lipídicas, pode ser controlado através da utilização de diferentes solventes.

Portanto, espera-se que a inserção das nanopartículas de ouro nesta etapa do trabalho para formação de monocamadas de Langmuir de PANi-ES e argila MMTO, melhorem a atividade catalítica dos sensores na detecção dos íons metálicos. As investigações tanto da fabricação dos filme LB, quanto dos sensores eletroquímicos serão comparados aos resultados obtidos e discutidos no Capítulo 3.

5.2. Objetivos Específicos

- ✚ Síntese e caracterização das nanopartículas de ouro encapsulados com tiol 2-mercaptoetano de sódio.
- ✚ Caracterização das monocamadas de Langmuir compostos de AuNPs.MES, PANi-ES, argila MMTO e nanocompósitos de PANi-ES/AuNPs.MES/MMTO.
- ✚ Fabricação e caracterização espectroscópicas e microscópicas de Filmes LB de PANi-ES, argila MMTO e nanocompósitos de PANi-ES/MMTO.
- ✚ Estudo das interações e influência das AuNPs.MES sob as propriedades dos materiais PANi-ES e argila MMTO, atuando como unidades sensoriais.
- ✚ Análises eletroquímicas por voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada dos filmes LB para detecção de íons metálicos de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} .

5.3. Materiais e Métodos

Preparação da dispersão de PAni-ES para caracterização e fabricação dos filmes de Langmuir e LB

A solução de PAni-ES para fabricação dos filmes de Langmuir e LB foram preparadas conforme o método *Riul et al.* (RIUL JR. et al., 1996), descrito no Capítulo 3.

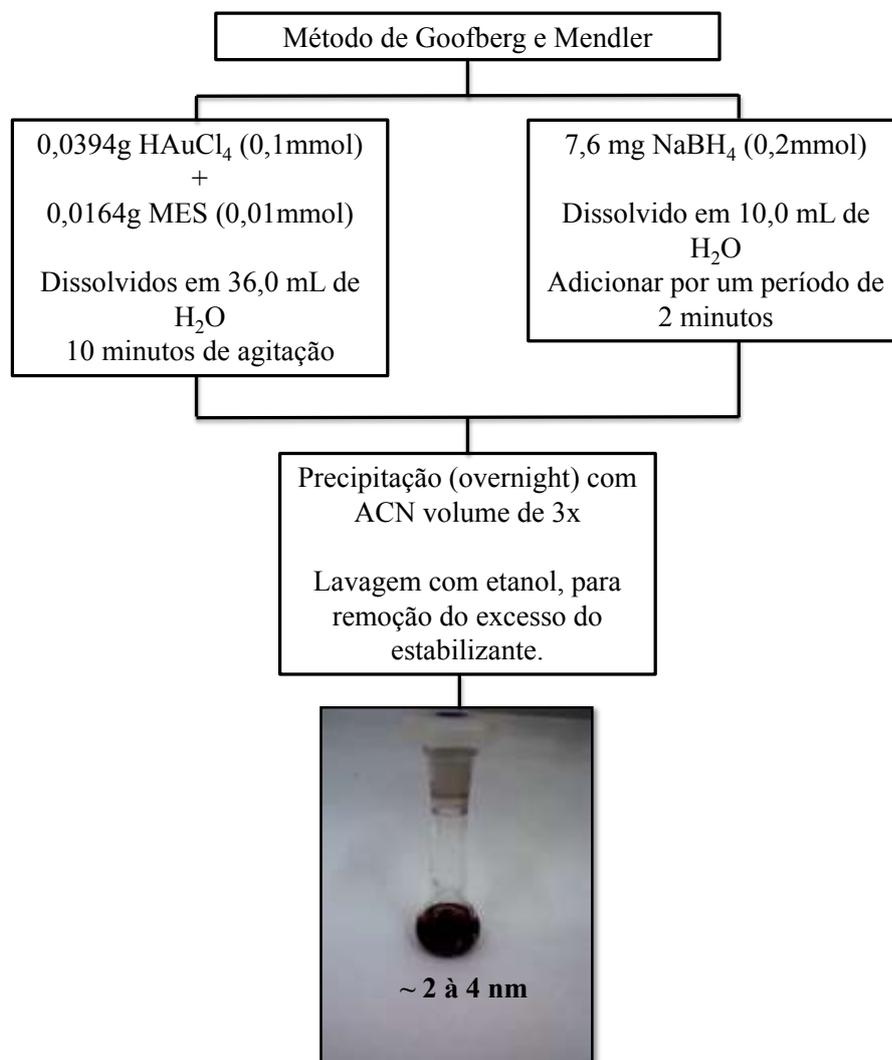
Preparação da dispersão de argila MMTO para caracterização e fabricação dos filmes de Langmuir e LB

A dispersão de MMTO foi preparada de acordo com *Kotov et al.* (KOTOV et al., 1994), o qual está descrita com maiores detalhes no Capítulo 3.

Síntese das Nanopartículas de Ouro (AuNPs) estabilizadas com 2-mercaptoetano sulfônico de sódio (MES)

As nanopartículas de ouro foram preparadas de acordo com o método descrito por Gofberg e Mendler (GOFBERG; MANDLER, 2009) como representado no fluxograma da Figura 30. Posteriormente, as nanopartículas foram suspensas em solução aquosa, através da diluição em água ultrapura com pH ajustado para 2,5 com uma concentração final de 0,1 mmol. Nota-se na imagem ilustrada no fluxograma que as nanopartículas apresentam uma coloração vinho intensa.

Figura 30: Fluxograma para síntese das nanopartículas de ouro, através do método descrito por Goofberg e Mendler.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Preparação da subfase aquosa para caracterização e fabricação dos filmes de Langmuir e LB de AuNPs, PANi-ES e MMT0

Detalhes mais específicos da preparação da subfase aquosa estão descritas no Capítulo 3. Ressalta-se que a subfase aquosa utilizada em pH de aproximadamente 2,5 mantém as propriedades condutoras da PANi-ES, adquiridas no processo de dopagem.

Especificações para caracterização e fabricação dos filmes de Langmuir e LB de AuNPs.MES, PANi-ES e MMTO

As monocamadas de Langmuir e os filmes LB de PANi-ES, MMTO e AuNPs.MES foram caracterizados utilizando uma velocidade de compressão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹, como sensor de pressão de Wilhelmy foi utilizado um papel com perímetro de 20,00 mm, acoplado à uma eletrobalança. Para transferência das monocamadas dos respectivos materiais, as barreiras foram mantidas a uma velocidade de compressão de 10,0 mm.min⁻¹ sob pressão constante entre 30,0 e 40,0 mN.m⁻¹ dependendo do material caracterizado, com uma velocidade de imersão do substrato entre 0,5 à 5,0 mm.s⁻¹ para obtenção de melhores valores de TRs.

Caracterizações dos filmes LB de PANi-ES, MMTO e AuNPs.MES

Monocamadas de AuNPs.MES, PANi-ES e MMTO foram obtidas em diferentes combinações entre os materiais e transferidas para superfícies sólidas. Os filmes LB foram submetidos a diferentes caracterizações, as quais estão descritas no Capítulo 2. Para isso, os filmes foram depositados em diferentes substratos, adequados para cada caracterização, mais especificamente, utilizou-se quartzo, silício e ITO.

5.4. Resultados e Discussões

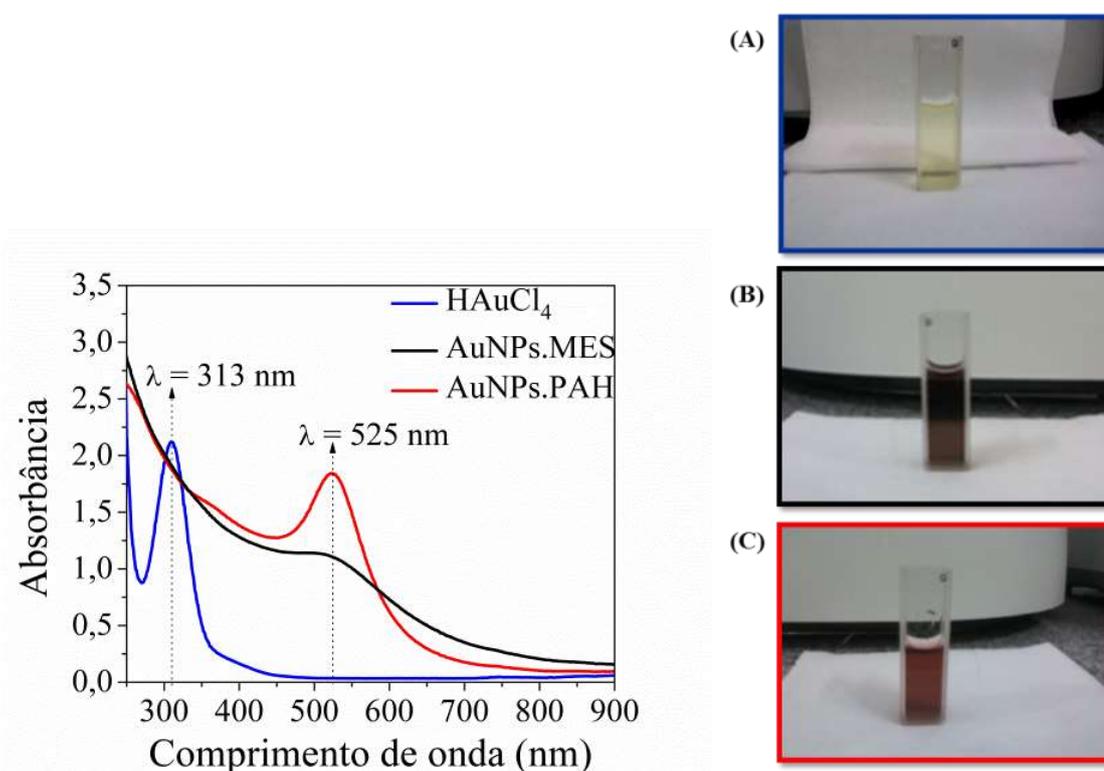
Caracterização das AuNPs por espectroscopia UV-vis e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Inicialmente as AuNPs foram caracterizadas através de espectroscopia UV-vis, no qual foi possível verificar a redução total do sal de ouro (HAuCl₄) através das bandas características do material. Outra técnica utilizada na caracterização das AuNPs.MES foi a microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *Transmission Electronic Microscopy*) (TEM) para verificar a eficiência da síntese comparado aos resultados apresentados na literatura.

Primeiramente, obteve-se o espectro da solução de sal de ouro dissolvido em água ultrapura com uma concentração de 0,1 mmol. A amostra foi caracterizada antes e após o

processo de redução. O encapsulamento das AuNPs pelo tiol foi comparado com outro método de síntese em que não ocorre encapsulamento, utilizando-se outro agente estabilizante por exemplo, a poli(alilamina hidroclorada) (PAH). Portanto, observa-se na Figura 31 os espectros UV-vís para as AuNPs e à direita as imagens referentes a etapa anterior e posterior a redução do sal ouro.

Figura 31: Espectros UV-vís para a solução de sal de ouro antes e após a redução, estabilizadas com diferentes agentes. As imagens à direita referem-se a solução de sal de ouro (A), a dispersão de AuNPs estabilizada com PAH (B) e a dispersão de AuNPs estabilizada com MES.



Fonte: Elaborado pelo autor.

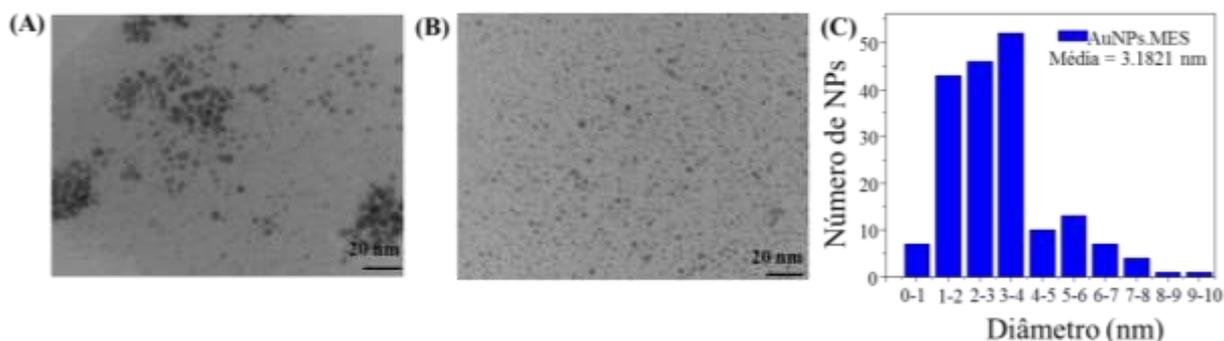
Observa-se na imagem (A) da Figura 31 que a solução de sal de ouro possui uma coloração amarela característica do sal, que corresponde ao espectro azul ilustrado na Figura 31. Verifica-se uma banda em um comprimento de onda de 313 nm, referente à solução de sal de ouro antes da adição do agente redutor. À medida que o agente redutor é adicionado e redução total do sal de ouro, a banda em 313 nm desaparece totalmente, dando origem a banda plasmônica das AuNPs na região entre 500 nm e 600 nm (CHIREA; PEREIRA;

SILVA, 2007; SARDAR et al., 2009; ZOU et al., 2006a), como observado nos espectros vermelho e preto da Figura 31.

A diferença entre esses espectros está associada ao agente estabilizante utilizado no processo, ou seja, para o espectro preto as AuNPs estão encapsuladas pelo agente estabilizante ácido 2-mercaptoetanosulfônico de sódio (MES) e o espectro em vermelhos as AuNPs estão estabilizadas com o PAH. Esse efeito ocorre porque o encapsulamento com o tiol inibe a exposição dos elétrons que dão origem aos plasmon de superfície. Ao contrário destas as AuNPs estabilizadas com PAH não são encapsuladas, apenas se mantêm suspensas pela densidade do polieletrólito, consequentemente os elétrons superficiais das nanopartículas ficam mais expostos (CHIREA; PEREIRA; SILVA, 2007; ZOU et al., 2006). Verifica-se que a alteração dos agentes estabilizantes modificam a coloração das AuNPs, observados através das imagens ilustradas em (B) e (C) da Figura 31. Ressalta-se que ambos os materiais, PAH e MES, têm a função de agentes estabilizantes para as AuNPs. Entretanto, as AuNPs estabilizadas com MES mantêm se por mais tempo suspensas, devido à interação do enxofre com as AuNPs. Portanto, optou-se em utilizar as AuNPs estabilizadas com MES, devido à sua melhor estabilização e devido aos grupamentos sulfônicos na extremidade do tiol que pode estabelecer interações eletrostáticas com a PANi-ES. Além disso, esse método é interessante porque pode ser utilizado tanto na fabricação de filmes LB quanto LbL, que foram posteriormente obtidos e discutidos no Capítulo 5.

O tamanho médio das nanopartículas de ouro foi obtido através das imagens de TEM, nas Figuras 32(A) e 32(B). Para isso, gotejou-se 20,0 μL da dispersão AuNPs.MES sobre uma grade de cobre/carbono. A amostra foi seca e mantida por 24 horas em uma dessecadora com vácuo antes da análise. A Figura 32(C) ilustra o histograma para o diâmetro médio das nanopartículas obtido em diferentes regiões.

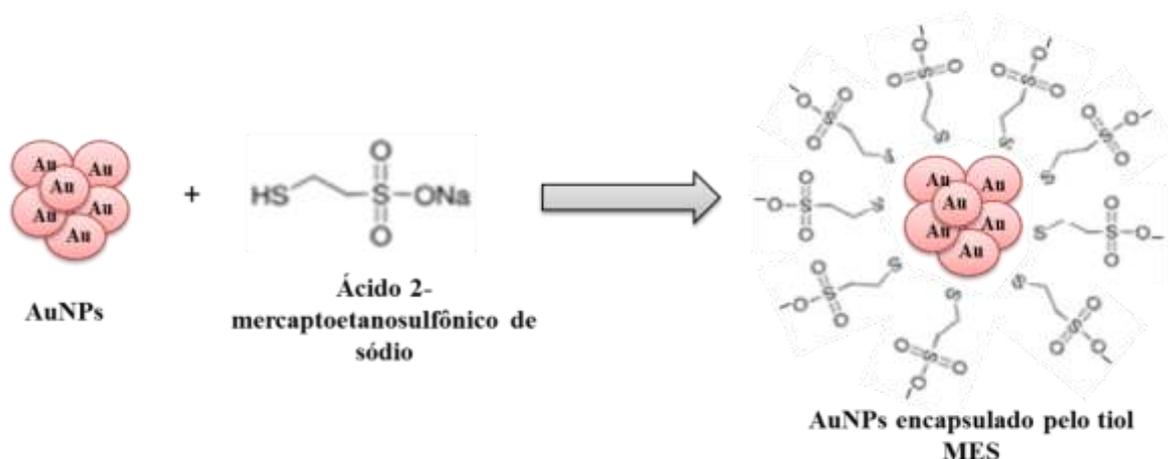
Figura 32: Micrografias eletrônica de transmissão em difentes regiões e dimensões para as AuNPs.MES. Em (A) e (B) imagem de 20 nm. Em (C) histograma do número de nanopartículas em função do diâmetro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 32(A) a micrografia para as AuNPs.MES regiões com vários aglomerados, indicando a formação de “cluster” de AuNPs. Esses aglomerados ocorrem devido tensão superficial da gota, que quando seca tende a ir para a região central da superfície. Por outro lado, nas extremidades da superfície encontram-se regiões mais finas da amostra, com uma distribuição mais homogênea e menos aglomerados de AuNPs.MES na superfície, como ilustrado na micrografia da Figura 32(B). O histograma ilustrado na Figura 32(C) foi obtido através de diferentes regiões das micrografias ilustradas nas Figuras 32(A) e 32(B), compondo o número de nanopartículas em função do tamanho em nanômetros. Calculou-se um diâmetro médio em torno de 3,2 nm, sendo que, a maior parte das AuNPs.MES apresenta variações entre 1,0 à 4,0 nm de diâmetro. Em comparação aos resultados descritos na literatura, a síntese foi obtida com sucesso e condizente com resultados encontrados (CHIREA; PEREIRA; SILVA, 2007; GOFBERG; MANDLER, 2009; ZOU et al., 2006). Uma representação do encapsulamento das nanopartículas pelo tiol está ilustrada na Figura 33, o qual verifica-se que várias nanopartículas estão aglomeradas. Entretanto, partículas ainda pequenas são obtidas devido ao encapsulamento pelo tiol, o qual também proporciona a dispersão coloidal em água e a repulsão entre estas minimizando a aglomeração.

Figura 33: Representação esquemática dos *cluster* de AuNPs encapsulados por tiol 2-mercaptoetanosulfônico de sódio (MES).

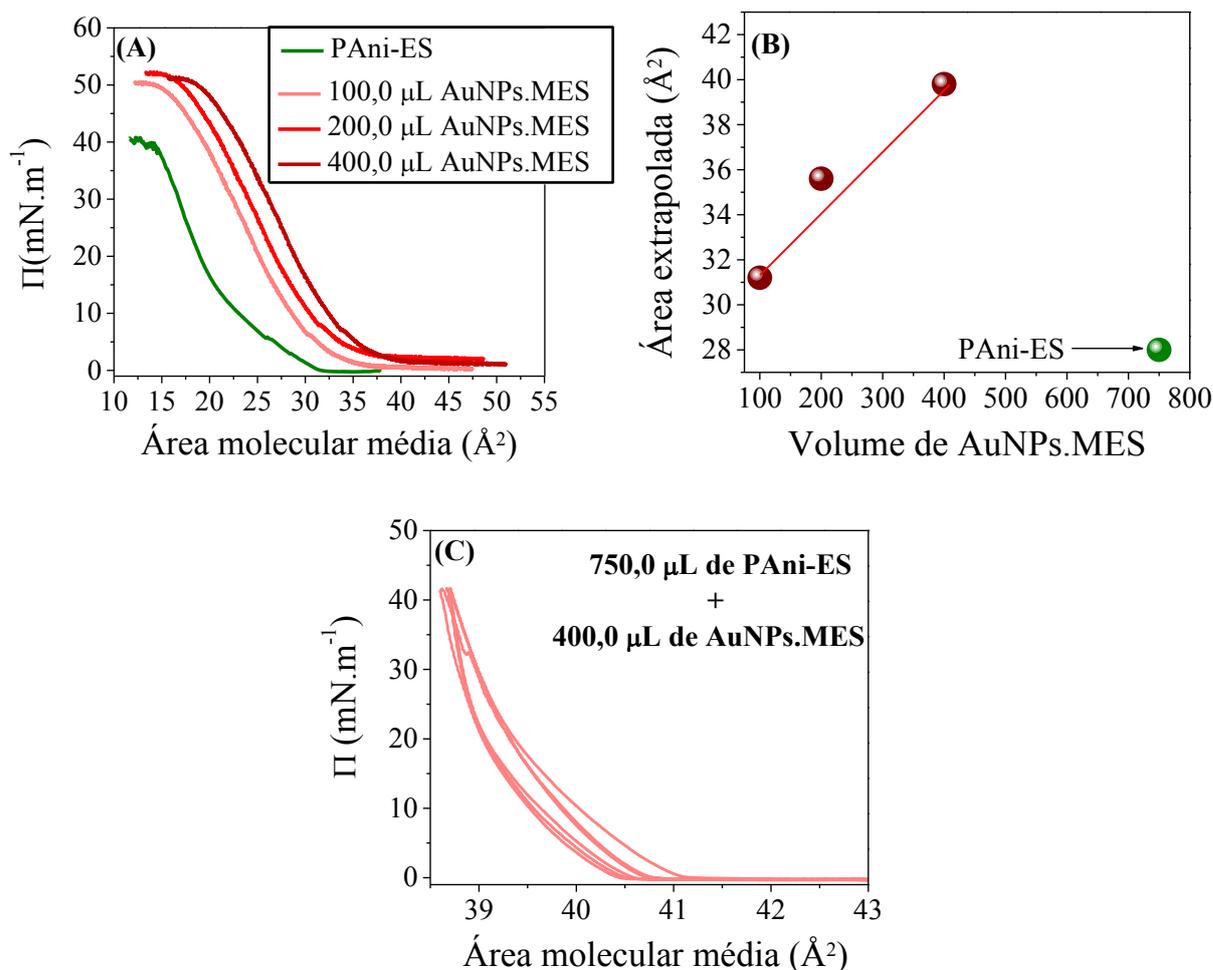


Fonte: Elaborado pelo autor.

Caracterização das monocamadas de Langmuir

Obteve-se as monocamadas de Langmuir de PANi-ES e AuNPs.MES, espalhando-se uma alíquota de 750,0 μL da dispersão de PANi-ES sob a interface ar/água-ácida, após 15 minutos para evaporação do solvente espalhou-se uma alíquota de 100,0 μL da suspensão coloidal de AuNPs.MES. Os materiais foram comprimidos a uma velocidade de 10,0 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, para formação da monocamada e obtenção da isoterma de Langmuir. O mesmo procedimento foi repetido variando-se o volume de amostra da suspensão de AuNPs.MES em 200,0 e 400,0 μL . As isotermas de Langmuir para as diferentes variações das monocamadas mistas estão ilustradas na Figura 34(A), através da extrapolação da área molecular média ocupada pelas moléculas em função do volume de amostra, é possível observar as interações entre os materiais conforme ilustrado na Figura 34(B). A estabilização da monocamada de PANi-ES/AuNPs.MES foi obtida através das curvas de histereses ilustradas na Figura 34(C).

Figura 34: (A) Isotermas de pressão de superfície em função da área molecular média, para as monocamadas de PANi-ES pura, e monocamadas mistas de PANi-ES e AuNPs.MES, em subfase aquosa de HCl 0,1 mol.L⁻¹, com velocidade de compressão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹. (B) Relação da área molecular média extrapolada em função do volume de amostra de AuNPs.MES e PANi-ES. (C) Curvas de histereses para a monocamada mista, utilizando 750,0 μ L de PANi-ES e 400,0 μ L da suspensão coloidal de AuNPs.MES, sob pressão constante de 40,0 mN.m⁻¹, velocidade de compressão e expansão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹.



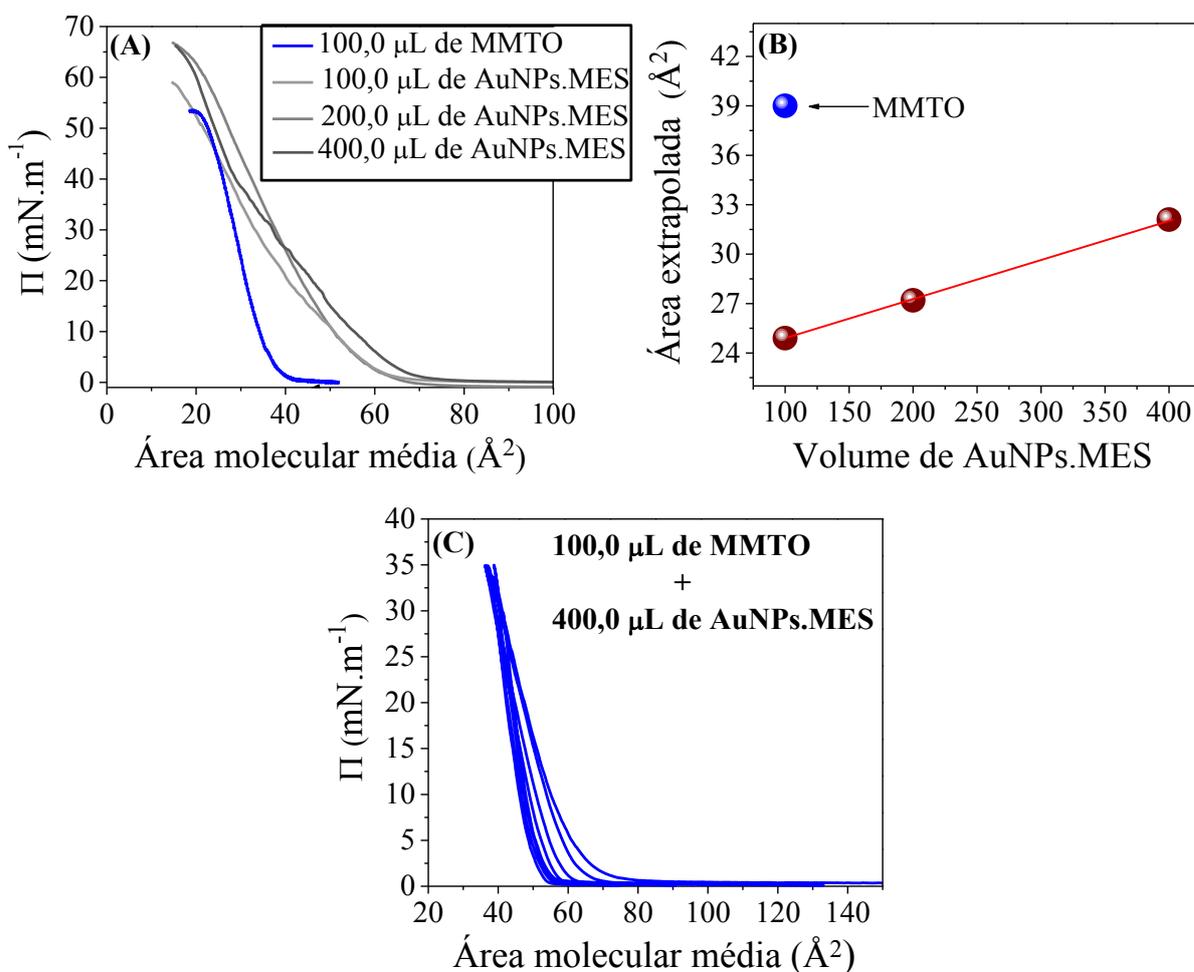
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se as isotermas de Langmuir para as monocamadas mistas de PANi-ES e AuNPs.MES na Figura 34(A), um deslocamento na área molecular média dos filmes mistos em relação à isoterma para PANi-ES pura. A interação entre a PANi-ES e AuNPs.MES pode ser melhor interpretada através da relação, extrapolação da área molecular média ocupada pelos materiais em função do volume de amostra, ilustrado na Figura 34(B). Observa-se a interação entre a PANi-ES e as AuNPs.MES, são favorecidas com o aumento do volume de amostra. Esta interação é estabelecida pela atração eletrostática dos grupos sulfônicos do tiol

(SO₃⁻), e as cargas residentes na cadeia polimérica da PANi-ES. As estabilizações das monocamadas mistas de PANi-ES/AuNPs.MES, foram obtidas aplicando-se uma pressão constante de 40,0 mN.m⁻¹ (valor extrapolado do eixo *x* ao eixo *y*, Π vs *A*), com velocidade de compressão e expansão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹. Observa-se na Figura 34(C) que houve pequenos deslocamentos na área molecular média, indicando uma monocamada estável e com baixa agregação de material e/ou perda de material para subfase aquosa. Para uma melhor resposta dos sensores, optou-se em utilizar a proporção de 750,0 µL de PANi-ES e 400,0 µL da suspensão de AuNPs.MES, a fim de ressaltar as propriedades eletrocatalíticas dos filmes.

O mesmo procedimento anterior foi efetuado para caracterização das monocamadas de Langmuir de argila MMTO e AuNPs.MES. Para isso, espalhou-se um volume de 100,0 µL da suspensão de argila sob a interface ar/água-ácida, após 40 minutos para evaporação do solvente, adicionou-se 100,0 µL da suspensão de AuNPs.MES. Os materiais foram comprimidos à uma velocidade de 10,0 mm.min⁻¹, o procedimento foi repetido para as variações de volume de 200,0 e 400,0 µL da suspensão de AuNPs.MES. As isotermas de Langmuir para as diferentes variações estão ilustradas na Figura 35(A). A relação área molecular média extrapolada em função do volume para as diferentes variações estão ilustradas na Figura 35(B). Por fim, a estabilização das monocamadas mistas de argila MMTO e AuNPs.MES, pode ser visualizada através das curvas de histereses ilustradas na Figura 35(C).

Figura 35: (A) Isotermas de pressão de superfície em função da área molecular média para a monocamada de MMTO pura, e para as monocamadas mistas de MMTO e AuNPs.MES, em subfase aquosa de HCl 0,1 mol.L⁻¹ velocidade de compressão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹. (B) Relação área molecular média em função do volume de amostra de MMTO e AuNPs.MES. (C) Curvas de histereses para a monocamada mista, utilizando 100,0 μL de MMTO e 400,0 μL da suspensão coloidal de AuNPs.MES, sob pressão constante de 35,0 mN.m⁻¹, velocidade de compressão e expansão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹.



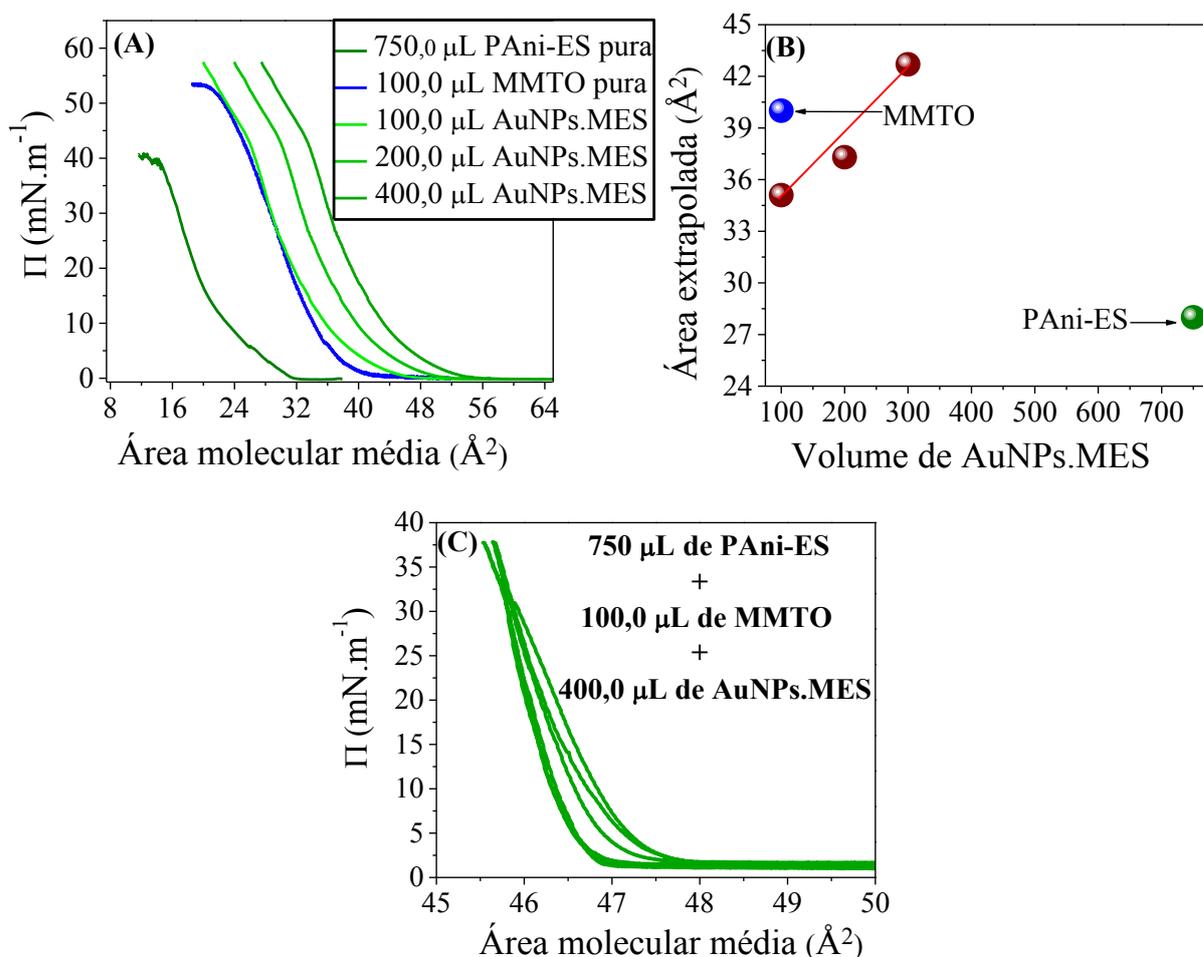
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nas isotermas de Langmuir na Figura 35(A) para os filmes mistos de argila MMTO/AuNPs.MES, o deslocamento na área molecular média com a inserção das AuNPs.MES. No entanto, verifica-se que as interações entre os materiais argila-AuNPs.MES é menor em relação a interação polímero-AuNPs.MES, através da Figura 35(B) é possível compreender melhor essas observações. Extrapolando a área molecular média para cada isoterma de Langmuir, verifica-se que a área ocupada pelas moléculas é menor em relação à monocamada de argila MMTO pura. Embora essas variações de área molecular sejam

relativamente baixas, acredita-se que há interação entre os materiais, técnicas de caracterizações complementares auxiliam na interpretação desses resultados. A estabilidade dessas monocamadas observada através das curvas de histereses ilustradas na Figura 35(C) à uma pressão constante $35,0 \text{ mN.m}^{-1}$, indicam monocamadas estáveis com pequenos deslocamento de área molecular média. Para fabricação dos filmes LB mistos, utilizou-se a proporção de $100,0 \text{ }\mu\text{L}$ de MMTO para $400,0 \text{ }\mu\text{L}$ da suspensão de AuNPs.MES, para posteriores caracterizações e aplicação como unidades sensoriais.

Por fim, obteve-se monocamadas mistas compostas pelos três materiais de interesse, espalhando-se $100,0 \text{ }\mu\text{L}$ da suspensão de argila MMTO após 40 minutos para evaporação do solvente, adicionou-se $750,0 \text{ }\mu\text{L}$ da dispersão de PANi-ES. Após 15 minutos para evaporação do solvente do polímero, espalhou-se $100,0 \text{ }\mu\text{L}$ da suspensão coloidal de AuNPs.MES. Os materiais foram comprimidos à uma velocidade de $10,0 \text{ mm.min}^{-1}$, sobre interface ar/água-ácida para obtenção da isoterma de Langmuir. O mesmo procedimento foi repetido para as variações de $200,0$ e $400,0 \text{ }\mu\text{L}$ de AuNPs.MES. As interações entre os materiais podem ser compreendidas através das isotermas de Langmuir ilustradas na Figura 36(A), bem como, através da relação da área molecular média em função do volume, ilustrada na Figura 36(B). A estabilização da monocamada foi obtida através das curvas de histereses, ilustrada na Figura 36(C).

Figura 36: (A) Isotermas de pressão de superfície em função da área molecular média para as monocamadas puras de argila MMTO e PANi-ES, com variação do volume de AuNPs.MES, velocidade de compressão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹. (B) Relação da área molecular média em função do volume para as monocamadas mistas de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES. (C) Curvas de histereses para a monocamada de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES, sob pressão constante de 39,0 mN.m⁻¹, velocidade de compressão e expansão das barreiras de 10,0 mm.min⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor.

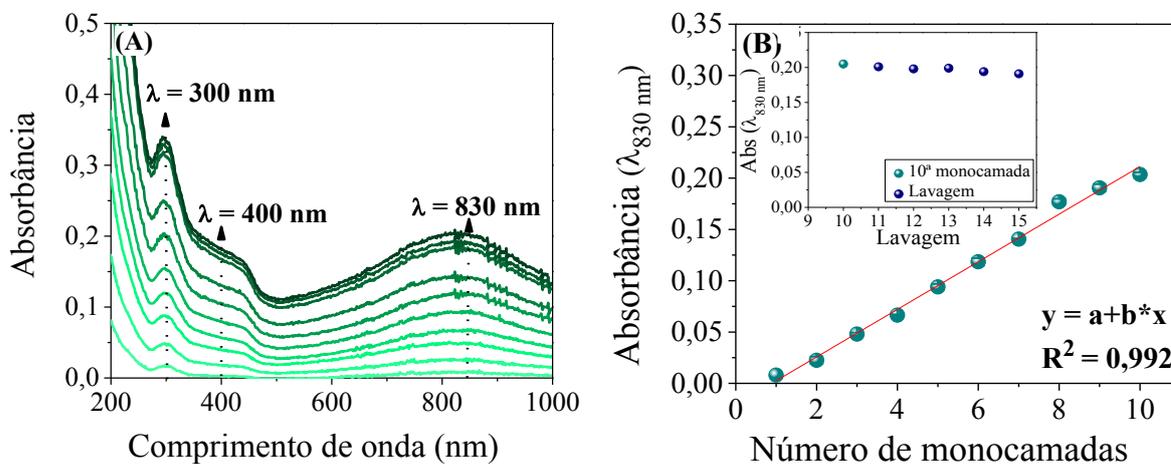
Para as isotermas de Langmuir das monocamadas de nanocompósito MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES ilustradas na Figura 36(A), observa-se que há interações entre os materiais com deslocamentos significativos na área molecular média. Através da Figura 36(B) é possível compreender melhor as interações polímero, argila e AuNPs.MES, a partir da área molecular média extrapolada em função do volume. Observa-se que as interações polímero-argila são maiores do que as interações observadas anteriormente para as monocamadas de argila-AuNPs.MES (Figura 34(B)). Entretanto, observa-se que as interações argila-polímero-

AuNPs.MES são maiores do que as interações entre polímero-AuNPs.MES (Figura 35(B)). Portanto, pode se dizer que as interações polímero-argila prevalecem ainda mais fortes do que as interações com as AuNPs.MES, porém, destaca-se que as AuNPs.MES influenciam em ambas combinações entre os materiais, essas observações são melhores compreendidas através das caracterizações espectroscópicas por UV-vis, FTIR e Raman. Quanto a estabilidade das monocamadas de MMT0/AuNPs.MES/PAni-ES observou-se na Figura 36(C), que não há grandes deslocamentos na área molecular média, indicando a perda de material para o interior da subfase e/ou agregação significativa destas. De maneira geral, ambas arquiteturas são estáveis na interface ar/água-ácida. As caracterizações através das isotermas de Langmuir para as diferentes arquiteturas, verificou-se a influência das AuNPs.MES nas interações estabelecidas entre os materiais.

Caracterização por espectroscopia UV-vis

As monocamadas de Langmuir de PANi-ES, argila MMT0 e AuNPs.MES, foram monitoradas através de espectroscopia na região do UV-vis. Inicialmente, para obtenção do filme de PANi-ES/AuNPs.MES espalhou-se 750,0 μL da suspensão do polímero na interface ar/água-ácida. Após 15 minutos para evaporação do solvente, adicionou-se 400,0 μL de AuNPs.MES, os materiais foram comprimidos à uma velocidade de 10,0 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, sob pressão constante de 40,0 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. A transferência das monocamadas de Langmuir de PANi-ES/AuNPs ocorrem durante a emersão do substrato, obtendo-se filmes do tipo Z, com valores de TRs calculados em média de 0,85. Os espectros UV-vis extraídos a cada monocamada estão ilustrados na Figura 37(A). A Figura 37(B) corresponde a absorbância em comprimento de onda de 830 nm em função do número de monocamadas adsorvidas na superfície do substrato. O gráfico inserido na Figura 37(B) refere-se ao processo de lavagem a 10^a monocamada.

Figura 37: (A) Espectros UV-vís para o filme LB de PANi-ES/AuNPs.MES, composto de 10 monocamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorbância em função do número de monocamadas para o filme LB de PANi-ES/AuNPs.MES, pontos extraídos em comprimento de onda de 830 nm. O gráfico inserido corresponde ao processo de lavagem após 10^a monocamada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

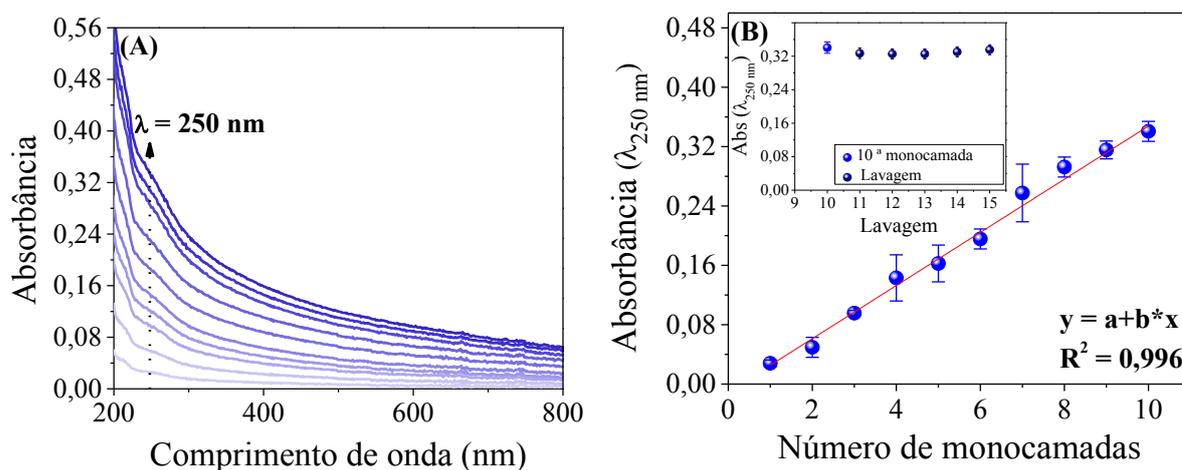
Observa-se na Figura 37(A) a presença de três bandas em comprimentos de onda de 300, 400 e 830 nm. A banda em 300 nm correspondem à transição do elétron do orbital ligante π para um orbital anti-ligante π^* , dos anéis benzênicos para os anéis quinóides. A banda em 400 nm corresponde à transição do elétron do orbital anti-ligante π^* , para a banda polarônica (LI et al., 2010). A banda em 830 nm é referente a deslocalização de elétrons na cadeia polimérica, causada pelo contra íon durante o processo de dopagem, caracterizando a banda polarônica da PANi-ES (LI et al., 2010; RIUL JR., 1995). Comparado aos filmes LB ausente de AuNPs.MES discutido no Capítulo 3 (Figura 19(A)), verifica-se o deslocamento da banda polarônica da PANi-ES de 750 para 830 nm. Isto ocorre porque os grupos sulfônicos (SO_3^-) presentes no tiol MES que encapsula as AuNPs, interagem com a PANi-ES. Os grupos sulfônicos atuam como um ácido orgânico fraco, favorecendo em um processo de dopagem secundária, conseqüentemente, aumentando a condutividade da PANi-ES.

Ao contrário dos filmes LB de PANi-ES ausentes de AuNPs.MES, observa-se na Figura 37(B) que as interações da PANi-ES com as nanopartículas induzem uma melhor regularidade na adsorção das monocamadas. A absorbância extraída em comprimento de onda de 830 nm em função do número de monocamadas caracteriza uma adsorção linear indicando que uma mesma quantidade de material foi aderida na superfície do substrato. Após a obtenção da 10^a monocamada, o filme foi submetido ao processo de lavagem, a fim de

verificar a aderência do mesmo na superfície do substrato. Nota-se no gráfico inserido na Figura 37(B) que não há perda significativa de material, cujo valor calculado foi em torno de 3%.

Posteriormente, caracterizou-se os filmes LB de argila MMTO/AuNPs.MES, espalhando-se 100,0 μL de argila MMTO sobre a interface ar/água-ácida, após 40 minutos para evaporação do solvente, adicionou-se 400,0 μL de AuNPs.MES. Os materiais foram comprimidos à uma velocidade 10,0 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantidos sob pressão constante de 35,0 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. A deposição das monocamadas ocorre durante a retirada do substrato, caracterizando filmes do tipo Z, valores de TRs foram calculados com média de 0,95. As Figuras 38(A) e 38(B) referem-se aos espectros UV-vís a cada monocamada de MMTO/AuNPs.MES, depositada em substrato de quartzo, e ao gráfico de absorvância em comprimento de onda de 250 nm em função do número de monocamadas. O gráfico inserido na Figura 38(B), corresponde ao processo de lavagem do filme.

Figura 38: (A) Espectros UV-vís para o filme LB de MMTO/AuNPs.MES, compostos de 10 monocamadas depositado em substrato de quartzo. (B) Absorvância em função do número de monocamadas para o filme LB de MMTO/AuNPs.MES, pontos extraídos em comprimento de onda de 250 nm. O gráfico inserido corresponde ao processo de lavagem após 10ª monocamada.



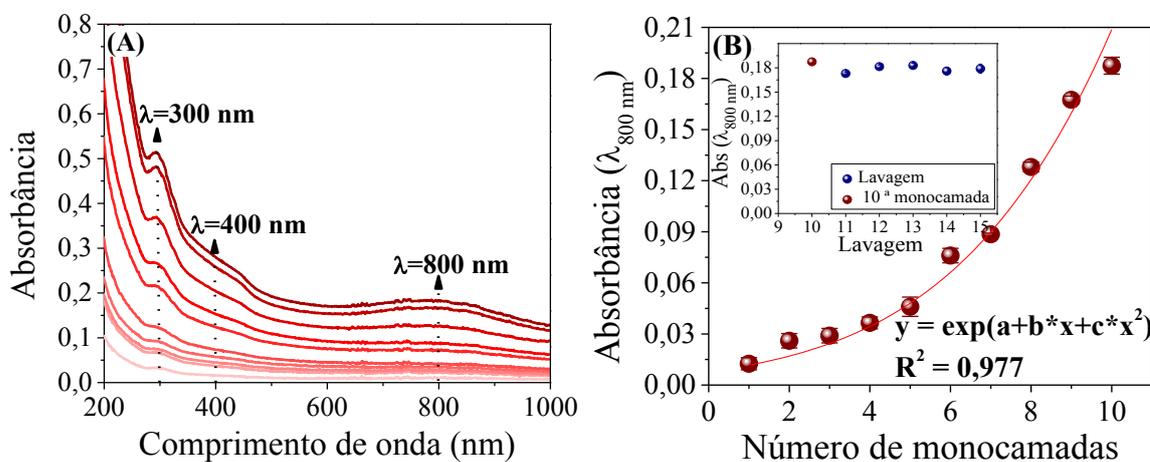
Fonte: Elaborado pelo autor.

As argilas montmorilonitas apresentam uma banda no espectro UV-vís na faixa de 245 nm referente à transição eletrônica dos grupos Fe-OH presente em sua estrutura cristalina

(KARICKHOFF; BAILEY, 1973). Observa-se na Figura 38(A) que os espectros UV-vís retirado a cada monocamada apresentam uma leve banda característica da argila em 250 nm. Embora não tenha identificado a banda característica das AuNPs.MES, observa-se que há interação entre os materiais pelo aumento na intensidade de absorbância comparado aos espectros dos filmes LB de MMTO ausentes de AuNPs.MES, demonstrados no Capítulo 3 (Figura 20). Através do gráfico de absorbância em função do número de monocamadas ilustrado na Figura 38(B), é possível verificar a adsorção efetiva das monocamadas, além do regime de adsorção destas. Observa-se o aumento linear na absorbância, indicando que a cada monocamada depositada uma mesma quantidade de material foi aderida na superfície do substrato. No que diz respeito a aderência do filme, através do processo de lavagem ilustrado na Figura 38(B), verifica-se que não há diminuição na absorbância, permanecendo em torno de 97% de material aderido na superfície do substrato.

Para obtenção do filme LB de nanocompósito de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES, espalhou-se 100,0 μL da argila MMTO na interface ar/água-ácida, após 40 minutos para evaporação do solvente adicionou-se 400,0 μL de AuNPs.MES. Em seguida, espalhou-se 750,0 μL da solução de PAni-ES e após 15 minutos da evaporação do solvente, os materiais foram comprimidos e mantidos sob pressão constante de 35,0 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Novamente, a transferência das monocamadas para a superfície sólida ocorre preferencialmente quando o substrato é retirado, caracterizando filmes do tipo Z. Os valores de TRs são melhorados comparado à transferência das monocamadas de PAni-ES/AuNPs.MES, cujo valores foram calculados em torno de 0,9. As Figuras 39(A) e 39(B) ilustram os espectros UV-vís obtidos a cada monocamada e o gráfico de absorbância em função do número de monocamadas, extraído em comprimento de onda de 800 nm. O gráfico inserido na Figura 39(B) corresponde ao processo de lavagem do filme.

Figura 39: (A) Espectros UV-vís para o filme LB de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES, compostos de 10 monocamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorbância em função do número de monocamadas para o filme LB de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES, pontos extraídos em comprimento de onda de 800 nm. O gráfico inserido corresponde ao processo de lavagem após 10^a monocamada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 39(A) os espectros UV-vis para o filme de nanocompósito MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES, com as bandas predominantes da PANi-ES nos comprimentos de onda de 300, 400 e 800 nm. Ao contrário do filme de nanocompósito ausente de AuNPs.MES discutido no Capítulo 3 (Figura 21(A)), verifica-se que a banda polarônica da PANi-ES aparece com maior evidência devido as interações com as AuNPs.MES. Além disso, observa-se um deslocamento na banda polarônica de 740 para 800 nm, na presença das AuNPs.MES. Embora este deslocamento seja observado, caracterizando um aumento na condutividade da PANi-ES, destaca-se que as interações polímero-argila prevalecem mais fortemente como já observado através das isothermas de Langmuir nas Figura 36(A) e Figura 36(B).

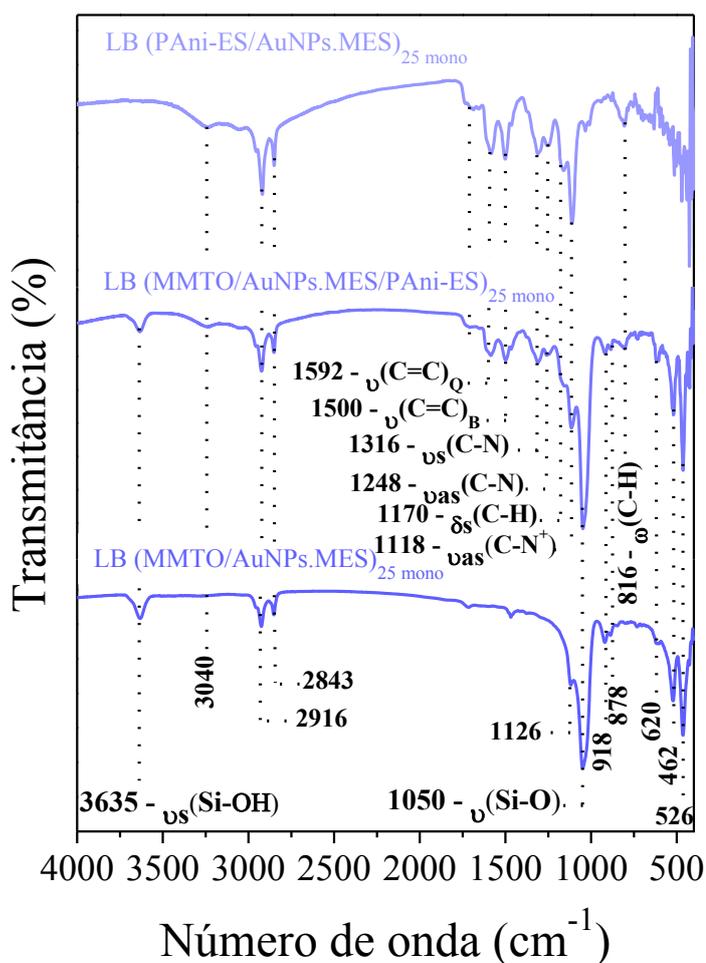
A adsorção das monocamadas de nanocompósito MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES ilustradas na Figura 39(B) é caracterizada por um aumento exponencial na absorbância, indicando que a cada monocamada uma maior quantidade de material foi aderida na superfície do substrato. A aderência dessas monocamadas no substrato é verificada através do gráfico inserido na Figura 39(B), não ocorrendo diminuição significativa na absorbância, calculou-se a permanência de aproximadamente 98% do material adsorvido na superfície. Conclui-se através dos espectros UV-vís que as AuNPs.MES influenciam principalmente nas propriedades condutoras da PANi-ES, a complementação dessas informações podem ser

melhores esclarecidas através das caracterizações por espectroscopias de FTIR e Raman, discutidas posteriormente.

Caracterização por espectroscopia de FTIR

Espectros de FTIR foram obtidos para os filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES, MMTO/AuNPs.MES e MMTO/AuNPs.MES/PANi-ES compostos de 25 monocamadas, depositadas em substratos de silício, os quais estão ilustrados na Figura 40.

Figura 40: Espectros de FTIR para as diferentes arquiteturas dos filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES, MMTO/AuNPs.MES, MMTO/AuNPs.MES/PANi-ES, depositado em substrato de silício.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se no primeiro espectro da Figura 40, as bandas características da PANi-ES em 1592, 1500, 1316, 1248, 1170, 1118 e 816 cm^{-1} . As bandas em 1592 e 1500 cm^{-1} correspondem ao estiramento das ligações C=C dos anéis quinóides e benzenóides. Enquanto que, as bandas em 1316 e 1248 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações C-N nos anéis quinóides e benzenóides (FERREIRA et al., 2002, 2003a; THOMAS; DWARAKANATH; VARMA, 2009). A banda em 1170 cm^{-1} é atribuída as vibrações no plano das ligações C-H dos grupos N=Q=N, Q=N⁺H-B e B-N⁺H-B (sendo, Q = quinóide e B = benzenóide). A banda em 1118 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do radical C-N⁺ e em 816 cm^{-1} é associada à deformação fora do plano para o grupo C-H (FERREIRA et al., 2002, 2003).

Outras bandas são identificadas em 3240, 2916 e 2843 cm^{-1} , que correspondem a ligação de enxofre (S-H), ao grupo sulfônico (SO₃) e a ligação C-C do tiol MES que encapsula as AuNPs (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, [s.d.]; ZOU et al., 2006). Em comparação aos filmes LB de PANi-ES ausentes de AuNPs.MES, verificou-se que a intensidade relativa das bandas é amplificada devido a presença das nanopartículas metálicas. Observa-se ainda deslocamentos em algumas bandas da PANi-ES e a presença da banda em 1118 cm^{-1} , não identificada anteriormente para os filmes LB ausentes de AuNPs.MES. Através da Tabela 5 é possível comparar esses valores.

Tabela 5: Comparação dos deslocamentos nas bandas de FTIR para os filmes LB de PANi-ES na ausência e na presença das AuNPs.MES.

<i>Atribuições</i>	<i>Número de onda (cm^{-1})</i>	
	<i>*Filme LB de PANi-ES</i>	<i>Filme LB de PANi-ES/AuNPs.MES</i>
Estiramento C-C (quinóides)	1585	1592
Vibração N=ane	1165	1170
Estiramento do radical C-N ⁺	-----	1118

**Valores extraído da Tabela 2, Capítulo 3.*

A banda em 1118 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do radical C-N⁺, caracterizada por um processo de dopagem secundária causada na PANi-ES, devido a presença das AuNPs.MES. Essas interações são provenientes dos grupos sulfônicos do tiol que encapsulam

as nanopartículas metálicas, atuando como um ácido orgânico fraco, consequentemente aumentando a condutividade da PANi-ES (BERZINA et al., 2011). Devido à essas interações outras bandas são levemente deslocadas de 1585 e 1165 cm^{-1} para 1592 e 1170 cm^{-1} .

Para o espectros referente ao filme LB de nanocompósito de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES, observa-se com maior evidência as bandas características da PANi-ES quando comparadas aos filmes LB ausentes de AuNPs.MES (Figura 22, Capítulo 3). Além disso, observa-se uma maior intensidade relativa para as bandas características da argila MMTO na presença das AuNPs.MES. Bandas da argila são identificadas em 3635, 1050, 918, 878, 462 e 526 cm^{-1} , atribuídas aos grupos Si-OH, Si-O, Al-OH, Fe-OH, Al-O e Fe-O, respectivamente. As bandas características do tiol MES aparecem em 3240, 2916 e 2846 cm^{-1} , indicando a presença das AuNPs.MES. Para as bandas da PANi-ES, ressalta-se apenas a sobreposição da banda em 1118 cm^{-1} com a banda 1126 cm^{-1} característica da argila, observando um aumento na intensidade da banda nesta região comparado ao filme LB de MMTO/AuNPs.MES. As principais alterações nas bandas características dos materiais estão demonstradas na Tabela 6.

Tabela 6: Comparação dos deslocamentos nas bandas de FTIR para os filmes LB de nanocompósito PANi-ES e argila MMTO na ausência e na presença das AuNPs.MES.

<i>Atribuições</i>	<i>Número de onda (cm^{-1})</i>	
<i>Polianilina (PANi)</i>	<i>*Filme LB de PANi-ES/MMTO</i>	<i>Filme LB de MMTO/AuNPs.MES/PANi-ES</i>
Estiramento C-C (quinóides)	1585	1592
Vibração N=anel	-----	1170
Estiramento do radical C-N ⁺	-----	1118

**Valores extraído da Tabela 2, Capítulo 3.*

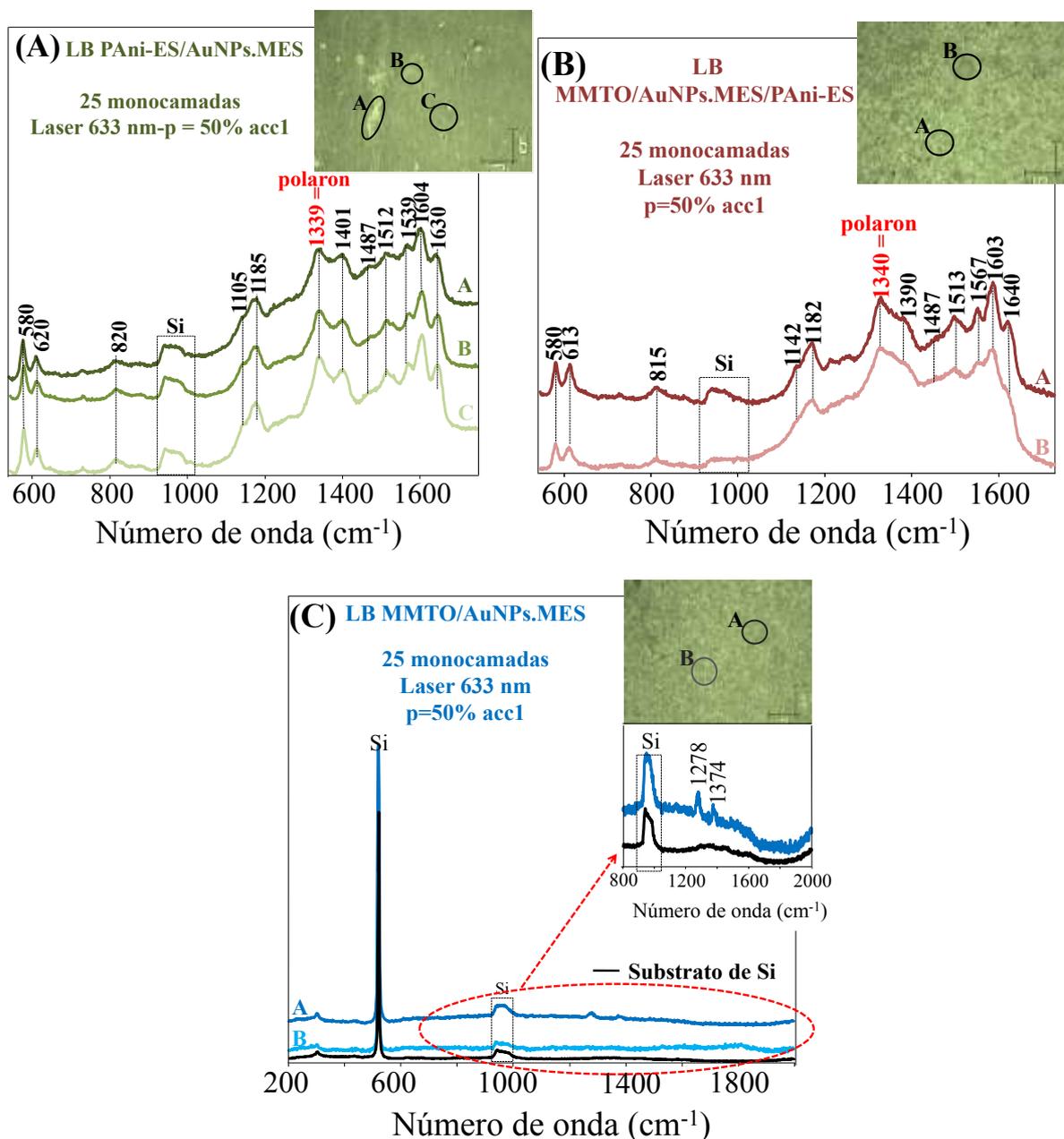
Para espectro do filme LB de argila MMTO/AuNPs.MES, comparado ao filme LB de argila ausente de AuNPs.MES, observou-se apenas um intensificação no sinal das bandas de FTIR características da argila MMTO. A adsorção das AuNPs.MES nos filmes de argila MMTO é identificada através das bandas em 2916 e 2843 cm^{-1} , correspondentes aos grupos SO₃ e a ligação C-C. Em particular, os espectros de FTIR para a PANi-ES e nanocompósito

confirmam a indução das AuNPs.MES para uma dopagem secundária no polímero, já observado anteriormente nos espectros UV-vís. No entanto, ressalta-se que há ainda a influência das argilas sob as propriedades da PANi-ES, os espectros Raman, podem ser corroborados aos resultados obtidos por espectroscopia de FTIR, melhorando as interpretações nas interações estabelecidas entre os materiais.

Caracterização por espectroscopia Raman

Os espectros Raman ilustrados nas Figuras 41(A), 41(B) e 41(C) correspondem aos filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES, MMT0/AuNPs.MES e nanocompósito de MMT0/AuNPs.MES/PAni-ES. As caracterizações foram efetuadas nas mesmas amostras utilizadas anteriormente, na caracterização por espectroscopia de FTIR. Um microscópio óptico acoplado à espectroscopia Raman, permitiu investigar e obter espectros Raman em diferentes regiões dos filmes. As micrografias estão ilustradas juntamente com as Figuras 41Figura 41(A), 41(B) e 41(C), as identificações marcadas por A, B e C correspondem aos pontos em que foram extraídos os espectros.

Figura 41: Espectros Raman para os filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES (A), MMTO/AuNPs.MES/PANi-ES (B) e MMTO/AuNPs.MES (C). Filmes compostos de 25 monocamadas depositadas em substrato de silício.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 41(A) a imagem óptica para o filme LB de PANi-ES/AuNPs, apresentando regiões lisas identificada por A, o qual rege toda morfologia do filme, e regiões com pequenos agregados identificados por B e C. Os espectros Raman foram coletados através das diferentes regiões, os quais bandas predominantes da PANi-ES são identificadas em 580, 620, 820, 1105, 1185, 1339, 1401, 1487, 1512, 1539, 1604 e 1630 cm^{-1} . Dentre estas,

destaca-se as bandas características ao estado de dopagem da PANi-ES em 1339, 1401 e 1487 cm^{-1} , que correspondem ao estiramento do cátion radical na ligação C-N^+ , ao estiramento das ligações C-N-C/C=N e as ligações CH=CH dos anéis benzenóides (FERREIRA et al., 2002, 2003c). Mais especificamente, o aumento na intensidade relativa da banda em 1339 cm^{-1} é correlacionada com a diminuição de intensidade para a banda em 1487 cm^{-1} , indicando o aumento na condutividade da PANi-ES. A Tabela 7 demonstra alguns deslocamentos nas bandas características da PANi-ES, que revelam a indução das AuNPs.MES no processo de dopagem secundário do polímero.

Tabela 7: Comparação dos deslocamentos das principais bandas do filme LB de PANi-ES com os filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES para os espectros Raman.

<i>Atribuições</i>	<i>Número de onda (cm^{-1})</i>	
<i>Polianilina (PANi)</i>	<i>*Filme LB de PANi-ES</i>	<i>Filme LB de PANi-ES/AuNPs.MES</i>
Estiramento do radical C-N^+	1335	1339
Estiramento C-N e C=N	1405	1401
Estiramento do anel benzênico	1636	1630

**Valores extraídos da Figura 23(A), Capítulo 3.*

Os deslocamentos nas bandas características da PANi-ES em 1335 e 1405 cm^{-1} , está relacionada com as interações das AuNPs.MES e a PANi-ES. A banda polarônica da PANi-ES em 1335 cm^{-1} é muito estável e bem definida, este valor é comumente encontrado na literatura sem alterações no número de onda. Embora o deslocamento observado para essa banda de 4 cm^{-1} , esteja dentro da resolução do equipamento, esse tipo de deslocamento só ocorre se há alteração na dopagem da PANi-ES. Como descrito anteriormente e condizente com trabalhos na literatura, ocorre um processo de dopagem secundária (BERZINA et al., 2011) estabelecidas pelos grupos sulfônicos do tiol na PANi-ES, deslocando essa banda para números de onda maiores. Um comportamento similar é observado para os espectros Raman dos filmes LB de nanocompósitos de MMTO/AuNPs.MES/PANi-ES, ilustrados na Figura 41(B). Os principais deslocamentos para o filme LB de nanocompósito de MMTO/AuNPs.MES/PANi-ES são observados para as bandas em número de onda de 1340,

1390, 1513 e 1640 cm^{-1} , atribuídas e comparadas na Tabela 8 com as bandas do filme LB de nanocompósito ausente de AuNPs.MES.

Tabela 8. Comparação dos deslocamentos das principais bandas do filme LB de MMTO/PAni-ES, MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES e PAni-ES para os espectros Raman.

<i>Atribuições</i>	<i>Número de onda (cm^{-1})</i>		
	<i>Polianilina (PAni)</i>	<i>*Filme LB de MMTO/PAni-ES</i>	<i>Filme LB de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES</i>
Estiramento do radical C-N ⁺		1335	1340
Estiramento C-N e C=N		1400	1390
Estiramento da ligação C-C do anel benzênico		1520	1513
Estiramento do anel benzênico		1650	1640

**Valores extraídos da Figura 23(B), Capítulo 3.*

Em particular, a banda polarônica da PAni-ES em 1335 cm^{-1} é deslocada para 1340 cm^{-1} , novamente, influenciada pelo processo de dopagem secundária estabelecida com as AuNPs.MES. Em consequência dessas interações, as bandas em 1490, 1520 e 1650 cm^{-1} foram deslocadas também para 1390, 1513 e 1640 cm^{-1} . Além da dopagem secundária estabelecida pelas AuNPs.MES, verificou-se que as nanopartículas induzem uma melhor estabilidade da PAni-ES em relação as interações polímero-argila. Anteriormente, observou-se que as interações polímero-argila causam uma distorção na cadeia polimérica consequentemente, identificado através do deslocando da banda em 1640 cm^{-1} para 1650 cm^{-1} e o desaparecimento da banda em 615 cm^{-1} . Contudo, confirma-se que as interações polímero e AuNPs.MES são mais fortes do que as interações polímero-argila, conforme observado através das isotermas de Langmuir discutidas para as Figura 36(A) e Figura 36(B).

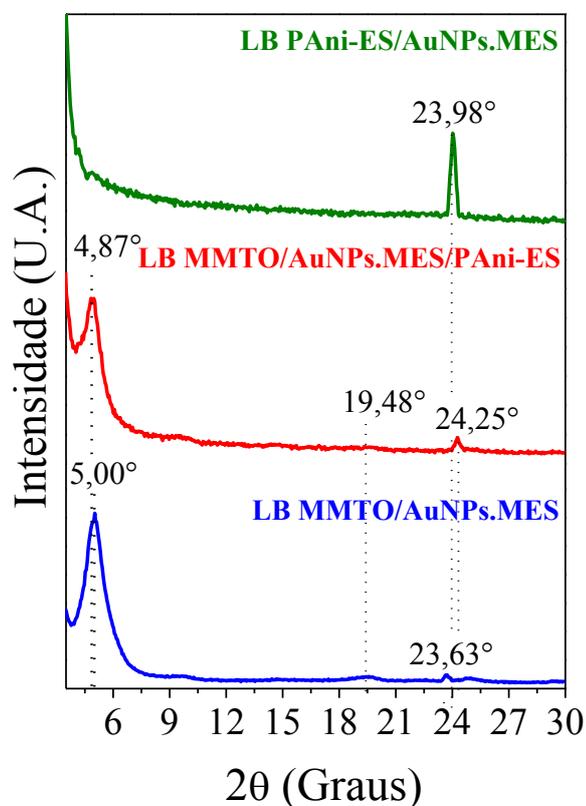
Em relação ao filme LB de MMTO/AuNPs.MES, verifica-se nos espectros ilustrados na Figura 41(C) que as nanopartículas de ouro diminuem a fluorescência causada pela argila. As micrografias ópticas, revelam uma adsorção mais homogênea dos materiais na superfície do substrato. Entretanto, somente através das micrografias obtidas por AFM é possível detalhar melhor essas observações. Como descrito no Capítulo 3, as argilas não possuem sinal na espectroscopia Raman, porém, neste caso observou-se na região de maior agregado a

presença de duas bandas em 1278 e 1374 cm^{-1} . Acredita-se que estas bandas estão associadas aos grupos sulfônicos do tiol que encapsula as AuNPs. Verifica-se em ambas micrografias ópticas que as interações polímero, argila e AuNPs.MES favorecem para uma melhor homogeneidade dos filmes. A complementação dos espectros Raman, permitiram uma discussão mais detalhada em relação a dopagem secundária na PANi-ES estabelecida pelas AuNPs.MES, observado através das técnicas de caracterizações anteriores.

Caracterização por Difratomia de Raio X

As análises por difratometria de raio X (XRD) para os filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES, MMTO/AuNPs.MES e MMTO/AuNps.MES/PAni-ES, permitem verificar o tipo de estrutura obtida para os nanocompósitos, bem como, a modificação da estrutura cristalina da argila. Os difratogramas foram obtidos utilizando as mesmas amostras caracterizadas por espectroscopia de FTIR e Raman, compostas de 25 monocamadas depositadas em substratos de sílicio. Os difratogramas para as diferentes arquiteturas estão ilustrados na Figura 42.

Figura 42: Difratogramas de raio X para os filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES, MMTO/AuNPs.MES e MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES, compostos de 25 monocamadas, depositadas em substratos de silício.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se no primeiro difratograma da Figura 42 para o filme LB de PANi-ES/AuNPs.MES um pico intenso na região de $2\theta = 23,98^\circ$, que pode estar associado as AuNPs.MES. Os polímeros por sua vez, são materiais amorfos que não apresentam picos caacterísticos no difratogramas de raio X. Entretanto, trabalhos na literatura revelam que a PANi-ES, dependendo do solvente utilizado para o processamento da PANi-ES apresenta uma semi-cristalinidade, com picos característicos na região de $2\theta = 13,5^\circ$ (DE BARROS et al., 2014; DO NASCIMENTO; TEMPERINI, 2008; THOMAS; DWARAKANATH; VARMA, 2009).

Por outro lado, as argilas possuem uma cristalina bastante complexa, cada lamela é formada por estruturas tetraédricas em sua extremidade e uma estrutura octaédrica entre estas. Estas possuem picos característicos na faixa de $2\theta = 7,0^\circ$ e $2\theta = 4,0^\circ$, dependendo do composto intercalado entre as lamelas da argila. Observa-se no difratograma para o filme LB de nanocompósito de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES, o pico característico da argila em $2\theta =$

4,87°. Para o filme LB de MMTO/AuNPs.MES este pico é deslocado para $2\theta = 5,0^\circ$, se comparados a argila pura na forma de pó, o pico aparece na região de $2\theta = 4,93^\circ$. Em relação aos filmes LB ausentes de AuNPs.MES, verificou-se que houve modificações tanto para o deslocamento do pico, quanto para o alargamento do pico. Essas comparações podem ser melhor interpretadas através da Tabela 9.

Tabela 9: Comparação dos valores de espaçamento basal calculados para argila MMTO pura, para os filmes LB de argila MMTO, MMTO/PAni-ES, MMTO/AuNPs.MES e MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES.

	2θ (<i>graus</i>)	<i>Espaçamento interlamelar</i> (<i>nm</i>)
<i>*MMTO pura (pó)</i>	4,93	1,79
<i>*Filme LB MMTO</i>	4,93	1,79
<i>Filme LB de MMTO/AuNPs.MES</i>	5,00	1,76
<i>*Filme LB MMTO/PAni-ES</i>	4,93	1,79
<i>Filme LB MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES</i>	4,87	1,81

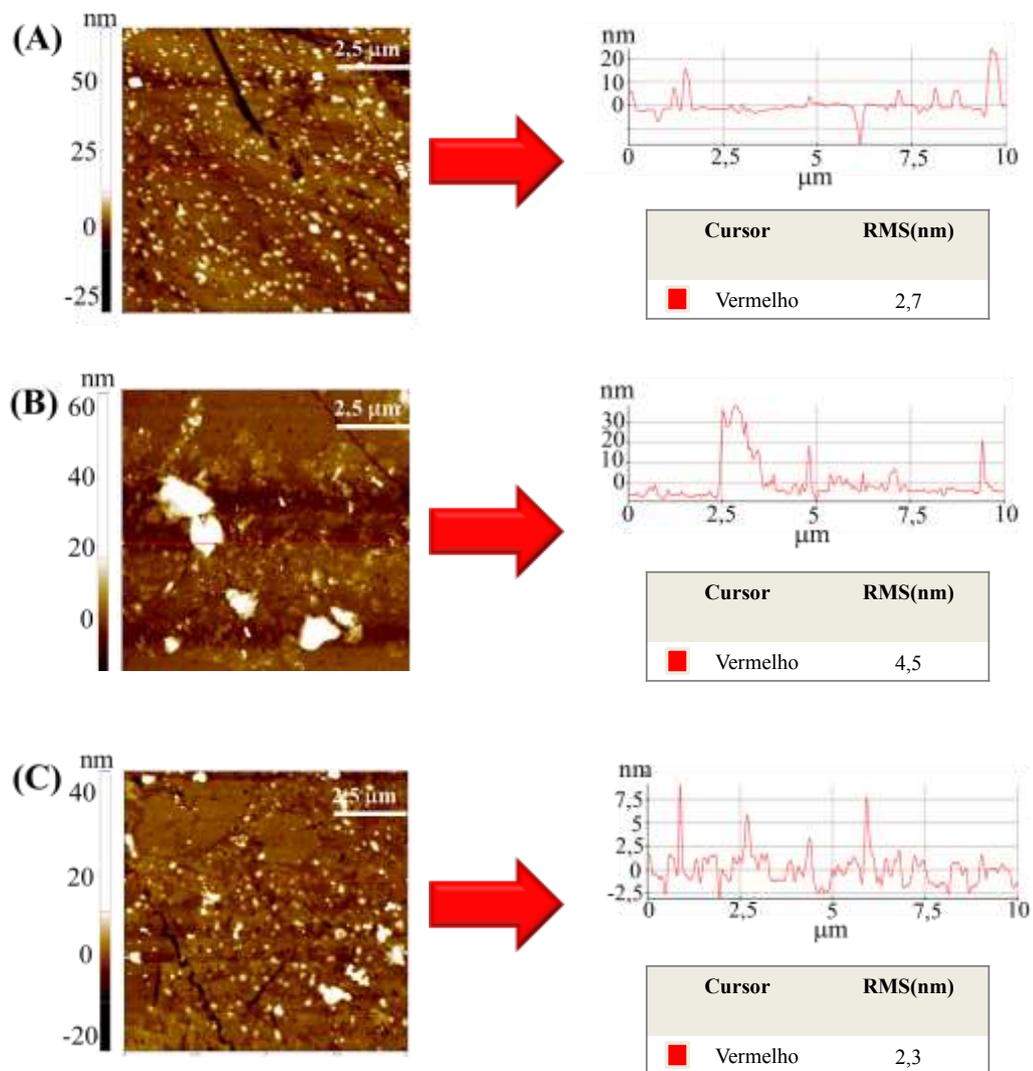
**Valores extraídos da Figura 24, Capítulo 3.*

Através dos picos característicos da argila para as diferentes arquiteturas, calcula-se o espaçamento interlamelar a partir da equação de Bragg (Equação 3, Capítulo 3). Para a argila pura na forma de pó obteve-se um espaçamento interlamelar de 1,79 nm. Para um deslocamento de maior ângulo como observado para o filme LB de MMTO/AuNPs.MES, ocorre a diminuição no espaçamento interlamelar. Calculou-se uma distância de 1,76 nm para inserção das nanopartículas, este fato já era esperado, uma vez que, as nanopartículas possuem uma dimensão menor do que os compostos de sais quartenário de amônio. Em relação ao filme de nanocompósito de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES houve um deslocamento para menor ângulo, calculando-se uma distância interlamelar de 1,81 nm. Acredita-se, que as interações polímero-AuNPs.MES promoveram o estendimento da cadeia polimérica, favorecendo a intercalação da PAni-ES entre as lamelas de argila. Ao contrário do que foi observado nos difragramas para os filmes ausentes de AuNPs.MES (Figura 24), observa-se na Figura 42 que não houve um alargamento significativo nos picos, indicando a obtenção de menores domínios e desempacotamento das lamelas. Detalhes em relação ao empacotamento das lamelas de argila são obtidos através das análises por AFM.

Caracterização por Microscopia de Força Atômica

Filmes LB compostos de uma única monocamada de PANi-ES/AuNPs.MES, MMTO/AuNPs.MES e nanocompósitos de MMTO/AuNPs.MES/PANi-ES, foram depositadas sobre substrato de quartzo e caracterizadas por AFM. As micrografias referente as diferentes arquiteturas estão ilustradas nas Figuras 43(A), 43(B) e 43(C).

Figura 43: Micrografias referentes aos filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES (A), MMTO/AuNPs.MES (B) e nanocompósito de MMTO/AuNPs.MES/PANi-ES (C). Amostras depositadas em substrato de quartzo, compostas por 1 monocamada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os resultados obtidos anteriormente, verificou-se que as interações polímero-AuNPs.MES são mais evidentes do que as interações polímero-argila, e que as modificações das argilas também são induzidas pelas AuNPs.MES. A indução das AuNPs.MES pode ser verificada através da micrografia para o filme LB de MMTO/AuNPs.MES na Figura 43(B), com uma distribuição mais homogênea das lamelas de argila ao longo da superfície do substrato. A estabilidade e homogeneidade no filme LB de argila induzida pelas nanopartículas, é caracterizada pela diminuição na rugosidade média dos filmes. Para o filme LB de argila MMTO (Figura 25(B), Capítulo 3) obteve-se uma rugosidade média de 9,1 nm, diminuindo para 4,5 nm na presença das AuNPs.MES. Portanto, verifica-se que o empacotamento e agregação das lamelas de argila é minimizada devido as essas interações com as AuNPs.MES.

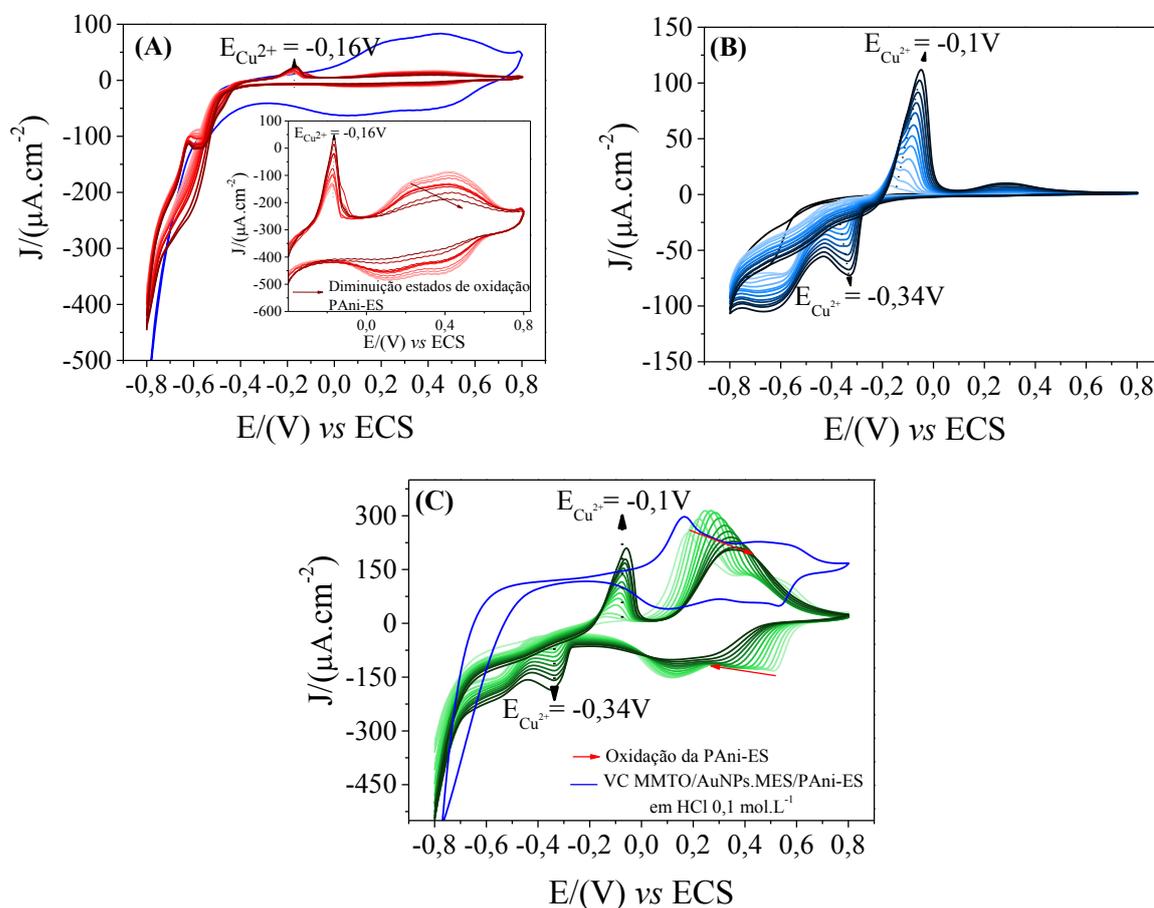
Correlacionando os dados obtidos para o filme LB de nanocompósito de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES na Figura 43(C), com o filme LB ausentes de AuNPs.MES (Figura 25(C), Capítulo 3). Observa-se que houve um aumento na rugosidade média de 1,6 nm para o nanocompósito ausente de AuNPs.MES, para 2,3 nm na presença das nanopartículas. O aumento da rugosidade observado para o filme de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES, pode ser associado a discussão obtida para os difratogramas de raio X. Isto é, as interações polímero-AuNPs.MES favoreceram na intercalação destas entre as lamelas de argila, conseqüentemente, aumentando o espaçamento interlamelar e a rugosidade média em relação ao filme ausente de nanopartícula. Além disso, as interações polímero-AuNPs.MES mais evidentes do que as interações com a argila, podem ser assimiladas com as rugosidades média próximas entre o filme de nanocompósito MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES e PAni-ES/AuNPs.MES. Para o filme de nanocompósito (Figura 43(C)) obteve-se uma rugosidade de 2,6 nm enquanto que, para o filme de PAni-ES/AuNPs.MES obteve-se uma rugosidade de 2,7 nm. Em relação ao filme de PAni-ES/AuNPs.MES, observou-se que as nanopartículas não influenciam na homogeneidade deste comparado ao filme LB de PAni-ES (Figura 25(A), Capítulo 3), com rugosidades médias aproximadas de 2,8nm para o filme ausente de AuNPs.MES e 2,7 nm na presença destas. Portanto, a intercalação da PAni-ES e o estendimento da cadeia polimérica anteriormente sugerido pela difratometria de raio X, corroboram com os resultados obtidos por AFM. Além disso, conclui-se que de fato as interações polímero-AuNPs.MES são maiores do que as interações com a argila.

Análises Eletroquímicas para os filmes LB – Voltametria Cíclica e Voltametria de Onda Quadrada de Redissolução Anódica

As diferentes arquiteturas dos filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES, MMTO/AuNPs.MES e MMTO/AuNPs.MES/PANi-ES foram avaliadas por voltametria cíclica, na presença dos íons metálicos de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . A princípio os filmes foram caracterizados com arquiteturas compostas de 10, 20 e 30 monocamadas, a fim de verificar o a quantidade de monocamadas ideal para composição dos sensores. Sendo que, os filmes compostos de 30 monocamadas apresentaram melhor resposta para detecção dos íons metálicos.

A identificação dos íons metálicos é realizada individualmente através dos picos de oxidação/redução. Para isso, utilizou-se 8,0 mL de eletrólito de suporte de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, para cada série de experimentos foram adicionadas alíquotas dos analitos de 10,0 à 100,0 μL a partir de uma solução estoque, com concentrações de $2000,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o cobre, $10,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o chumbo e $5,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o cádmio. Os voltamogramas foram obtidos em uma faixa de varredura de potencial de -0,8 a 0,8 V, aplicando-se uma velocidade de varredura de 25 mV.s^{-1} . Ressalta-se que o parâmetro de velocidade de varredura de 25 mV.s^{-1} estabelecidos para caracterização dos sensores de PANi-ES/AuNPs.MES, MMTO/AuNPs.MES e MMTO/AuNPs.MES/PANi-ES foi alterado em relação aos filmes ausentes de AuNPs.MES. Este parâmetro foi alterado, devido ao desprendimento do filme observado durante a aplicação da velocidade de varredura anteriormente utilizada. Inicialmente, os filmes foram avaliados na presença do íon de Cu^{2+} , os quais estão ilustrados nas Figuras 44(A), 44(B) e 44(C).

Figura 44: Voltamogramas cíclicos referente à detecção do íon de Cu^{2+} para os filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES (A), argila MMTO/AuNPs.MES (B) e MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES (C). Sensores compostos de 30 monocamadas depositadas em substratos de ITO, utilizando-se velocidade de varredura de $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com adições de 10 alíquotas de 10,0 à 100,0 μL .

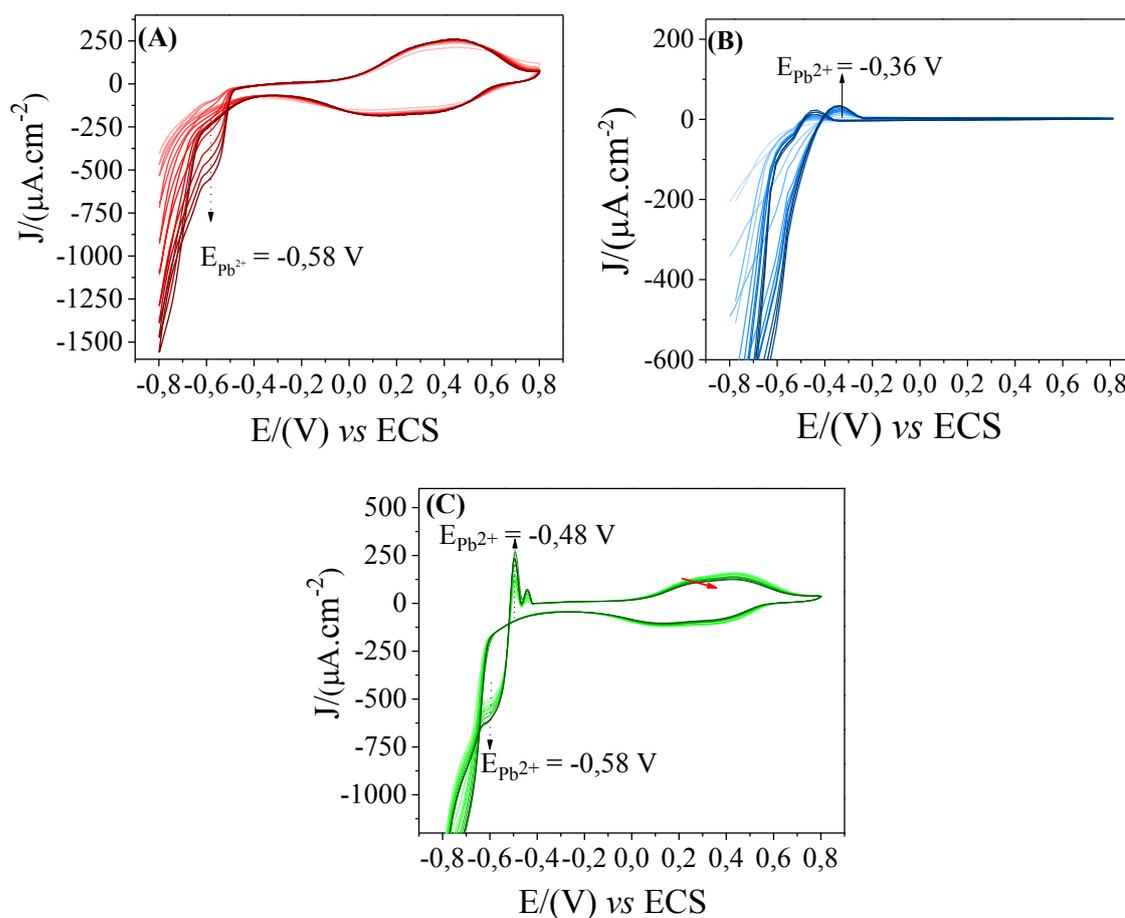


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nos voltamogramas da Figura 44(A) para o filme LB composto de PANi-ES/AuNPs.MES, a identificação do íon de Cu^{2+} em $E_{\text{oxi}} = -0,16 \text{ V}$. Observa-se que a presença do metal afeta a estabilidade condutora da PANi-ES, diminuindo a intensidade de corrente dos pares de picos redox do polímero à medida que adiciona o analito. A identificação dos pares redox para o Cu^{2+} é observado através do filme LB de argila MMTO/AuNPs.MES ilustrado na Figura 44(B). A identificação é feita por $E_{\text{oxi}} = -0,1 \text{ V}$ e $E_{\text{red}} = -0,34 \text{ V}$ para o Cu^{2+} , ao contrário do filme LB de PANi-ES/AuNPs.MES o pico de oxidação e redução aparecem mais evidentes e com maior intensidade de corrente. Por outro lado, a combinação dos materiais polímero, argila e nanopartículas de ouro favorecem na identificação dos picos de oxidação e redução do Cu^{2+} , como ilustrado nos voltamogramas da Figura 44(C). Identifica-se os picos

redox do Cu^{2+} em $E_{\text{oxi}} = -0,1$ e $E_{\text{oxi}} = -0,34$ V, que aparecem com maior intensidade de corrente comparado ao filme LB de PANi-ES/AuNPs.MES. Observa-se para arquitetura do sensor de nanocompósito, que a medida que adiciona o analito há alteração nos pares redox da PANi-ES, diminuindo a intensidade de corrente. Portanto, observou-se através dos voltamogramas do filme LB de nanocompósito a diminuição na condutividade da PANi-ES, devido a adsorção do íon metálico na superfície do eletrodo. Os mesmos estudos foram realizados para os filmes LB na presença do metal de chumbo, como ilustrado nas Figuras 45(A), 45 (B) e 45(C).

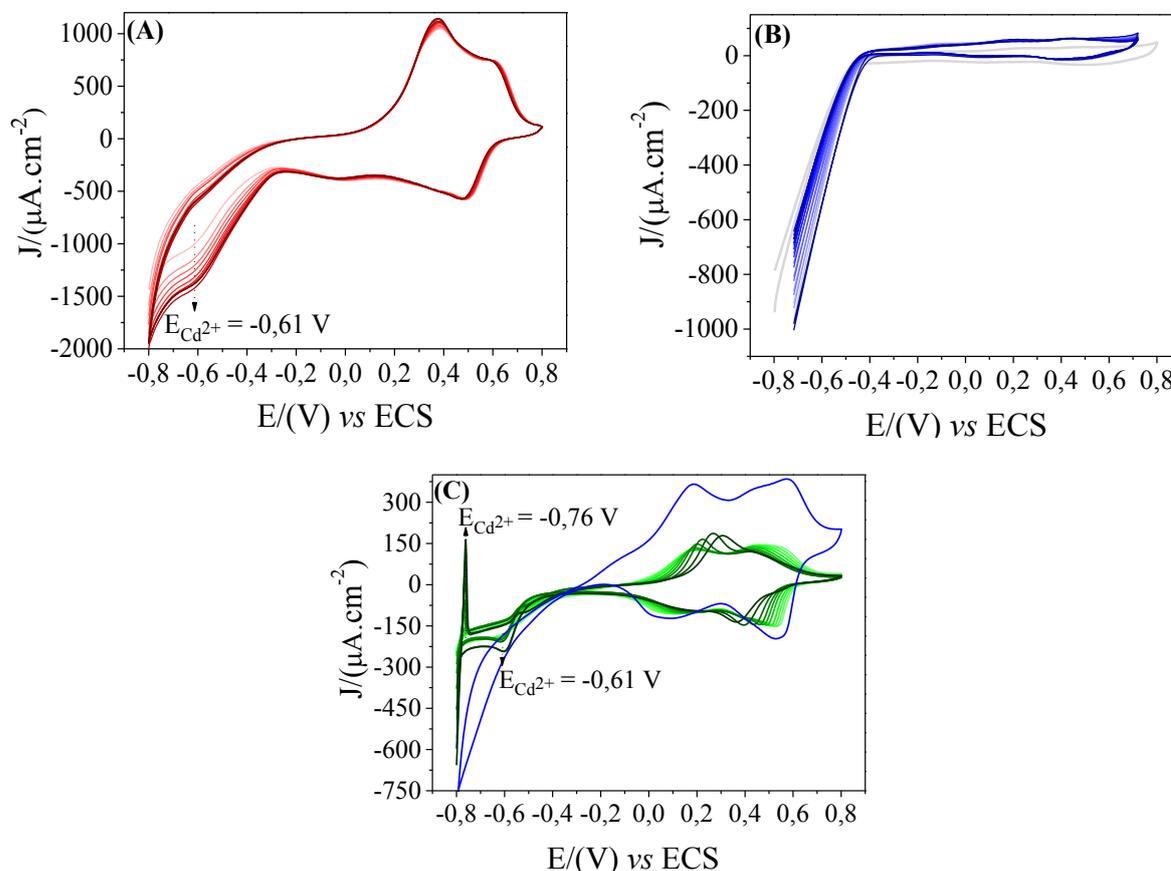
Figura 45: Voltamogramas cíclicos referente à detecção do íon de Pb^{2+} para os filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES (A), MMTO/AuNPs.MES (B) e MMTO/AuNPs.MES/PANi-ES (C). Sensores compostos de 30 monocamadas depositadas em substratos de ITO, utilizando-se velocidade de varredura de $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com adições de 10 alíquotas de 10,0 à 100,0 μL .



Fonte: Elaborado pelo autor.

A identificação do íon de Pb^{2+} observado nos voltamogramas para o filme LB de PANi-ES/AuNPs,MES na Figura 45(A), é caracterizado por um pico de redução em $E_{red} = -0,58$ V. Por outro lado, a característica dos voltamogramas para os filmes LB de argila MMTO/AuNPs.MES ilustrados na Figura 45(B), é muito similar ao filmes LB de argila ausente de AuNPs.MES, a detecção do íon metálico ocorre em aproximadamente $E_{oxi} = -0,36$ V. A detecção do Pb^{2+} é identificada em aproximadamente $E = -0,36$ V. Por fim, para o filme de nanocompósito MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES ilustrado na Figura 45(C) a identificação do Pb^{2+} é observada através dos picos redox, em aproximadamente $E_{oxi} = -0,48$ V e $E_{red} = -0,58$ V. Para este caso, observa-se ainda um pico residual, que está associado a complexação do metal na superfície do eletrodo. Por fim, os sensores foram caracterizados na presença do íon de Cd^{2+} , os quais estão ilustrados nas Figuras 46(A), 46(B) e 46(C).

Figura 46: Voltamogramas cíclicos referente à detecção do íon de Cd^{2+} para os filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES (A), MMTO/AuNPs.MES (B) e MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES (C), 30 monocamadas depositadas em substratos de ITO, utilizando-se velocidade de varredura de 25 $mV \cdot s^{-1}$, com adições de 10 alíquotas de $10,0$ à $100,0$ μL .

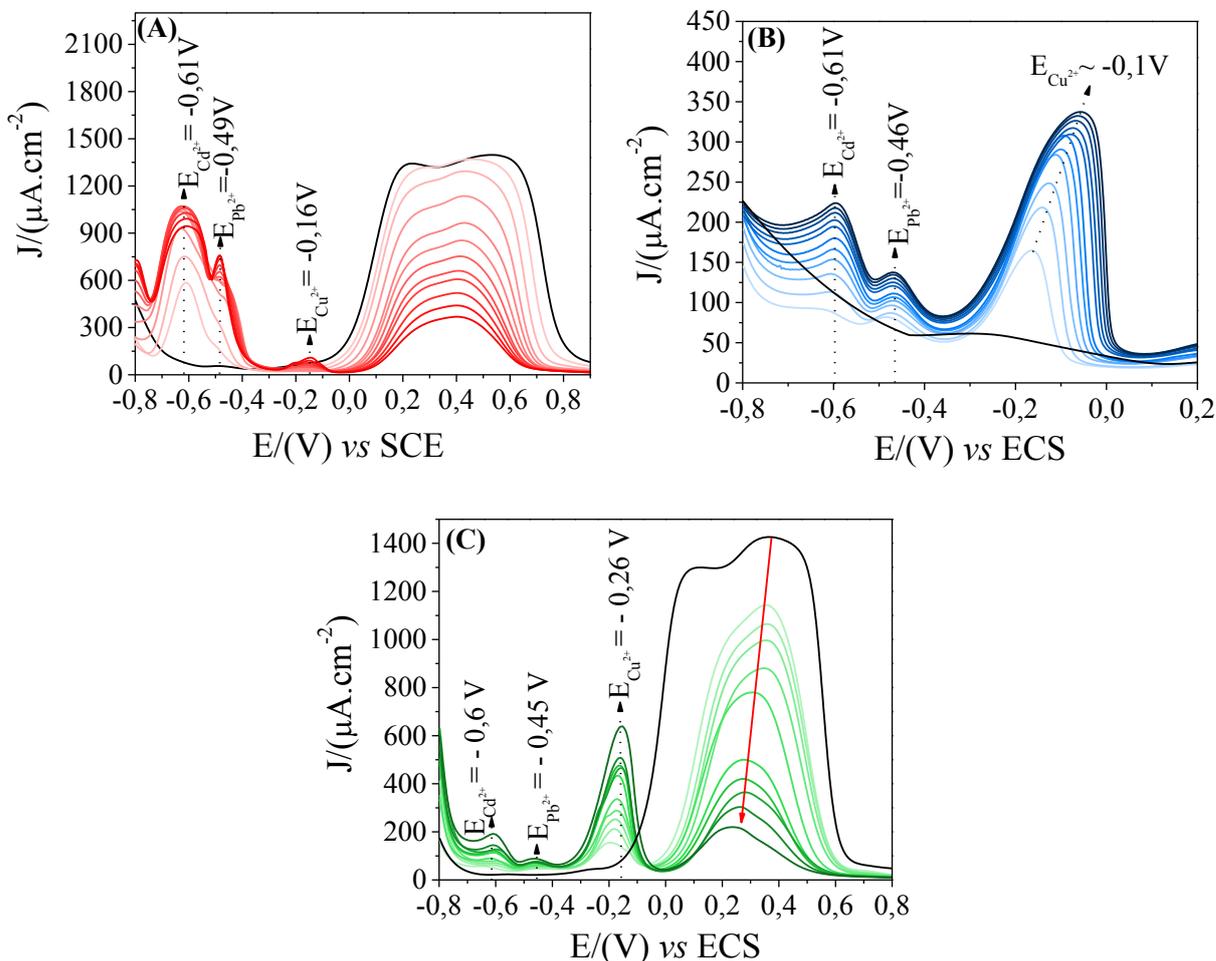


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 46(A) um leve pico característico do Cd^{2+} em aproximadamente $E_{\text{red}} = -0,61 \text{ V}$, similarmente aos voltamogramas obtidos para os filmes LB ausente de AuNPs.MES, não foi possível identificar pico de oxidação característico do íon metálico. Para o filme LB de MMTO/AuNPs.MES na Figura 46(B), observa-se que o sensor não foi capaz de identificar picos característicos do Cd^{2+} , há apenas uma alteração na intensidade de corrente. Por outro lado, o filme de nanocompósito de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES ilustrado na Figura 46(C), identifica os picos de oxidação e redução do Cd^{2+} em $E_{\text{oxi}} = -0,76 \text{ V}$ e $E_{\text{red}} = -0,61 \text{ V}$, respectivamente. Em relação a estabilidade dos pares de picos redox da PANi-ES nos filmes de nanocompósito, observa-se a diminuição na intensidade de corrente à medida que aumenta a concentração de analito. Portanto, observa-se que o comportamento dos voltamogramas em geral, são similares aos filmes LB ausentes de nanopartículas de ouro. Entretanto, observa-se que há um aumento significativo na intensidade de corrente, proveniente da combinação dos materiais com as AuNPs.MES. Acredita-se que a diminuição da intensidade de corrente dos pares redox da PANi-ES, está associada a diminuição da condutividade do polímero, inibido pela identificação dos íons metálicos.

Para análises eletroquímicas pelo método SWASV dos filmes LB de PANi-ES, argila MMTO e AuNPs.MES inicialmente houve uma certa dificuldade na caracterização dos sensores, devido ao desprendimento dos filmes da superfície do eletrodo. A otimização de parâmetros experimentais foram fundamentais para melhores respostas dos sensores, como potencial de adsorção, tempo de adsorção e redissolução, amplitude e frequência. Portanto, as análises foram realizadas aplicando-se um potencial de adsorção de $-0,05 \text{ V}$ por um período de 180 s , com uma frequência de 25 Hz e uma amplitude de 50 mV . As análises foram feitas a partir de soluções estoques dos íons metálicos, com concentrações de $2000,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Cu^{2+} , $5,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Cd^{2+} e $10,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Pb^{2+} . Para cada série de experimentos foi adicionado 10 alíquotas de $10,0$ à $100,0 \mu\text{L}$. Os resultados eletroquímicos para detecção simultânea dos íons metálicos, para as diferentes arquiteturas dos sensores estão ilustrados nas Figuras 47(A), 47(B) e 47(C).

Figura 47: Voltamogramas de onda quadrada por redissolução anódica para detecção simultânea dos íons de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} para os filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES (A), MMTO/AuNPs.MES (B) e nanocompósito de MMTO/AuNPs.MES/PANi-ES (C). Potencial de adsorção de -0,05 V, amplitude de 50 mV, frequência de 25 Hz.



Fonte: Elaborado pelo autor.

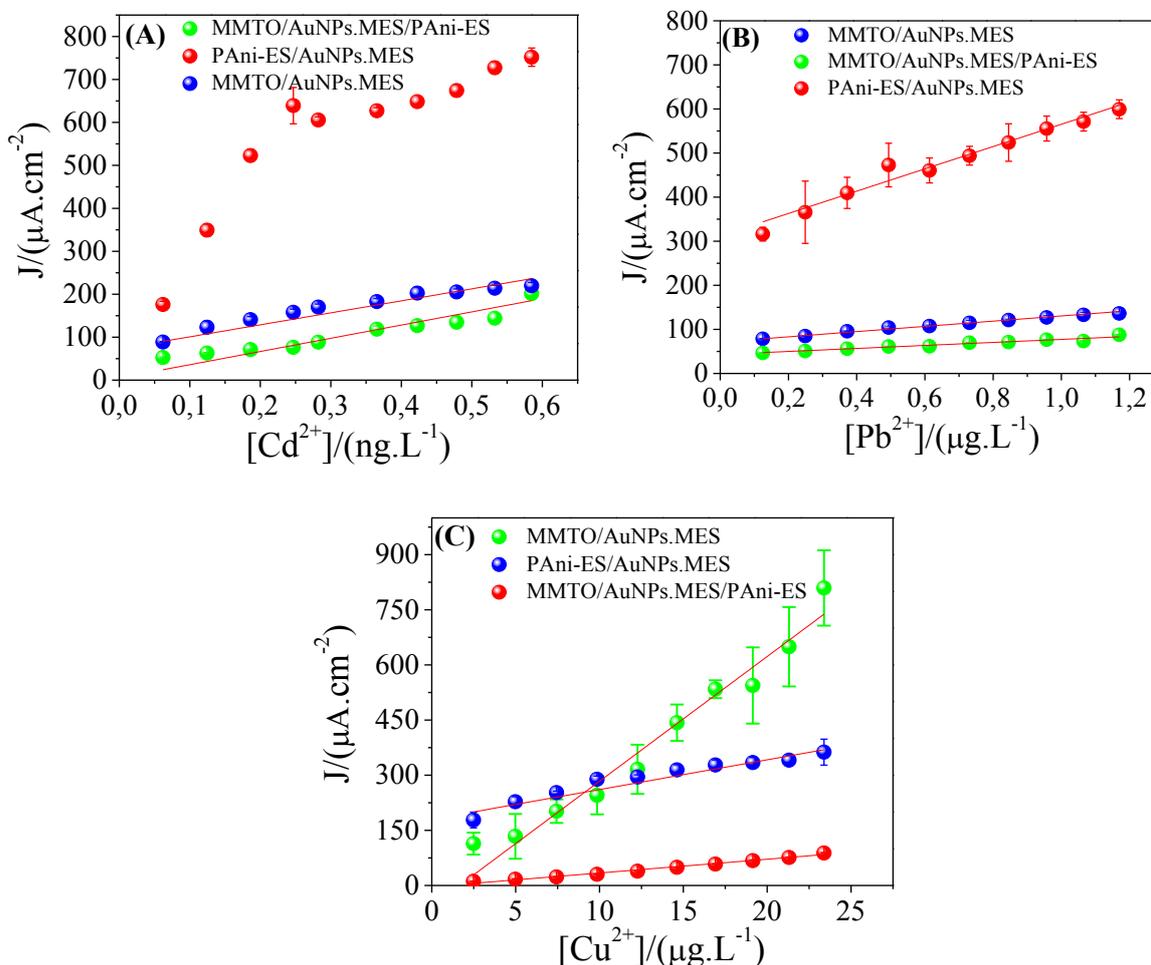
Observa-se na Figura 47(A) para o filme LB de PANi-ES/AuNPs.MES a detecção simultânea para os três íons metálicos em $E_{\text{oxi}} = -0,61\text{ V}$ para o Cd^{2+} , $E_{\text{oxi}} = -0,49\text{ V}$ para o Pb^{2+} e $E_{\text{oxi}} = -0,16\text{ V}$ para o Cu^{2+} . Verifica-se o aumento na intensidade de corrente à medida que aumenta a concentração de analito, indicando a adsorção e redissolução efetiva dos íons metálicos na superfície do eletrodo. A inserção das AuNPs.MES nos filmes LB de PANi-ES tem como vantagem em relação aos filmes LB ausentes de AuNPs apresentado no Capítulo 3, o aumento da condutividade da PANi-ES, consequentemente o aumento na atividade catalítica dos sensores, favorecendo a intensificação do sinal de corrente nas medidas eletroquímicas. Entretanto, observou-se que os filmes LB de nanocompósito e PANi-ES com a inserção das nanopartículas, ocorre a oxidação da PANi-ES durante os processo eletroquímicos. Tal

comportamento pode ser identificado através da diminuição dos picos característicos da PANi-ES em aproximadamente $E_{\text{oxi}} = +0,2 \text{ V}$ e $+0,6 \text{ V}$, conseqüentemente o polímero diminui a condutividade à medida que adiciona-se o analito.

Como observado em resultados anteriores, a argila não possui picos redox no processo eletroquímico, o que facilita a identificação dos picos característicos dos íons metálicos. É interessante mencionar que a reprodutibilidade e a detecção dos íons metálicos é melhor para os sensores de argila MMTO/AuNPs.MES, comparado ao sensor composto apenas de argila MMTO. A identificação dos íons para o filme LB de MMTO/AuNPs.MES na Figura 47(B) encontra-se em $E_{\text{oxi}} = -0,61 \text{ V}$, $E_{\text{oxi}} = -0,46 \text{ V}$ e $E_{\text{oxi}} = -0,1 \text{ V}$, para o Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} .

Em relação ao filme de nanocompósito observa-se na Figura 47(C), que a sinergia entre os materiais favorece na distinção dos picos característicos dos íon metálicos, comparado aos filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES. A identificação dos íons metálicos ocorrem em $E_{\text{oxi}} = -0,6 \text{ V}$, $E_{\text{oxi}} = -0,45 \text{ V}$ e $E_{\text{oxi}} = -0,16 \text{ V}$, para o Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente. Novamente, observa-se alterações nos picos de oxidação da PANi-ES em aproximadamente $E_{\text{oxi}} = +0,2 \text{ V}$ e $E_{\text{oxi}} = +0,6 \text{ V}$, a intensidade de corrente desses picos diminuem à medida que aumenta a concentração de analito adsorvido na superfície do eletrodo. Este comportamento faz com que diminua a condutividade da PANi-ES e conseqüentemente, a atividade catalítica do sensor. Através desses resultados obtem-se curvas analíticas de intensidade de corrente em função da concentração de analito, que permitem obter dados de sensibilidade e limite de detecção (LD) para os sensores. Ressalta-se que esses dados foram obtidos através da regra da IUPAC, demonstrado na Equação 4 do Capítulo 3.

Figura 48: Curvas analíticas de densidade de corrente em função da concentração dos íons metálicos adsorvidos nas superfícies dos eletrodos. Comparação entre as diferentes arquiteturas de filmes PANi-ES/AuNPs.MES, MMTO/AuNPs.MES e MMTO/AuNPs.MES/PANi-ES, em (A) detecção do Cd^{2+} , em (B) detecção do Pb^{2+} e em (C) detecção do Cu^{2+} .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nas Figuras 48(A), 48(B) e 48(C), as curvas analíticas de densidade de corrente em função da concentração dos íons metálicos adsorvidos nas superfícies dos eletrodos. Em ambos os casos nota-se que os sensores são bastante reprodutíveis, porém verifica-se que há uma grande influência da corrente capacitiva dos materiais que compõem os sensores. Através da Tabela 10 verifica-se que os filmes LB de MMTO/AuNPs.MES/PANi-ES apresentam os melhores valores de sensibilidade e LD, comparado aos filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES e MMTO/AuNPs.MES. Além disso, obteve-se melhores LD comparado ao filme LB de PANi-ES/MMTO ausentes de AuNPs.MES, cujos valores são de $0,2631 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Cd^{2+} , $0,2324 \mu\text{g.L}^{-1}$ para Pb^{2+} e de

0,2113 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{Cu}^{2+}$. Enquanto que, para os filmes de nanocompósito de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES obteve-se valores de 0,0047 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para o Cd^{2+} , 0,0062 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para Pb^{2+} e de 0,0089 $\mu\text{g.L}^{-1}\text{Cu}^{2+}$.

Tabela 10: Comparação dos valores de sensibilidade e limite de detecção (LD) para os sensores compostos de filmes LB de PANi-ES/AuNPs.MES, MMTO/AuNPs.MES e MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES.

Analito (Metais pesados)	Eletrodo Modificado	Potencial (V)	Sensibilidade (A.$\mu\text{g.L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Cd^{2+}	<i>Filme LB PAni-ES/AuNPs</i>	-0,05	$727,1110\text{E}^{-6} \pm 185,2158\text{E}^{-6}$	0,7641
Pb^{2+}			$34,1151\text{E}^{-6} \pm 0,24597\text{E}^{-6}$	0,0216
Cu^{2+}			$3,7441\text{E}^{-6} \pm 0,0668\text{E}^{-6}$	0,0535
Cd^{2+}	<i>Filme LB MMTO/AuNPs.MES</i>	-0,05	$279,3115\text{E}^{-6} \pm 1,6693\text{E}^{-6}$	0,0179
Pb^{2+}			$56,1952\text{E}^{-5} \pm 0,70261\text{E}^{-6}$	0,0375
Cu^{2+}			$8,1012\text{E}^{-6} \pm 0,1797\text{E}^{-6}$	0,0665
Cd^{2+}	<i>Filme LB MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES</i>	-0,05	$307,4865\text{E}^{-6} \pm 0,4866\text{E}^{-6}$	0,0047
Pb^{2+}			$767,4488\text{E}^{-6} \pm 1,5785\text{E}^{-6}$	0,0062
Cu^{2+}			$33,9451\text{E}^{-6} \pm 0,1015\text{E}^{-6}$	0,0089

5.5. Conclusão

Monocamadas de AuNPs.MES, PANi-ES e argila MMTO foram eficientemente transferidas para substratos sólidos e caracterizadas por espectroscopias UV-vís, FTIR e Raman. As isotermas de Langmuir revelaram uma maior interação das AuNPs.MES com a PANi-ES do que a argila e AuNPs.MES. Através dos espectros é possível identificar a influência das AuNPs.MES, sob as propriedades dos materiais. Em particular, verificou-se que as interações PANi-ES e AuNPs.MES são mais evidentes do que as interações das AuNPs.MES com a argila. De maneira geral, as isotermas de Langmuir, e as análises

espectroscópicas auxiliaram nessas interpretações. Mais especificamente, verificou-se a indução do processo de dopagem secundária gerada pelos grupos sulfônicos (SO_3^-) do tiol que encapsulam as AuNPs, através das análises de UV-vís, FTIR e Raman. Por outro lado, essas interações favorecem na modificação das argilas, permitindo que a cadeia polimérica fique mais estendida e conseqüentemente, permeando mais facilmente entre as lamelas da argila. A obtenção de nanocompósitos intercalados com estruturas desordenadas são caracterizadas e confirmadas através dos difratogramas de raio X, com deslocamento dos picos característicos da argila. Em concordância com os resultados de XRD, de que as interações polímero-AuNPs.MES são mais fortes do que a argila-AuNPs.MES, facilitando a intercalação dos materiais nas lamelas da argila. Verificou-se através dos valores de rugosidade média obtidas para os filmes uma aproximação para o filme de PAni-ES/AuNPs.MES e MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES. É interessante mencionar também que a estabilidade e homogeneidade da argila é induzida também pela presença das AuNPs.MES, com a diminuição da rugosidade dos filmes e a diminuição do alargamento do pico no difratograma de raio X.

Em relação aos sensores eletroquímicos a inserção das AuNPs.MES, aumentam a atividade catalítica para detecção dos íons metálicos, conseqüentemente, melhorando os valores de sensibilidade e LD comparados aos filmes LB ausentes de AuNPs.MES. Mais especificamente, obteve-se valores de $0,0047 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Cd^{2+} , $0,0062 \mu\text{g.L}^{-1}$ para Pb^{2+} e de $0,0089 \mu\text{g.L}^{-1}\text{Cu}^{2+}$ para os filmes LB com a inserção das AuNPs.MES e valores de $0,2631 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Cd^{2+} , $0,2324 \mu\text{g.L}^{-1}$ para Pb^{2+} e de $0,2113 \mu\text{g.L}^{-1}\text{Cu}^{2+}$ na ausência das nanopartículas. A vantagem dos sensores com a inserção das AuNPs.MES além de melhores valores de sensibilidade e LD, constituiu-se na melhor distinção dos picos característicos dos íons metálicos.

CAPÍTULO 5 – Filmes LbL de PANi, Argila MMT-Na⁺ e nanopartículas de Ouro

CAPÍTULO 5 – Filmes LbL de PANi, Argila MMT-Na⁺ e Nanopartículas de Ouro

O Capítulo 5 consiste na última etapa do trabalho, esta seção apresenta os resultados para os filmes compostos de PANi-ES, argila MMT-Na⁺ e AuNPs.MES obtidos através da técnica LbL. Mais especificamente, os resultados apresentados neste capítulo serão comparados aos resultados obtidos em trabalhos anteriores (DE BARROS et al., 2014). Portanto, o capítulo é constituído por uma introdução com base na literatura, para obtenção de filmes LbL compostos de argila, polímero e nanopartículas de ouro, o objetivo específico desta etapa e, sequencialmente a metodologia, resultados e discussões e conclusão.

4.1. Introdução: Revisão da Literatura

A utilização de nanopartículas de ouro (AuNPs) tem-se destacado devido às suas características particulares, como estabilidade química, atividade catalítica e condutividade (ALQAHTANI et al., 2011; CHIREA; PEREIRA; SILVA, 2007; GUO et al., 2012; LANGE et al., 2009; MODY et al., 2010). Devido à essas propriedades as AuNPs são alvos de estudos principalmente, no desenvolvimento de sensores eletroquímicos e dispositivos nanoeletrônicos. A combinação de nanopartículas metálicas com materiais poliméricos e inorgânicos, favorecem a atividade catalítica de sensores em vários processos químicos e eletroquímicos (ALQAHTANI et al., 2011; LANGE et al., 2009; SAFAVI; FARJAMI, 2011; XI et al., 2012; ZOU et al., 2013). Para exemplificar, *Yu et al* (YU et al., 2003) avaliaram o processo catalítico de oxidação de óxido nítrico (NO), com filmes LbL compostos de diferentes polieletrólitos (PAH, PSS e PEI) com uma única camada de AuNPs estabilizada com 4-(dimetilamino) piridina. Resultados indicaram que os filmes ausentes de AuNPs não são capazes de promover o processo oxidação de NO, devido a deficiência de eletroatividade dos polieletrólitos.

Nanocompósitos de PANi com nanopartículas metálicas foram estudados a fim de melhorar diretamente as propriedades da PANi. A combinação desses materiais podem apresentar propriedades elétricas únicas, as quais melhoram a atividade catalítica em processos eletroquímicos, propriedades ópticas, dentre outras. *Zou et al.* (ZOU et al., 2006) fabricaram nanocompósitos de PANi e nanopartículas metálicas de ouro e prata (Au e Ag) estabilizadas com 2-mercaptoetanosulfônico de sódio (MES) através da técnica LbL.

Resultados por espectroscopia UV-vís-NIR e FTIR indicaram a interação via íon-dipolo entre a PANi-ES e as nanopartículas metálicas (AuNPs e AgNPs). Os autores verificaram através da banda polarônica um aumento na condutividade da PANi-ES induzida pelas AuNPs e AgNPs, comparado aos filmes dopados apenas com HCl.

Estudos realizados por *Lange et al.* (LANGE et al., 2009) em nanocompósitos de PANi e AuNPs obtidos através da técnica LbL, revelaram um aumento na absorbância para as multicamadas PANi-AuNPs, quando comparadas com a PANi pura. A condutividade do filme foi explorada em diferentes valores de pH através de voltametria cíclica. Os resultados indicaram um aumento nos picos de oxidação da PANi a cada bicamada de PANi-AuNPs depositada, favoráveis para os valores de pH entre 1,0 e 3,0. O aumento na atividade catalítica e estabilidade dos filmes devido a presença das AuNPs, foram avaliadas na presença do íon de Cu²⁺. *Berzina et al.* avaliaram as propriedades elétricas da PANi-ES induzida pelas AuNPs.MES, as interações entre os materiais foram obtidas através da polimerização *in situ* da PANi e as AuNPs. Através de resultados espectroscópicos, os autores verificaram que as interações entre a PANi-ES e AuNPs.MES são estabelecidas via os grupos sulfônicos do tiol que encapsula as nanopartículas com as amins secundárias da PANi, onde encontram-se os portadores de carga. Medidas elétricas não linear indicaram a adição direta de AuNPs para a cadeia polimérica da PANi, conseqüentemente aumentando a condutividade do polímero (BERZINA et al., 2011).

Nanopartículas de ouro foram também combinadas com materiais inorgânicos como grafeno e nanotubos de carbono para aumentar a atividade catalítica de sensores eletroquímicos (ALQAHTANI et al., 2011; OROZCO; FERNÁNDEZ-SÁ CHEZ; JIMÉ EZ-JORQUERA, 2008; XI et al., 2012). Por exemplo, *Savafi e Farjami* (SAFAVI; FARJAMI, 2011) fabricaram eletrodos de carbono incorporando nanopartículas de ouro tioladas para determinação de traços de mercúrio, os quais apresentaram baixos limites de detecção na ordem de 2,3 nmol.L⁻¹. Sensores eletroquímicos compostos de grafeno intercalados com AuNPs foram fabricados através da técnica LbL e utilizados para detecção de H₂O₂. Resultados eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica e amperometria para detecção H₂O₂, indicaram excelentes propriedades catalíticas e promissores para compósitos de grafeno suportados em nanopartículas de ouro (XI et al., 2012). A inserção das AuNPs nesta etapa do trabalho, é verificar como estas podem melhorar a resposta de sensores eletroquímicos de PANi-ES e argila montmorilonita. Os materiais serão combinados em diferentes arquiteturas obtidas através da técnica LbL, e avaliados através de métodos eletroquímicos para detecção de íons metálicos.

4.2. Objetivos Específicos

- ✚ Fabricação e caracterização espectroscópicas e microscópicas dos filmes LbL de AuNPs.MES/PAH, PANi-ES/AuNPs.MES, AuNPs.MES/MMT-Na⁺ e nanocompósitos de PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺.
- ✚ Verificação da sinergia e influência das AuNPs.MES nas propriedades dos materiais PANi-ES e argila MMT-Na⁺, atuando como unidades sensoriais.
- ✚ Análises eletroquímicas por voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada dos filmes LbL para detecção de íons metálicos de Cu²⁺, Pb²⁺ e Cd²⁺.

4.3. Materiais e Métodos

Preparação da dispersão de PANi-ES para caracterização e fabricação dos filmes LbL

Para obtenção dos filmes LbL de PANi-ES a dispersão foi preparada de acordo com o método descrito por *Cheung et al.* (CHEUNG; STOCKTON; RUBNER, 1997), 0,47 g de PANi-EB é dissolvida em 26,0 mL de N-N-Dimetilacetamina (DMAC) e agitado durante uma noite. Posteriormente, a solução PANi-EB/DMAC é filtrada e 3,0 mL desta é adicionada em 26,0 mL de solução de HCl pH 3,0 sob leve agitação.

Preparação das soluções de polieletrólitos PEI, PAH e PDDA

As soluções de polieletrólitos de poli(alilamina hidrocloreada) (PAH), poli(etilenoimina) (PEI) e poli(dialildimetilamônio clorado) (PDDA) foram preparadas em uma concentração de 0,5 mg.mL⁻¹. Os materiais foram diluídos em água ultrapura com pH 3,0 ajustado com HCl.

Preparação da dispersão de argila MMT-Na⁺ para caracterização e fabricação dos filmes LbL

A suspensão de argila MMT-Na⁺ utilizada para fabricação dos filmes LbL foi preparada de acordo com o método descrito por *Umemura et al.* (UMEMURA; ONODERA; YAMAGISHI, 2003). Para isso, a suspensão é preparada em uma concentração de 1,0 g.L⁻¹, dissolvida em água ultrapura obtida pelo sistema Millipore (Direct-Q5) apresentando uma resistividade de 18,2 Ω.cm, com pH de 2,8 ajustado com solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹ e mantida no ultrassom por 4 horas. Posteriormente, a solução é filtrada para remoção dos cátions Na⁺ presentes nas lamelas da argila.

Preparação da dispersão coloidal das AuNPs.MES para fabricação e caracterização dos filmes de Langmuir e LB mistos com PANi-ES e argila MMT

As nanopartículas de ouro foram preparadas de acordo com o método descrito por Gofberg e Mandler (GOFBERG; MANDLER, 2009), como representando no fluxograma da Figura 30 do Capítulo 4. A suspensão coloidal foi obtida novamente através da diluição em água ultrapura com pH ajustado para 2,5 com uma concentração final de 0,1 mmol.

Caracterizações dos filmes LbL de PANi-ES, MMT-Na⁺, AuNPs.MES e nanocompósitos

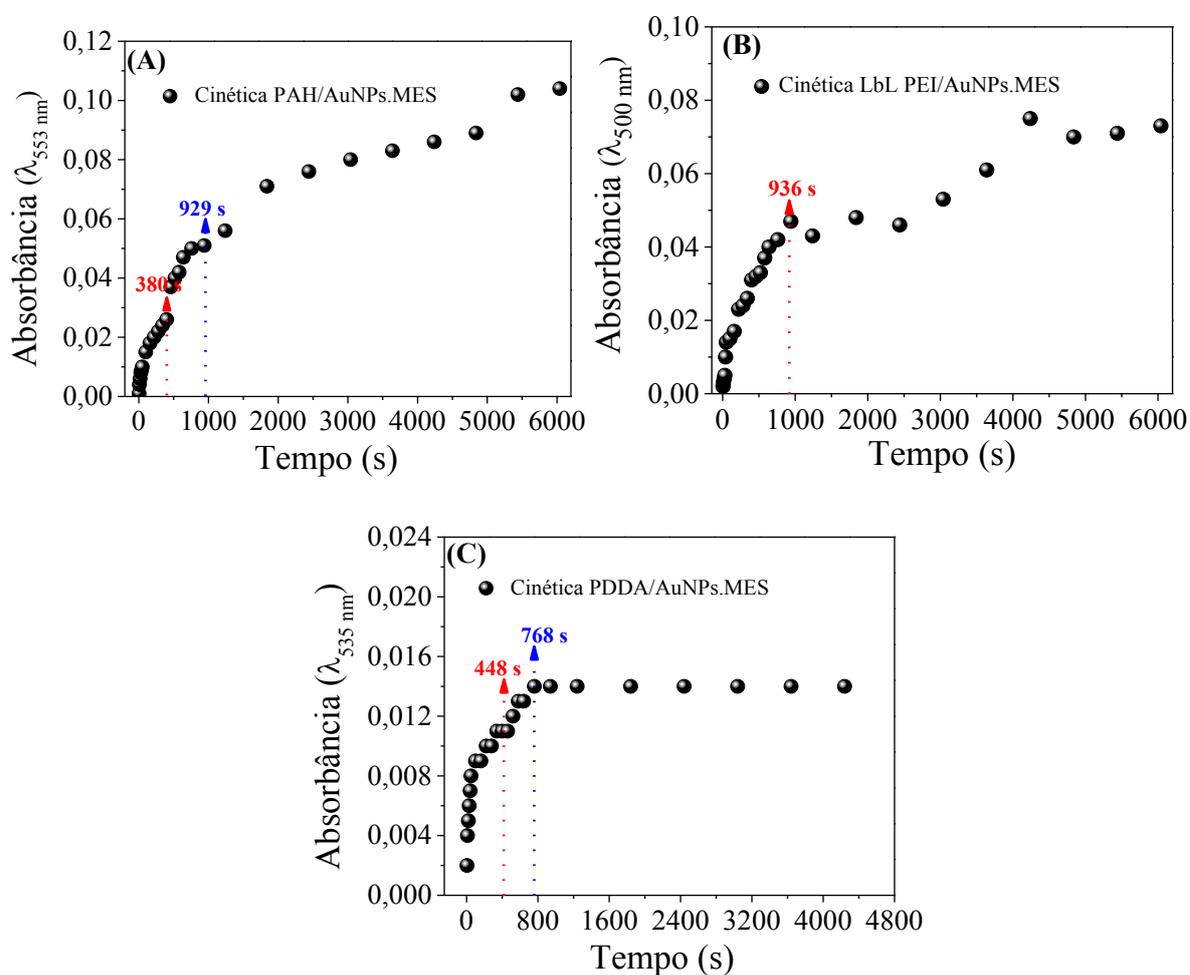
Filmes LbL de PANi-ES, argila MMT-Na⁺, AuNPs.MES e nanocompósitos foram caracterizados através de diferentes técnicas, as quais estão descritas no Capítulo 2. Os filmes foram depositados em diferentes superfícies sólidas. Mais especificamente, utilizou-se substratos de quartzo, silício e ITO.

4.4. Resultados e Discussões

Cinética dos filmes LbL de AuNPs com diferentes polieletrólitos através de espectroscopia UV-vis

A determinação do tempo ideal de adsorção das AuNPs.MES em superfícies sólidas, é realizada através de estudos de cinéticas de absorvância em função do tempo. Para isso, as AuNPs.MES foram intercaladas com diferentes polieletrólitos de cargas opostas, a fim de verificar uma melhor interação entre estes. Inicialmente, o substrato de quartzo é imerso na solução de polieletrólito, por exemplo, poli(alilamina hidroclorada) (PAH), por um período fixo de 3 minutos para cada ciclo, e após esta adsorção imerso na solução de lavagem. Posteriormente, o substrato pe imerso na suspensão coloidal de AuNPs.MES, o qual é mantido por diferentes tempos a cada ciclo de adsorção, e seguido do processo de lavagem. A variação de tempo estabelecida a cada ciclo de adsorção é somada, para posterior obtenção da curva de cinética de absorvância em função do tempo. Esse processo é repetido para os demais polieletrólitos, poli(etilenoimina) (PEI) e poli(dialildimetilamônio hidroclorado) (PDDA). As curvas de cinética de absorvância em função do tempo para estes experimentos estão ilustradas nas Figuras 49(A), 49(B) e 49(C).

Figura 49: Cinética de absorvância em função do tempo para AuNPs.MES intercaladas com diferentes polieletrólitos. (A) PAH/AuNPs.MES, (B) PEI/AuNPs.MES, (C) PDDA/AuNPs.MES.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 49(A) a cinética das AuNPs.MES intercalada com PAH, obtida a partir do comprimento de onda de 553 nm. Verifica-se que há vários regimes de adsorção ao longo do tempo, em torno de 380 s há indícios de saturação. Posteriormente, observa-se um aumento de absorvância brusco para a próxima adsorção, e tende a saturar em torno de 929 s. O mesmo comportamento foi observado na cinética das AuNPs.MES intercaladas com PEI ilustrado na Figura 49(B), os pontos foram extraídos em comprimento de onda de 530 nm. Observa-se vários regimes de adsorção em tempos menores, entretanto, verificou-se que em torno de 936 s há uma queda na absorvância, indicando início da saturação com irregularidade de adsorção após esse ponto. Novamente, na Figura 49(C) para a cinética das AuNPs.MES

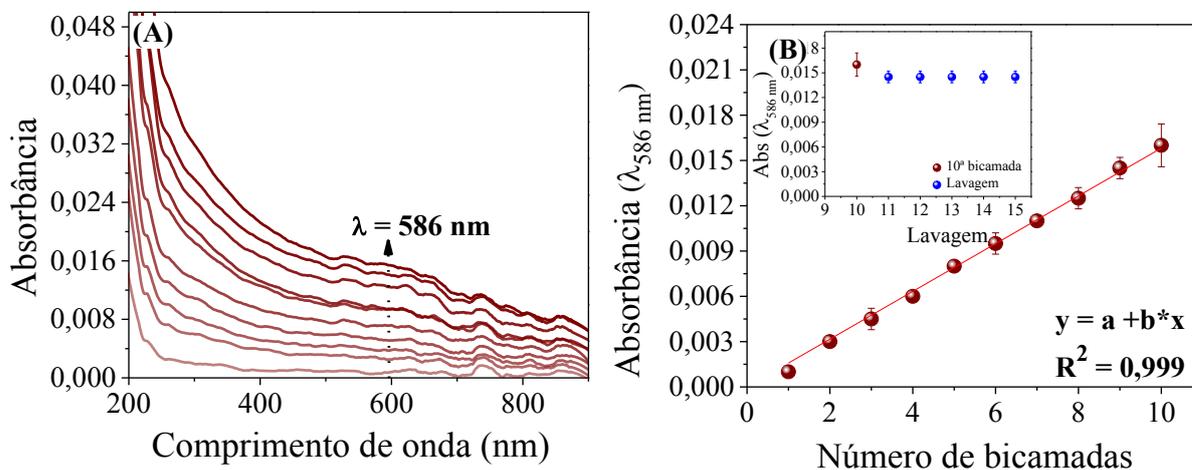
intercaladas com PDDA, é observado diferentes regimes de adsorção ao longo do tempo. Entretanto, em torno de 768 s ocorre saturamento total da adsorção das camadas.

Dentre os polietrólitos utilizados pode-se concluir que há uma maior interação das AuNPs.MES com PAH e PEI. Em particular, verificou-se que estes polietrólitos proporcionaram uma melhor adsorção com as AuNPs.MES, conseqüentemente uma maior absorvância. Portanto, filmes LbL foram fabricados e caracterizados através de espectroscopia UV-vís para os diferentes tempos identificados nas cinéticas das Figura 49(A) e Figura 49(B), com os diferentes polieletrolitos. Através de gráficos de absorvância em função do número de bicamadas para as diferentes arquiteturas, verificou-se que as AuNPs.MES intercaladas com PAH, apresentaram melhor regime de adsorção. Sendo que, o tempo de adsorção de 5 minutos das AuNPs.MES com PAH apresentaram melhor linearidade e reprodutibilidade para fabricação das bicamadas. A adsorção das bicamadas de AuNPs.MES e PAH, bem como, a intercalação destas com os diferentes materiais PANi-ES e argila MMT-Na⁺, estão demonstradas e discutidas na próxima seção.

Caracterização por espectroscopia UV-vís

Inicialmente, caracterizou-se filmes LbL de AuNPs.MES intercaladas com PAH, conforme estudos realizados após a cinética. Posteriormente, diferentes arquiteturas supramoleculares foram obtidas para as AuNPs.MES intercaladas com a PANi-ES e argila MMT-Na⁺. Mais especificamente, filmes LbL de PAH/AuNPs.MES foram fabricados a partir da imersão do substrato de quartzo na solução de PAH por um período de 3 minutos, seguido da imersão na solução de lavagem. Posteriormente, imerso na suspensão coloidal de AuNPs.MES por um período de 5 minutos, seguido da lavagem. Após cada ciclo de adsorção o substrato é vagorosamente secado e submetido à espectroscopia UV-vís. As Figuras 50(A) e 50(B) ilustram os espectros UV-vís a cada bicamada para o filme LbL de PAH/AuNPs.MES e o gráfico de absorvância em função do número de bicamadas.

Figura 50: (A) Espectros UV-vís para o filme LbL de PAH/AuNPs.MES, composto de 10 bicamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorbância em função do número de bicamadas do filme LbL PAH/AuNPs.MES, pontos extraídos em comprimento de onda de 586 nm. O gráfico inserido corresponde ao processo de lavagem após a 10^a bicamada.



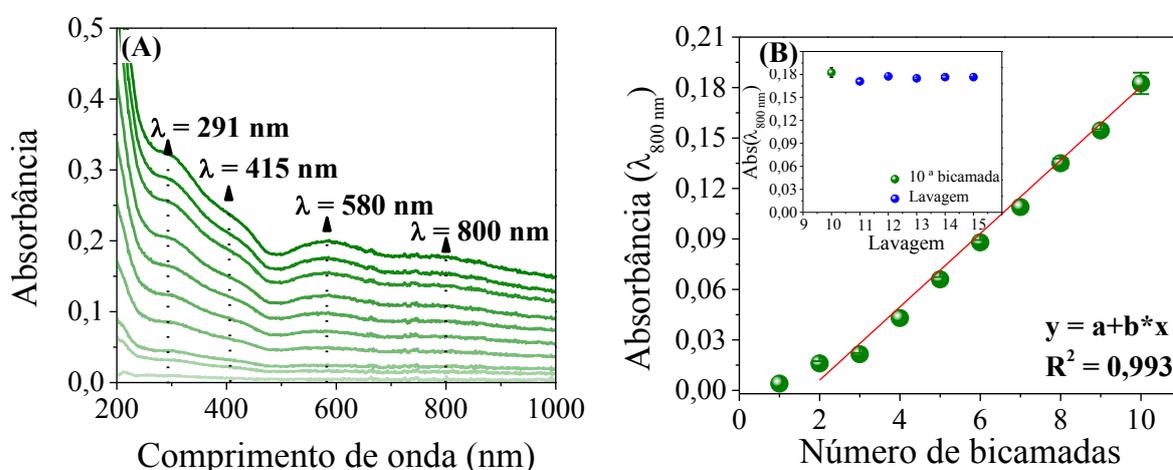
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 50(A) os espectros de absorbância para cada bicamada do filme LbL de PAH/AuNPs.MES, apresentando uma leve banda em 586 nm referente aos plasmon de superfícies das AuNPs.MES (ZOU et al., 2006). A intensidade deste banda diminui, devido ao encapsulamento das nanopartículas pelo tiol MES, que inibem a exposição dos elétrons da superfície das nanopartículas, conseqüentemente diminuindo o efeito plasmônico. Através da Figura 50(B) é possível verificar o regime de adsorção das bicamadas de PAH/AuNPs.MES. Nota-se a interação entre os materiais com o aumento linear na absorbância a cada bicamada depositada na superfície do substrato, além da reprodutibilidade para fabricação do filme. A aderência das bicamadas na superfície do substrato, foi realizada através do processo de lavagem após adsorção da 10^a bicamada. Para isso, o substrato contendo o filme foi imerso em uma solução de lavagem por um período de 15 minutos e mantido sob agitação. Após esse período o substrato é retirado da solução, secado e então retirado um espectro, este processo é repetido completan-se 5 ciclos de lavagem.

Verifica-se no gráfico inserido na Figura 50(B), que houve pequena diminuição na absorbância para cada ciclo de lavagem, calculou-se a permanência de 93% de material aderido na superfície do substrato. Posteriormente, as AuNPs.MES foram intercaladas com a PANi-ES. Para isso, o substrato foi imerso na suspensão de PANi-ES por um período de três

minutos, seguido do processo de lavagem e posteriormente, por 5 minutos na suspensão coloidal de AuNPs.MES. As Figuras 51(A) e 51(B) ilustram a adsorção a cada bicamada para os filmes LbL de PANi-ES/AuNPs.MES.

Figura 51: (A) Espectros UV-vís para o filme LbL de PANi-ES/AuNPs.MES, composto de 10 bicamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorbância em função do número de bicamadas para o filme LbL de PANi-ES/AuNPs.MES, pontos extraídos em comprimento de onda de 800 nm. O gráfico inserido corresponde ao processo de lavagem após a 10ª bicamada.



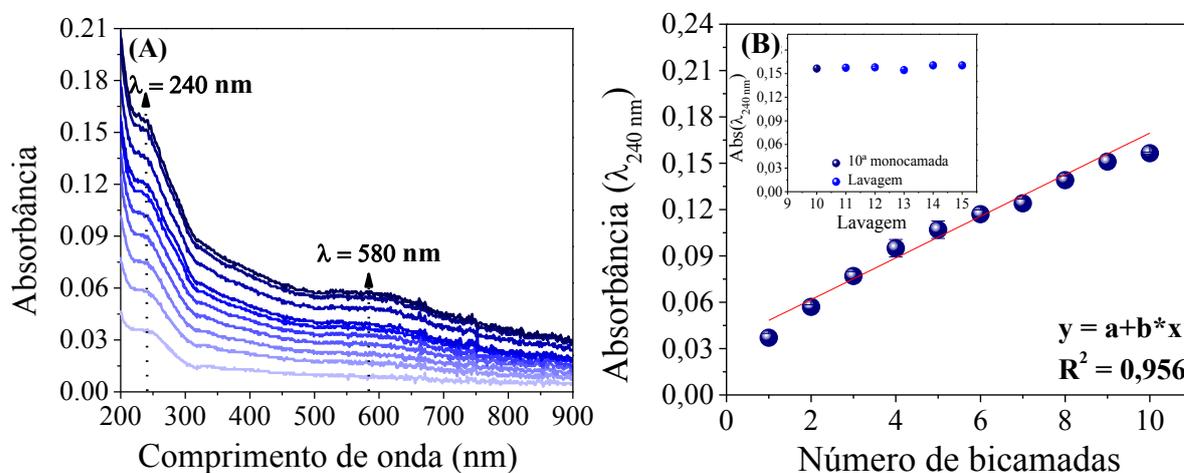
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nos espectros UV-vís da Figura 51(A) as bandas características da PANi-ES em comprimentos de onda de 290 e 415 nm, que corresponde à transição do elétron do orbital ligante π para o orbital anti-ligante π^* dos anéis benzenos para os anéis quinóides. A banda em 415 nm que está associado à transição do elétron do orbital anti-ligante π^* para a banda polarônica. A diminuição na intensidade da banda em 415 nm ocorre devido a dopagem do polímero, consequentemente, a banda em 600 nm característica da PANi-EB (desdopada) é deslocada para comprimento de onda maiores, em torno de 800 nm. Isto é causado por uma deslocalização de elétrons na cadeia polimérica, resultante da formação da banda polarônica pela inserção de cargas durante o processo de dopagem da PANi-ES (LI et al., 2010; RIUL JR., 1995). Em relação a banda de dopagem da PANi-ES em 800 nm não aparece tão evidente, devido à interação com as AuNPs.MES e sobreposição com a banda em 580 nm características das nanopartículas. Essas especulações são posteriormente complementadas com os espectros de FTIR e Raman.

A adsorção efetiva das bicamadas pode ser visualizada através da Figura 51(B), pelo gráfico de absorvância em função do número de bicamadas obtido através do comprimento de onda de 800 nm. O aumento linear na absorvância a cada bicamada, indica que uma mesma quantidade de material foi adsorvido na superfície do substrato. Após a adsorção da 10^a bicamada, o filme foi submetido ao processo de lavagem. Nota-se no gráfico inserido na Figura 51(B) que não houve queda significativa na absorvância, calculou-se a permanência de 94% dos materiais aderidos na superfície do substrato após os 5 ciclos de lavagem.

Para caracterização das AuNPs.MES com a argila MMT-Na⁺, inicialmente o substrato foi imerso por um período de 3 minutos na solução de PAH, ressalta-se que a adsorção do polieletrólito foi feito somente para a primeira camada. Posteriormente, o substrato foi imerso na suspensão de AuNPs.MES, seguido do processo de lavagem para remoção do excesso de material e imerso na dispersão de argila MMT-Na⁺. Embora as AuNPs.MES e as argilas apresentem cargas negativas, caracterizou-se a mesma com as argilas a fim de verificar a possibilidade de interação entre os materiais. Observa-se nos espectros UV-vís da Figura 52(A) que foi possível estabelecer interações entre os materiais, através da Figura 52(B) é possível verificar o regime de adsorção das bicamadas, pelo gráfico de absorvância em função do número de bicamadas.

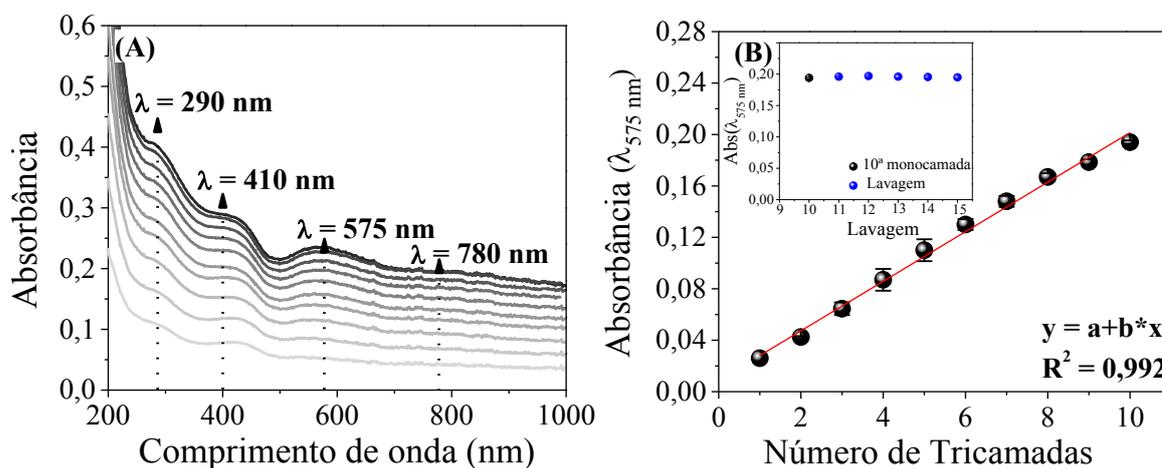
Figura 52: (A) Espectros UV-vís para o filme LbL de (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, composto de 10 bicamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorvância em função do número de bicamadas para o filme LbL de (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, pontos extraídos em comprimento de onda de 240 nm. O gráfico inserido corresponde ao processo de lavagem após a 10^a bicamada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nos espectros ilustrados na Figura 52(A) para o filme LbL de (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, duas bandas identificadas nos comprimentos de onda de 240 e 580 nm. A banda em 240 nm correspondente à transição eletrônica dos grupos Fe-OH presente na estrutura cristalina da argila (KARICKHOFF; BAILEY, 1973), e a banda em 580 nm referente à banda plasmônica das AuNPs.MES (ZOU et al., 2006). A partir do comprimento de onda em 240 nm obteve-se o gráfico de absorvância em função do número de bicamadas, conforme ilustrado na Figura 52(B). Observa-se que houve um aumento linear e uma boa reprodutibilidade para fabricação dos filmes. Após a adsorção da 10^a bicamada efetuou-se o processo de lavagem para verificar a aderência das bicamadas na superfície do substrato. Nota-se no gráfico inserido na Figura 52(B) que não houve queda na absorvância, indicando que as bicamadas estão fortemente aderidas na superfície. Por fim, obteve-se os espectros a cada tricamada para os filmes LbL compostos de PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, ilustrados nas Figuras 53(A) e 53(B).

Figura 53: (A) Espectro UV-vís para o filme LbL de PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, compostos de 10 tricamadas depositadas em substrato de quartzo. (B) Absorvância em função do número de tricamadas para o filme LbL de PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, pontos extraídos em comprimento de onda de 575 nm. O gráfico inserido corresponde ao processo de lavagem após a 10^a tricamada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos espectros ilustrados na Figura 53(A) é possível identificar evidentemente duas bandas características da PANi-ES em 290 e 410 nm. A banda em 290 nm corresponde à transição do elétron do orbital ligante π para um orbital anti-ligante π^* dos anéis benzenos

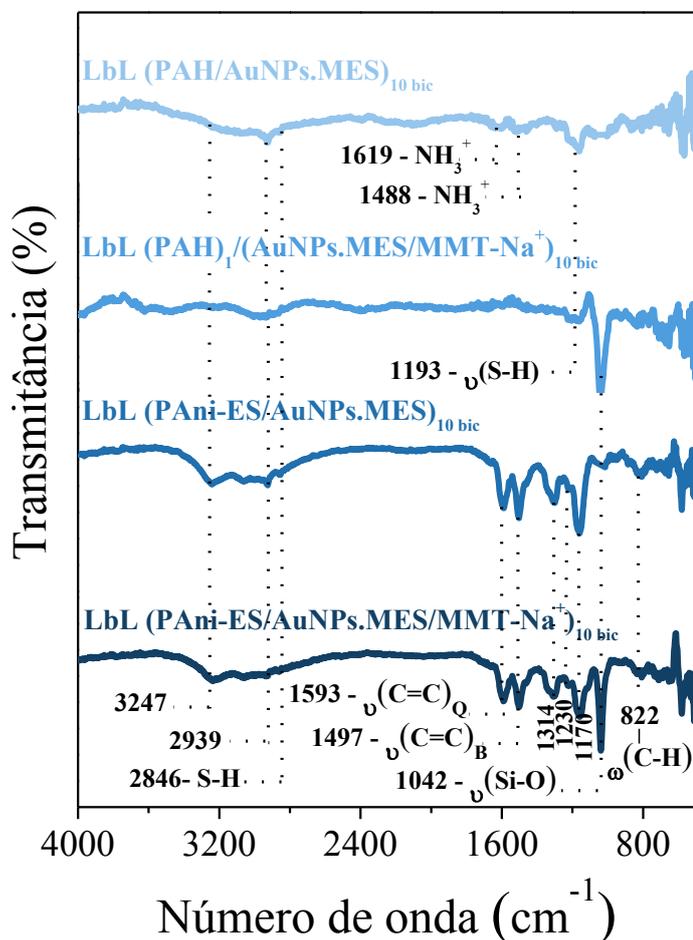
para os anéis quinóides. A segunda banda em 410 nm é associada à transição do elétron do orbital anti-ligante π^* para a banda polarônica (LI et al., 2010; RIUL JR., 1995). Uma leve banda em 575 nm é identificada, característica das AuNPs.MES, a região identificada por 780 nm corresponde a região em que a banda polarônica da PANi-ES deveria estar evidenciada. Esse fenômeno ocorre possivelmente devido as interações da PANi-ES com as AuNPs, entretanto, as alterações nas propriedades condutoras do polímero só é confirmada através de estudos por espectroscopia FTIR e Raman.

Através do gráfico ilustrado na Figura 53(B) verifica-se o regime de adsorção e interação entre os materiais, através da absorvância em função do número de tricamadas depositadas. Observa-se um aumento linear na absorvância, indicando uma adsorção regular em que uma mesma quantidade de material é adsorvido na superfície do substrato. Nota-se no gráfico inserido na Figura 53(B) que não houve queda na absorvância após os 5 ciclos de lavagem do filme, indicando que os materiais estão fortemente aderidos na superfície do substrato. As caracterizações através de espectroscopia UV-vis foram eficientes para verificar a adsorção e interações entre os materiais para compor arquiteturas de filmes, e são viáveis para posterior aplicação como unidades sensoriais. No que diz respeito às interações envolvidas entre os materiais, resultados de FTIR e Raman complementam os resultados obtidos por espectroscopia UV-vís.

Caracterização por espectroscopia FTIR

A caracterização por espectroscopia de FTIR realizada para as amostras dos filmes LbL foram compostas de 10 bicamadas PANi-ES/AuNPs.MES e (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, e para o filme de nanocompósito 10 tricamadas de PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺. Ressalta-se que anterior às análises dos filmes a linha de base é feita com substrato de sílcio puro e limpo, o qual é subtraído posteriormente às caracterizações dos filmes. Os espectros de FTIR para as diferentes arquiteturas dos filmes LbL estão ilustrados na Figura 54.

Figura 54: Espectros de FTIR para as diferentes arquiteturas dos filmes LbL de PAH/AuNPs.MES, (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, PANi-ES/AuNPs.MES e PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, depositados em substratos de sílcio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O primeiro espectro ilustrado na Figura 54 corresponde ao filme LbL de PAH/AuNPs.MES, observa-se que há muito ruído ao longo do espectro, que ocorre devido à espessura muito fina do filme. No entanto, é possível identificar algumas bandas características dos materiais em 2939, 2846, 1619, 1488 e 1193 cm^{-1} . As bandas mais fracas em 1619 e 1488 cm^{-1} correspondem aos modos de vibração tesoura e balanço do NH_3^+ do PAH. A banda em 2846 cm^{-1} atribuída ao grupo S-H aparece com menor intensidade, possivelmente devido à interação do enxofre com as AuNPs e uma banda de intensidade média em 2939 cm^{-1} correspondente à deformação axial simétrica do grupo N-H. Além dessas bandas, uma banda característica do enxofre com as AuNPs aparece em 1193 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento da interação S-Au (ZOU et al., 2006).

Para o espectro do filme LbL de (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ observa-se a presença de apenas uma banda intensa em 1039 cm⁻¹ correspondente ao estiramento do grupo Si-O da argila. As demais bandas ficam omitidas ou são alteradas, devido a presença das AuNPs.MES. Através da Tabela 11 é possível verificar a diferença nas principais bandas características da argila para os filmes LbL ausentes e presentes de AuNPs.MES.

Tabela 11: Comparação dos deslocamentos e alterações das bandas de FTIR para os filmes LbL de argila MMT-Na⁺ na ausência e na presença das AuNPs.MES.

<i>Atribuições</i>	<i>Número de onda (cm⁻¹)</i>	
<i>Argila montmorillonita (MMT-Na⁺)</i>	<i>*Filme LbL de PEI/MMT-Na⁺</i>	<i>Filme LbL de (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺</i>
Estiramento do grupo OH	3627	-----
Estiramento Si-OH	-----	-----
Estiramento da ligação Si-O	1040	1042
Deformação do grupo Al-O	526	-----
Deformação da ligação Si-O	462	-----

**Valores extraídos da Fonte (DE BARROS et al., 2014).*

Observa-se no terceiro espectro as bandas características da PANi-ES em 1593, 1497, 1314, 1230, 1170 e 822 cm⁻¹ no filme LbL de PANi-ES/AuNPs.MES. Sendo que, as bandas em 1593 e 1497 cm⁻¹ são atribuídas às deformações axial das ligações C-C dos anéis quinóides e benzenóides. As bandas em 1314 e 1230 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações de deformações axial das aminas secundárias C-NH₃ e ao estiramento do cátion radical C-N⁺. As bandas em 1170 e 827 cm⁻¹ estão associadas à vibração do N=anel e à deformação angular fora do plano dos grupos C-H do anel (FERREIRA et al., 2002; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, [s.d.]). Há também uma banda em 3247 cm⁻¹ atribuída a deformação angular das aminas secundárias dos anéis aromáticos. As bandas em 2939 e 2846 cm⁻¹ correspondem aos grupamentos de enxofre e grupos sulfônicos do tiol MES. As bandas características do tiol aparecem com menor intensidade, devido às interações estabelecidas com as AuNPs, a banda atribuída ao grupo S-H que corresponde ao modo vibracional de estiramento aparece na faixa de 2849 cm⁻¹.

Em comparação com os filmes LbL de PANi-ES ausentes de AuNPs, foram observados alguns deslocamentos para as bandas características do polímero, as quais estão atribuídas na Tabela 12. Um comportamento similar é observado para o filme composto de PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, bandas características da PANi-ES são identificadas nos mesmos números de onda para o filme LbL de PANi-ES/AuNPs.MES, as alterações dessas bandas também são atribuídas na Tabela 12. Ressalta-se que é possível identificar nos filmes LbL de PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ a banda intensa característica da argila em 1042 cm⁻¹ referente ao estiramento do grupo Si-O. Portanto, os deslocamentos significativos nas bandas da PANi-ES na presença das AuNPs.MES revelam uma maior interação entre polímero-AuNPs.MES do que polímero-argila. Especificamente, a banda em 1246 cm⁻¹ é deslocada para menor número de onda na presença das AuNPs.MES que aparece na região de 1230 cm⁻¹, indicando a interação dos grupos sulfônicos (SO₃) do tiol que encapsula as nanopartícula com o cátion radical C-N⁺ da PANi-ES. Acredita-se que as AuNPs.MES induzem uma dopagem secundária na PANi-ES, devido as interações dos grupos SO₃⁻ com o pol Essas interações são posteriormente mais exploradas através da caracterização por espectroscopia Raman, complementando as evidências sugeridas por FTIR.

Tabela 12: Comparação do deslocamento das bandas de FTIR para os filmes LbL de PANi-ES e argila na ausência na presença das AuNPs.MES.

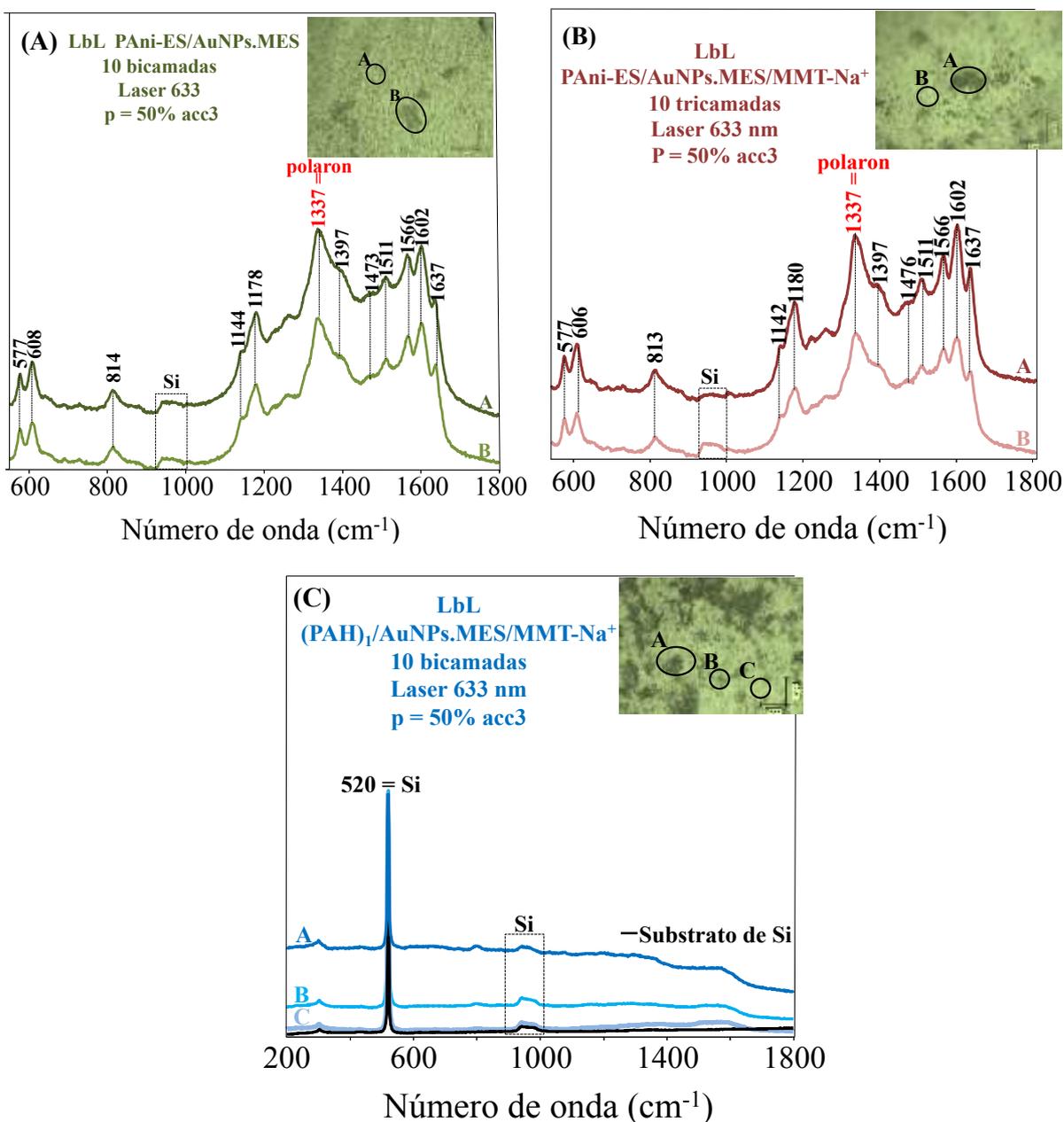
<i>Atribuições</i>	<i>Número de onda (cm⁻¹)</i>			
	<i>Polianilina (PANi)</i>	<i>*Filme LbL de PANi-ES/PVS</i>	<i>Filme LbL de PANi-ES/AuNPs.MES</i>	<i>*Filme LbL de PANi-ES/MMT-Na⁺</i>
Estiramento C–C (benzenóide)	1493	1497	1493	1497
Estiramento das aminas secundárias	1325	1314	1325	1314
Estiramento do cátion radical C–N ⁺	1246	1230	1246	1230
Vibração da ligação N=anel	1159	1170	1159	1170
Deformação fora do plano C–H do anel benzênico	815	822	-----	822

**Valores extraídos da Fonte (DE BARROS et al., 2014).*

Caracterização por espectroscopia Raman

A caracterização por espectroscopia Raman dos filmes LbL de PANi-ES/AuNPs.MES, (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ e nanocompósito de PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, foram realizadas utilizando as mesmas amostras caracterizadas por de FTIR. Através dos espectros ilustrados nas Figuras 55(A), 55(B) e 55(C), é possível investigar a sinergia entre os materiais, bem como, alterações nas propriedades intrínsecas de cada um. Micrografias ópticas obtidas pelo microscópio acoplado ao Raman permitem investigar e coletar os espectros em diferentes regiões dos filmes, os espectros são identificados por A, B e C que correspondem aos pontos indicados nas micrografias ópticas inseridas em cada Figura.

Figura 55: Espectros de Raman para os filmes LbL de PANi-ES/AuNPs.MES (A), PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ (B) e (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ (C), depositados em substrato de silício.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nos espectros ilustrados na Figura 55(A) bandas predominantes da PANi-ES em 577, 608, 814, 1144, 1178 1337, 1397, 1473, 1511, 1566, 1602 e 1637 cm⁻¹. As bandas que caracterizam a dopagem da PANi-ES encontram-se em 1337, 1397 e 1473 cm⁻¹, que correspondem ao estiramento do cátion radical na ligação C-N⁺, ao estiramento nas ligações C-N-C e C=N e as vibrações de estiramento das ligações C=N e CH=CH. Observa-se que a

banda em 1473 cm⁻¹ praticamente não aparece, esta banda pode ser correlacionada com o aumento na intensidade da banda em 1337 cm⁻¹ que corresponde a banda polarônica (C-N⁺) (FERREIRA et al., 2003). Além disso, observa-se que quando a dopagem da PANi-ES está mais acentuada outras bandas aparecem com maior intensidade, as quais estão localizadas em 1566, 1602 e 1637 cm⁻¹ (DO NASCIMENTO; TEMPERINI, 2008; FERREIRA et al., 2002, 2003). Os espectros extraídos de diferentes regiões do filme revelam deslocamentos consideráveis para algumas bandas, devido a presença das AuNPs.MES, os quais estão apresentados na Tabela 13 para os filmes LbL de PANi-ES ausentes de AuNPs.MES. O mesmo comportamento foi observado nos espectros Raman para o filmes LbL de nanocompósito PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, ilustrados na Figura 55(B). Observa-se bandas predominantes da PANi-ES para diferentes regiões do filme, em comparação ao filme LbL de PANi-ES/MMT-Na⁺ ausente de AuNPs.MES verificou-se deslocamentos para algumas bandas, as quais estão atribuídas e demonstradas na Tabela 13.

Tabela 13: Comparação das principais bandas da PANi-ES para os filmes LbL de PANi-ES/PVS e PANi-ES/AuNPs.MES e PANi-ES/MMT-Na⁺ e PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺.

<i>Atribuições</i>	<i>Número de onda (cm⁻¹)</i>				
	<i>Polianilina (PANi)</i>	<i>*Filme LbL de PANi-ES/PVS</i>	<i>Filme LbL de PANi-ES/AuNPs.MES</i>	<i>*Filme LbL de PANi-ES/MMT-Na⁺</i>	<i>Filme LbL de PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺</i>
Estiramento do cátion radical C-N ⁺		1335	1337	1335	1337
Estiramento do cátion radical C=N e CH-CH dos anéis quinóides		1488	1473	1486	1476

**Valores extraídos da Fonte (DE BARROS et al., 2014).*

Nota-se na Tabela 13 que os principais deslocamentos estão associados às bandas características do estado de dopagem da PANi-ES. Corroborados aos resultados de FTIR esses deslocamentos são provenientes de uma dopagem secundária, causada pelos grupos SO₃⁻ do

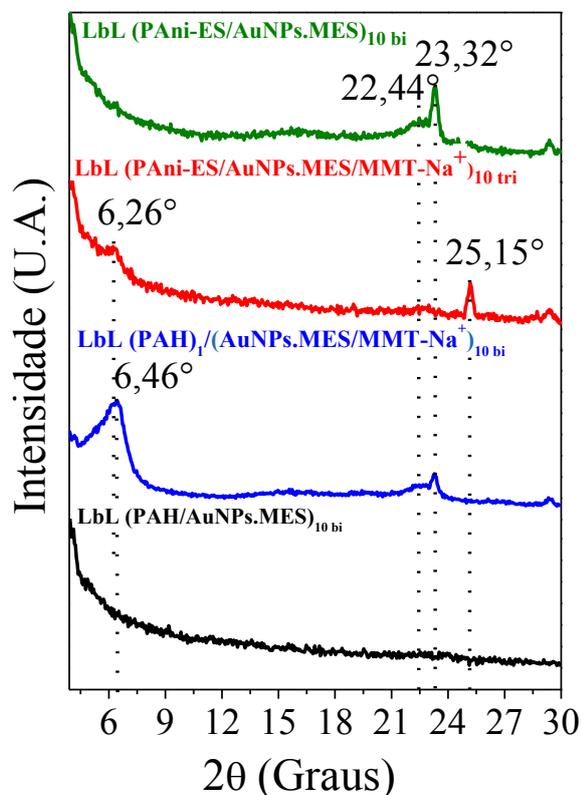
tiol que encapsula as AuNPs. Os grupos sulfônicos do tiol atuam como um ácido orgânico fraco, aumentando a condutividade da PANi-ES.

Para o filme LbL de (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ nota-se nos espectros da Figura 55(C) que a presença das AuNPs.MES diminuem a fluorescência da argila dos espectros Raman de argila. Além disso, observa-se na micrografia óptica que a morfologia do filme é distinguida por regiões de agregados e regiões ausentes da adsorção de materiais. Os espectros extraídos nas diferentes regiões identificados por A, B e C na micrografia, indicaram que as regiões A e B, encontra-se maior concentração de material e a região identificada por C menor concentração de material. Portanto, os espectros Raman revelam que a presença das AuNPs.MES para as arquiteturas de filmes LbL caracterizados favorecem nas propriedades da PANi-ES, aumentando a condutividade através do processo de dopagem secundária estabelecida com os grupos SO₃. Em relação ao filme LbL composto de argila verificou-se que há diminuição na fluorescência, favorecendo para a caracterização nos espectros do filme de nanocompósito.

Caracterização por Difratomia de Raio X

Difratogramas de raio X foram coletados utilizando as mesmas amostras caracterizadas por FTIR e Raman, compostas por 10 bicamadas para os filmes LbL de PANi-ES/AuNPs.MES e (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ e 10 tricamadas para os filmes LbL de PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, depositadas em substratos de sílcio. A Figura 56 ilustra os difratogramas para as diferentes arquiteturas dos filmes LbL, esta caracterização permite verificar a modificação no espaçamento interlamelar da argila, bem como, a influência das AuNPs.MES em ambos materiais.

Figura 56: Difratogramas de raio X para os filmes LbL de PAni-ES/AuNPs.MES composto de 10 bicamadas, PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ composto de 10 tricamadas, (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ composto de 10 bicamadas e PAH/AuNPs.MES composto de 10 bicamadas, depositadas em substratos de silício.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Obseva-se no primeiro difratograma para o filme LbL de PAni-ES/AuNPs.MES um pico na região de $2\theta = 23,32^\circ$ e um leve “ombro” sobreposto em $2\theta = 22,44^\circ$, que pode estar associado as AuNPs.MES. Neste caso, o pico amorfo característico de materiais poliméricos não foi observado, como previsto na região entre $2\theta = 9^\circ$ e $2\theta = 19^\circ$. Por outro lado, observa-se nos filmes LbL mistos de PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ e (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ um deslocamento nos picos característicos da argila em $2\theta = 6,26^\circ$ e $2\theta = 6,46^\circ$, respectivamente. Comparados aos resultados obtidos anteriormente para filmes LbL ausentes de AuNPs.MES (DE BARROS et al., 2014), verifica-se na Tabela 14 o aumento no espaçamento interlamelar das argila na presença das nanopartículas.

Tabela 14: Comparação para os valores de espaçamento basal calculados para argila MMT-Na⁺ pura, para os filmes LbL de argila (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ e PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺. Valores comparativos para os filmes LbL ausentes de AuNPs.MES.

	2θ (graus)	Espaçamento interlamelar (nm)
<i>*MMT-Na⁺ puro (pó)</i>	7,1	1,24
<i>*Filme LbL PEI/MMT-Na⁺</i>	6,8	1,31
<i>Filme LbL de (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺</i>	6,46	1,37
<i>*Filme LbL PAni-ES/MMT-Na⁺</i>	7,3	1,21
<i>Filme LbL PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺</i>	6,26	1,41

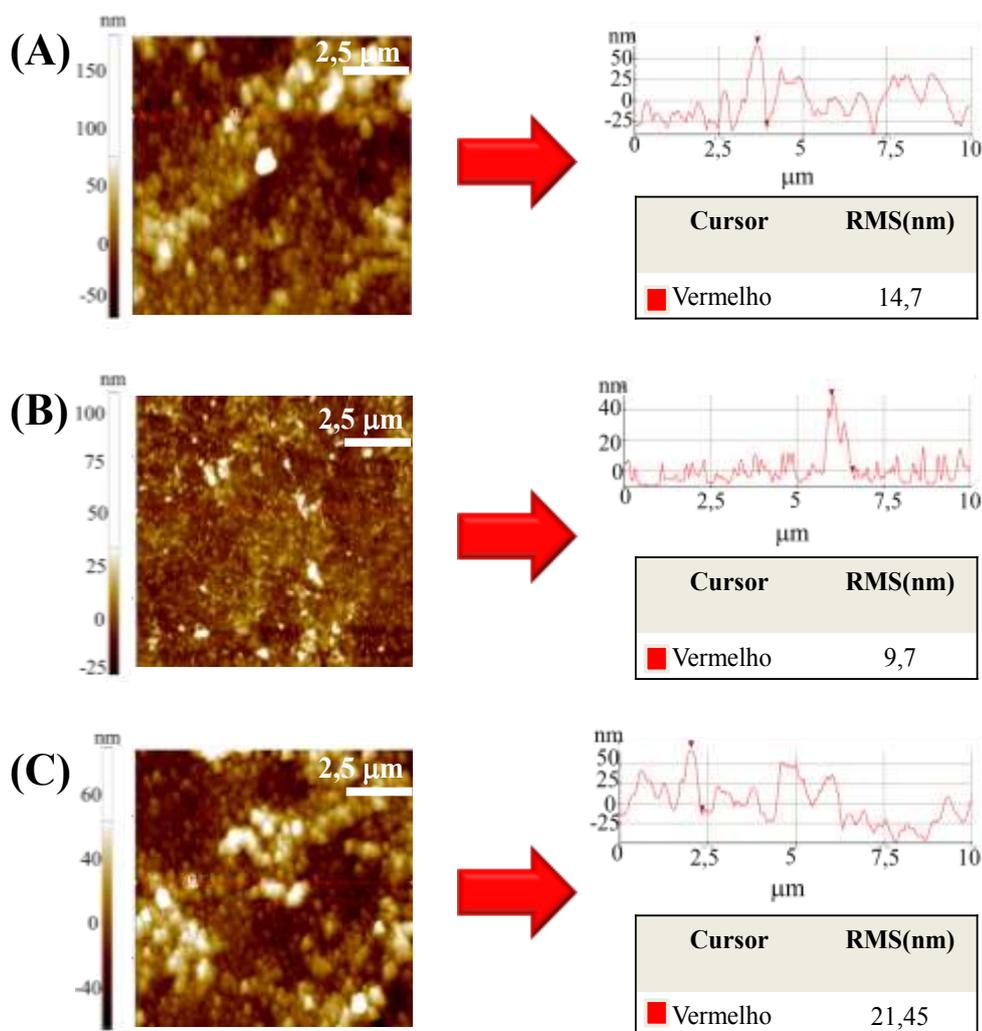
**Valores extraídos da Fonte: (DE BARROS et al., 2014).*

Verifica-se na Tabela 14, que a intercalação do polímero entre as lamelas de argila é confirmada pelo aumento do espaçamento basal, para o filme LbL composto de PAni-ES e argila houve um aumento interlamelar de 1,21 nm para 1,41 nm para o filme LbL de PAni-ES, argila e AuNPs.MES. Ressalta-se ainda que as interações polímero-AuNPs.MES são maiores do que as interações argila-AuNPs.MES, sugere-se que essas interações PAni-ES-AuNPs.MES permitem o estendimento da cadeia polimérica, conseqüentemente, aumentando o espaçamento interlamelar. Por outro lado, observa-se também um aumento no espaçamento interlamelar para o filme LbL de argila intercalada com as AuNPs.MES de 1,37 nm, na ausência das AuNPs.MES o espaçamento foi de 1,31 intercalada com polieletrólito PEI (DE BARROS et al., 2014). De maneira geral, os difratogramas de raio X revelam que as interações PAni-ES-AuNPs são mais fortes do que argila-AuNPs.MES, entretanto há uma enorme influência das AuNPs.MES nas propriedades da argila em ambos os casos. Sugere-se que o nanocompósito obtido para o filme LbL de PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ pode ser classificado como um nanocompósito intercalado, a diminuição e quase desaparecimento do pico na região de $2\theta = 6,26^\circ$ indica a parcial delaminação das lamelas de argila. Enquanto que, o alargamento no pico em $2\theta = 6,46^\circ$ para o filme LbL de (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ indica a obtenção de um nanocompósito desordenado. Associado à estes resultados as análises de AFM auxiliam na compreensão das interações entre os materiais.

Caracterização por Microscopia de Força Atômica

Filmes LbL compostos de 10 bicamadas de PAni-ES/AuNPs.MES e (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ e 10 tricamadas de PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, foram depositados em substratos de quartzo e caracterizados por AFM. As micrografias referente as diferentes arquiteturas estão ilustradas nas Figuras 57(A), 57(B) e 57(C).

Figura 57: Micrografias referentes aos filmes LbL de PAni-ES/AuNPs.MES (A), (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ (B) e nanocompósito de PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ (C). Amostras depositadas em substrato de quartzo, compostas por 10 bicamadas para as arquiteturas de PAni-ES/AuNPs.MES e (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ e 10 tricamadas para o filme de PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺.



Fonte: Elaborada pelo autor.

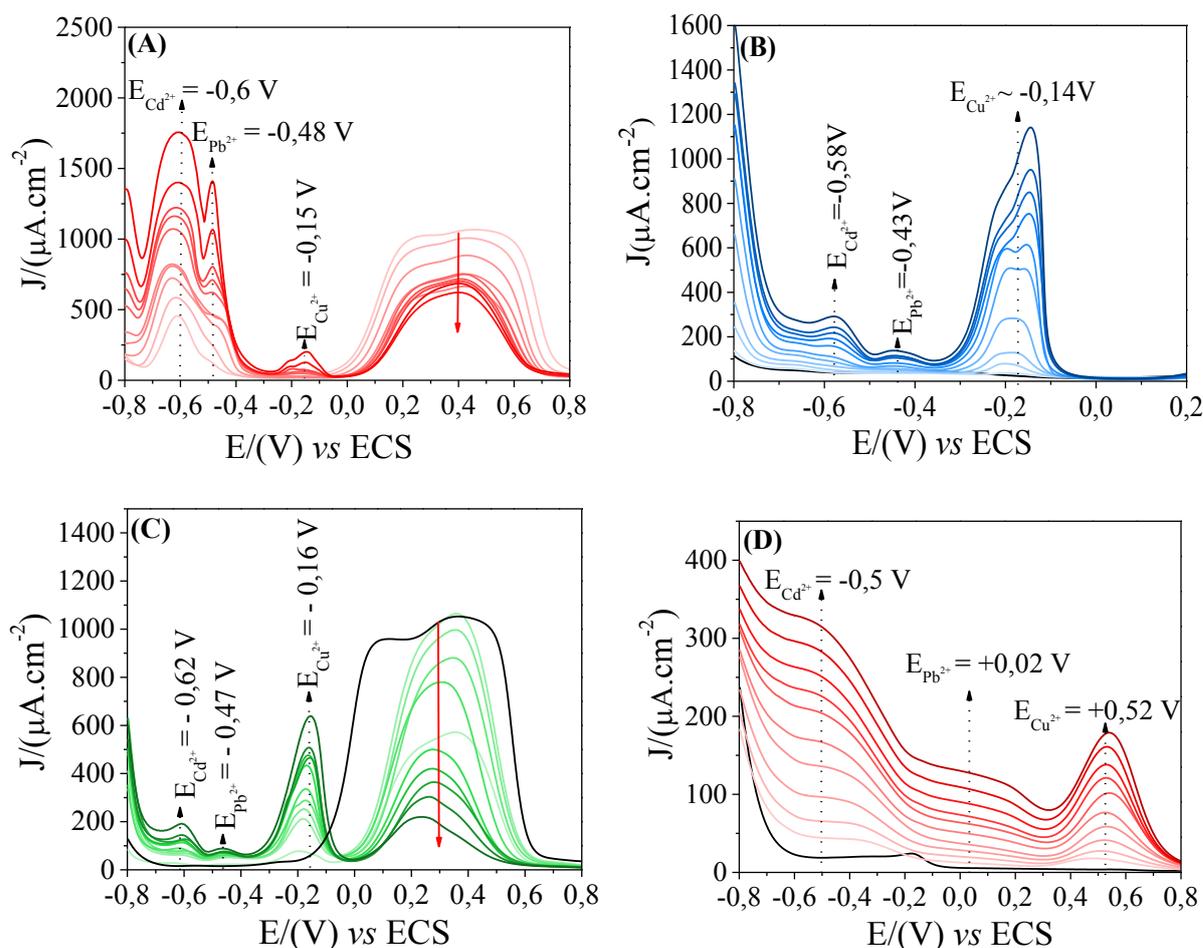
Observa-se nas micrografias ilustradas nas Figuras 57(A), 57(B) e 57(C) que os filmes LbL de PAni-ES/AuNPs.MES, (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ e PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ apresentam uma adsorção homogênea ao longo da superfície, com algumas regiões de agregados. Verifica-se as micrografias ilustradas nas Figura 57(A) e Figura 57(C) para os filmes LbL de PAni-ES/AuNPs.MES e PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ apresentam uma morfologia bastante similar, entretanto, é difícil distinguir as características morfológicas de cada material. A indução das AuNPs.MES para dispersão das lamelas de argila na matriz polimérica pode ser justificada pelo aumento na rugosidade média do filme de PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ de 21,45 nm, em comparação à rugosidade média de 14,7 nm para o filme LbL de PAni-ES/AuNPs.MES. Por outro lado, observa-se na micrografia ilustrada na Figura 57(B) as lamelas de argilas dispersas ao longo da superfície com algumas regiões de agregado, apresentando uma rugosidade média de 9,7 nm. Embora não tenha sido feito análises em comparação com filmes LbL dos respectivos materiais ausentes de AuNPs.MES, acredita-se que há uma enorme influência das AuNPs.MES para o aumento da rugosidade observada para o filme de nanocompósito. Estas análises serão refeitas para filmes LbL nas diferentes arquiteturas, compostas de uma única bicamada e uma única tricamada para o filme de nanocompósito. Análises para os filmes LbL ausentes das AuNPs.MES também serão realizadas, a fim de obter informações mais conclusivas da influência das nanopartículas, para posterior publicação dos resultados na forma de artigo.

Análises Eletroquímicas para os filmes LbL – Voltametria de Onda Quadrada de Redissolução Anódica

Filmes LbL compostos das diferentes arquiteturas foram depositados em substratos de ITO e caracterizados através de voltametria de onda de redissolução anódica, para detecção simultânea dos íons metálicos de Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺. Para estes filmes observou-se que aplicando-se determinado potencial de adsorção dos íons metálicos na superfície dos eletrodos durante as análises eletroquímicas, ocorria o desprendimento do filme. Portanto, fez-se necessário a otimização do sistema tanto para a fabricação dos filmes, quanto para os parâmetros determinantes para análise. A princípio nossa tentativa foi buscar respostas de acordo com trabalhos desenvolvidos na literatura, verificou-se em muitos trabalhos que incluem a utilização de nanopartículas de ouro a necessidade de fabricação de bicamadas de

suporte para melhorar a aderência das bicamadas subsequentes (ZHANG; SRINIVASAN, 2007, 2008). Estas por sua vez, são compostas dos mesmos materiais porém, com um tempo de adsorção maior para as quatro primeiras bicamadas. Em relação aos parâmetros eletroquímicos de análise ajustou-se o potencial de adsorção para -0,05 V mantido por um período de 180 s, com uma frequência de 15 Hz e amplitude de 50 mV, os parâmetros alterados em relação aos filmes ausentes de AuNPs.MES podem ser comparados ao trabalho publicado por *de Barros et al.* (DE BARROS et al., 2014). Os íons metálicos podem ser identificados através dos picos de oxidação característicos de cada um, através dos voltamogramas ilustrados nas Figuras 58(A), 58(B), 58(C) e 58(D).

Figura 58: Voltamogramas de onda quadrada por redissolução anódica para detecção simultânea dos íons de Cu²⁺, Pb²⁺ e Cd²⁺ para os filmes LbL de PAni-ES/AuNPs.MES (A), (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ (B), nanocompósito de PAni-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺(C) e PAH/AuNPs.MES (D). Potencial de adsorção de -0,05 V, amplitude de 50 mV e uma frequência de 15 Hz.



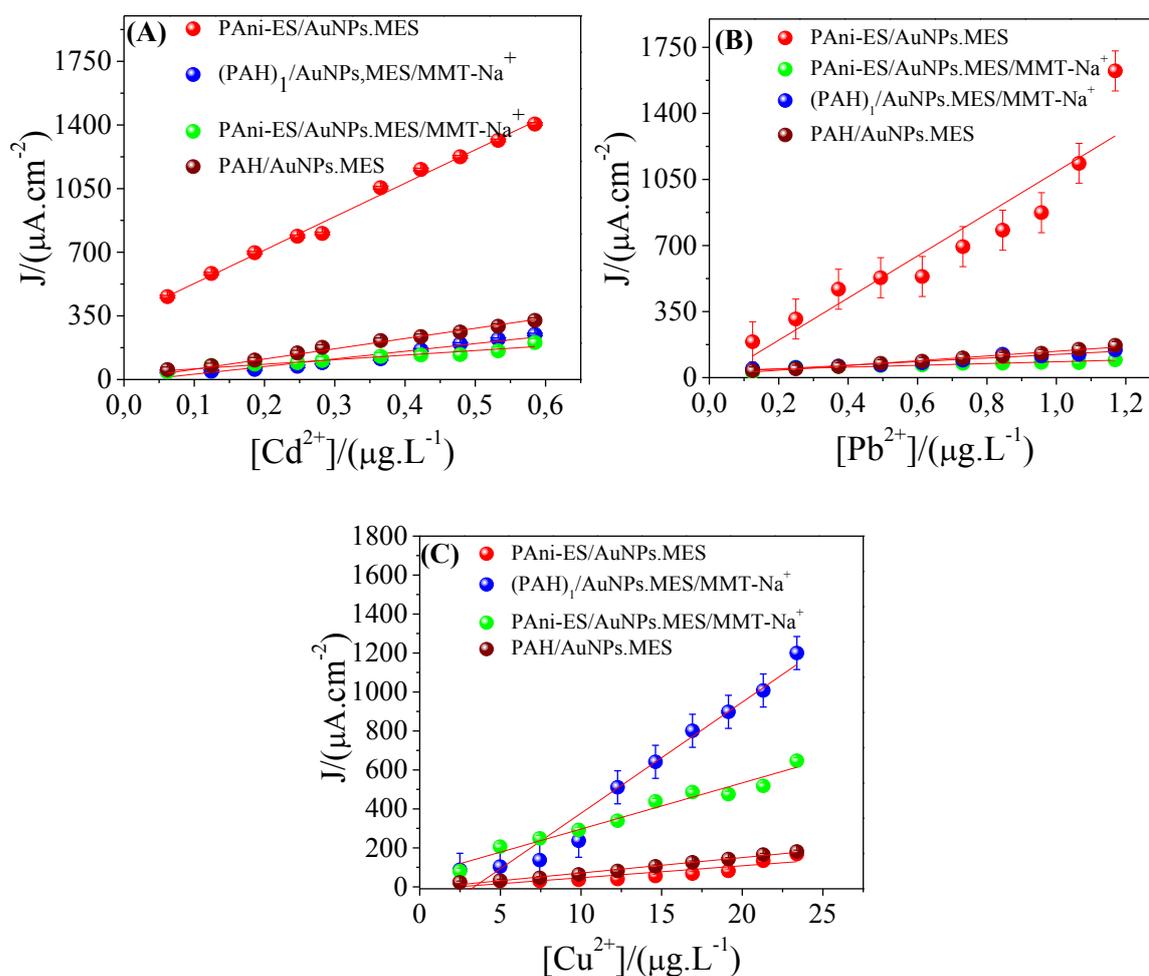
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 58(A) para o filme LbL de PAni-ES/AuNPs.MES a detecção simultânea para os três íons metálicos nos potenciais em $E_{\text{oxi}} = -0,6$ V para o Cd^{2+} , $E_{\text{oxi}} = -0,48$ V para o Pb^{2+} e $E_{\text{oxi}} = -0,15$ V para o Cu^{2+} . À medida que aumenta a concentração de analito há um aumento na intensidade de corrente, indicando a adsorção e oxidação efetiva dos íons metálicos na superfície do eletrodo. No entanto, observa-se que devido a adsorção dos íons metálicos na superfície do eletrodo ocorre alterações nas propriedades condutoras da PAni-ES. Nota-se a oxidação e a perda da atividade condutora da PAni-ES através da diminuição dos picos característicos em aproximadamente $E_{\text{oxi}} = +0,2$ V e $E_{\text{oxi}} = +0,6$ V, à medida que aumenta a concentração de analito. Por outro lado, o filme LbL de $(\text{PAH})_1/\text{AuNPs.MES/MMT-Na}^+$ ilustrado na Figura 58(B) é possível identificar separadamente os picos característicos dos íons metálicos sem que ocorra sobreposição, nos potenciais de $E_{\text{oxi}} = -0,58$ V para o Cd^{2+} , $E_{\text{oxi}} = -0,43$ V para o Pb^{2+} e $E_{\text{oxi}} = -0,14$ V para o Cu^{2+} . Ao contrário dos filmes LbL de argila MMT-Na⁺ ausentes das nanopartículas de ouro, a reprodutibilidade e a detecção é melhorada com a imobilização das AuNPs.MES para esta arquitetura.

Com relação ao filme de nanocompósito ilustrado na Figura 58 (C) observa-se que a sinergia entre os materiais PAni-ES, argila MMT-Na⁺ e AuNPs, favorece na separação e identificação dos picos característicos dos íons metálicos comparados ao filme LbL de PAni-ES/AuNPs.MES (Figura 58 (A)). A identificação para os íons metálicos é feita através dos potenciais em $E_{\text{oxi}} = -0,62$ V, $E_{\text{oxi}} = -0,47$ V e $E_{\text{oxi}} = -0,16$ V, para o Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente. Observa-se novamente a oxidação da PAni-ES à medida que aumenta a concentração de analito, com a diminuição dos picos característicos do estado de oxidação do polímero em aproximadamente $E_{\text{oxi}} = +0,2$ V e $E_{\text{oxi}} = +0,6$ V. Por fim, na Figura 58 (D) verificou-se o comportamento do filme LbL de PAH/AuNPs.MES na presença dos íons metálicos. Nota-se que os íons metálicos podem ser identificados através de picos largos e em potenciais deslocados em relação as demais arquitetura, caracterizados em potenciais de aproximadamente $E_{\text{oxi}} = -0,5$ V, $E_{\text{oxi}} = +0,02$ V e $E_{\text{oxi}} = +0,52$ V, para o Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente. Portanto, conclui-se através das voltametrias de onda quadrada que a inserção das AuNPs.MES nas arquiteturas dos sensores compostos de PAni-ES, argila MMT-Na⁺ e nanocompósito, favorecem principalmente em um aumento na atividade catalítica dos sensores. Entretanto, as AuNPs.MES caracterizadas como sensores na ausência dos demais materiais verificou-se que esta arquitetura não é viável para detecção dos íons metálicos, devido aos deslocamentos nos potenciais de oxidação característicos dos íons e a dificuldade na distinção dos picos. Através dos picos característicos dos íons metálicos identificados para

cada arquitetura, obteve-se curvas analíticas de intensidade de corrente em função da concentração de analito, que permitem obter dados de sensibilidade e limite de detecção (LD), os quais estão ilustrados nas Figuras 59(A), 59(B) e 59(C).

Figura 59: Curvas analíticas para detecção dos íons metálicos comparando as diferentes arquiteturas de filmes PANi-ES/AuNPs.MES, (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ e PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺. Em (A) detecção do cádmio, (B) detecção do chumbo e em (C) detecção do cobre.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nas curvas analíticas de densidade de corrente em função da concentração para cada íon metálico, em ambos casos as diferentes arquiteturas dos filmes LbL apresentaram uma reprodutibilidade relativamente boa. Entretanto, em alguns casos, notou-se a influência da corrente capacitiva, através da Tabela 15 verifica-se que os filmes LbL de PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ apresentam os melhores valores de sensibilidade e LD,

comparado aos filmes LbL de PANi-ES/AuNPs.MES e (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺. Além disso, obteve-se melhores LD comparado ao filme LbL das diferentes arquiteturas ausentes de AuNPs.MES, cujos valores foram de 970,0 µg.L⁻¹ para o Cd²⁺, 26,7 µg.L⁻¹ para Pb²⁺ e de 28,6 µg.L⁻¹ Cu²⁺. Enquanto que, para os filmes de nanocompósito de MMTO/AuNPs.MES/PAni-ES obteve-se valores de 0,0106 µg.L⁻¹ para o Cd²⁺, 0,0091 µg.L⁻¹ para Pb²⁺ e de 0,0230 µg.L⁻¹ Cu²⁺.

Tabela 15: Comparações dos valores de sensibilidade e limite de detecção (LD) para os sensores compostos de filmes LbL de PANi-ES/AuNPs.MES, (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ e PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺.

Analito (Metais pesados)	Eletrodo Modificado	Potencial (V)	Sensibilidade (A.µg.L⁻¹)	LD (µg.L⁻¹)
Cd ²⁺			251,8811E ⁻⁶ ± 1,5091E ⁻⁶	0,0179
Pb ²⁺	<i>Filme LbL PANi-ES/AuNPs</i>	-0,05	1200,101E ⁻⁶ ± 68,0789E ⁻⁶	0,1702
Cu ²⁺			57,0241E ⁻⁶ ± 0,7609E ⁻⁶	0,0401
Cd ²⁺			420,5931E ⁻⁶ ± 2,614E ⁻⁶	0,0186
Pb ²⁺	<i>Filme LbL (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺</i>	-0,05	477,3785E ⁻⁶ ± 2,4073E ⁻⁶	0,0151
Cu ²⁺			6,1343E ⁻⁶ ± 0,2228E ⁻⁶	0,1089
Cd ²⁺			521,3591E ⁻⁶ ± 1,8483E ⁻⁶	0,0106
Pb ²⁺	<i>Filme LbL PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺</i>	-0,05	125,5731E ⁻⁶ ± 1,5759E ⁻⁶	0,0091
Cu ²⁺			23,6973E ⁻⁶ ± 0,1819E ⁻⁶	0,0230
Cd ²⁺			18,4115E ⁻⁶ ± 2,6139E ⁻⁶	0,4259
Pb ²⁺	<i>Filme LbL PAH/AuNPs.MES</i>	-0,05	95,4756E ⁻⁶ ± 1,7391E ⁻⁶	0,0581
Cu ²⁺			7,9208E ⁻⁶ ± 2,6359E ⁻⁶	0,9983

4.5. Conclusão

A produção de filmes LbL compostos de AuNPs.MES, PANi-ES e argila MMT-Na⁺ foram eficientemente caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas, tal como UV-vís, FTIR e Raman. Tais técnicas permitiram identificar a presença de ambos materiais imobilizados na superfície do substrato, através de suas bandas características. Mais especificamente, os espectros UV-vís permitiram verificar o regime de adsorção para as diferentes arquiteturas fabricadas. Através do gráfico de absorvância em função do número de bicamadas verificou-se para o filme LbL de PAH/AuNPs.MES, PANi-ES/AuNPs.MES e nanocompósito de PANi-ES/AuNPs.MES/MMT-Na⁺, um regime de adsorção linear indicando que a cada ciclo de deposição uma mesma quantidade de material foi aderida na superfície do substrato. Por outro lado, verificou-se que o filme LbL de (PAH)₁/AuNPs.MES/MMT-Na⁺ apresenta dois regimes de adsorção, cujas etapas tendem à uma adsorção de saturação em determinados pontos. Além disso, os espectros UV-vís revelaram a influência das AuNPs.MES nas propriedades condutoras da PANi-ES, caracterizada através da banda polarônica. Em concordância com estes resultados os espectros de FTIR e Raman revelaram evidências através de deslocamentos das bandas características da PANi-ES, proveniente das interações com os grupos sulfônicos que encapsulam as AuNPs. Essas interações favorecem em uma dopagem secundária, ou seja, os grupos sulfônicos do tiol atuam como um ácido orgânico fraco aumentando a condutividade da PANi-ES.

Os difratogramas de raio X revelaram as alterações estruturais dos empacotamentos lamelares da argila, devido a presença da PANi-ES e AuNPs.MES. Em comparação aos resultados obtidos anteriormente para filmes LbL ausentes de AuNPs.MES, verifica-se que as interações polímero-AuNPs.MES, favorecem no processo de intercalação nos espaços interlamelares da argila. Acredita-se que essas interações PANi-ES-AuNPs.MES estendem a cadeia polimérica, facilitando a permeação nos espaços lamelares da argila. Essas evidências poderiam ser corroborados aos resultados de AFM, porém, as investigações realizadas por AFM não foram tão conclusivas. Sugere-se apenas que a alta rugosidade observada para os filmes pode estar associada a intercalação da PANi-ES e AuNPs.MES nos espaços interlamelares da argila. No entanto, estas análises serão posteriormente refeitas mais cautelosamente para futura publicação dos dados.

Em relação a atividade sensorial desses filmes, verificou-se um aumento na atividade catalítica dos sensores induzidos pela presença das AuNPs.MES. Em ambos os casos o aumento na atividade catalítica, favoreceu para obtenção de melhores valores de sensibilidade

e LD comparado aos filmes LbL ausentes de AuNPs.MES. Em particular, o filme de nanocompósito apresenta maior vantagem em relação as demais arquiteturas por separar os picos de oxidação dos íons metálicos mais evidentemente. Em comparação aos sensores ausentes de AuNPs.MES além do aumento da intensidade de corrente e a melhor separação do picos de oxidação dos íons metálicos, não houve a sobreposição de picos. Em relação aos valores de LD para os filmes de nanocompósitos calculou-se o valor de $0,0106 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Cd^{2+} , $0,0091 \mu\text{g.L}^{-1}$ para Pb^{2+} e de $0,0230 \mu\text{g.L}^{-1}$ Cu^{2+} para os filmes na presença das AuNPs.MES. Enquanto que, os filmes ausentes de AuNPs.MES apresentaram LD de $970,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Cd^{2+} , $26,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ para Pb^{2+} e de $28,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ Cu^{2+} .

CONSIDERAÇÕES FINAIS: Conclusão Geral

De maneira geral, verificou-se que as técnicas de fabricação de filmes, LB e LbL, foram adequadas para a produção de filmes de argilas MMTO e MMT- Na^+ , PANi-ES e AuNPs.MES, bem como, para obtenção de nanocompósitos dos respectivos materiais. Estudos superficiais e as interações entre os materiais, revelaram características interessantes comparadas aos materiais isolados. Por exemplo, os filmes LB de nanocompósito de PANi-ES/MMTO comparado aos materiais puros, mantiveram as propriedades eletroquímicas da PANi-ES na presença dos íons metálicos. Porém, verificou-se que a presença da argila no filme de PANi-ES/MMTO afeta a condutividade da PANi-ES caracterizado através dos espectros UV-vis, FTIR e Raman. Alterações nas bandas da PANi-ES para as diferentes técnicas de caracterizações são evidentemente identificadas, por exemplo, nos espectros UV-vis observou-se a diminuição da banda polarônica da PANi-ES. Nos espectros Raman alterações bruscas observou-se nas bandas da PANi-ES, com desaparecimento da nada em 615 cm^{-1} e o deslocamento significativo para a banda em 1640 cm^{-1} . Em concordância com estas observações os espectros de FTIR para o filme de nanocompósito, ocorreu a ausência das bandas de PANi-ES, concluindo-se que houve alterações nos modos vibracionais da cadeia polimérico pela influência da argila. Por outro lado, a homogeneidade das lamelas de argila imobilizadas em superfícies sólidas é induzida pela presença da PANi-ES verificada com a diminuição na rugosidade do filme de nanocompósito, comparado aos filmes LB dos materiais isoladamente. Com base nos dados de DRX e AFM sugere-se que a arquitetura de nanocompósito obtida através da técnica pode ser classificada, como um nanocompósito intercalado, porém com menores domínios de empacotamento de lamelas de argila. Em relação aos sensores eletroquímicos, verificou-se que a presença da argila no filme de PANi-ES, favorece na separação e identificação dos picos característicos dos íons metálicos comparado aos sensores compostos dos materiais individualmente.

A inserção das nanopartículas de ouro nas diferentes arquiteturas dos filmes LB citados anteriormente, revelam que as AuNPs.MES tem uma maior interação com a PANi-ES, do que com a argila MMTO, observado através das isotermas de Langmuir. Essas especulações foram confirmadas através de análises espectroscópicas, as quais revelaram as maiores interações polímero-AuNPs.MES pelo aumento na condutividade da PANi-ES. O aumento na condutividade é identificado pelos deslocamentos nas bandas da PANi-ES observados pelas análises espectroscópicas, caracterizado por uma dopagem secundária proveniente das interações dos grupos sulfônicos do tiol que encapsula as AuNPs. Esses

grupos sulfônicos atuam como um agente dopante, ou seja, um ácido orgânico fraco que dá origem a maiores portadores de carga na cadeia polimérica. Neste caso, acredita-se que essas interações favoreceram no estendimento da cadeia polimérica conseqüentemente, a intercalação nos espaços lamelares da argila. Em concordância com estes resultados verificou-se através dos difratogramas de raio X e AFM, que a interação polímero-AuNPs.MES favorece na intercalação dos materiais no espaçamento interlamelar da argila. A rugosidade média do filme LB de nanocompósito próxima ao valor obtido para o filme LB de PANi-ES/AuNPs.MES confirmam essas interações. Entretanto, nota-se ainda a indução das AuNPs.MES favorecendo na estabilidade do filme de argila, para obtenção de um filme mais homogêneo e menos rugoso quando comparado ao filme de argila ausente de AuNPs.MES. Com base nesses dados sugere-se a obtenção de nanocompósito intercalado com empacotamentos lamelares de argila menores e mais ordenados, dispersos ao longo da matriz polimérica. Além disso, o aumento na condutividade da PANi-ES proveniente das interações com as AuNPs.MES, foram claramente observadas com o aumento de intensidade de corrente dos filmes LB. A inserção das nanopartículas favoreceram ainda na atividade catalítica dos sensores, obtendo-se melhores valores de LD e sensibilidade comparado às arquiteturas dos sensores ausentes de AuNPs.MES.

Os filmes LbL de PANi-ES, argila MMT-Na⁺ e AuNPs.MES por sua vez, foram comparados aos resultados obtidos em trabalho anterior ausentes de nanopartículas metálicas (DE BARROS et al., 2014). Verificou-se a indução de uma dopagem secundária estabelecida na PANi-ES, devido aos grupos sulfônicos do tiol que encapsula as AuNPs. Essas interações foram exploradas e confirmadas através das técnicas de espectroscopias UV-vís, FTIR e Raman, as quais apresentaram deslocamentos nas bandas características da PANi-ES que evidenciaram essa dopagem. A arquitetura do nanocompósito pode ser classificada como um nanocompósito quase totalmente esfoliado, a diminuição na intensidade do pico característico da argila e quase o desaparecimento deste é caracterizado pela delaminação das lamelas de argila. As micrografias de AFM infelizmente não foram tão conclusivas, entretanto, essas análises estão sendo refeitas para melhor compreensão e posterior publicação destes resultados na forma de artigo. Em relação aos sensores eletroquímicos verificou-se o aumento na atividade catalítica destes com a inserção das AuNPs.MES, além da intensificação do sinal de corrente elétrica e a melhor separação dos picos característicos dos íons metálicos. No que diz respeito aos limites de detecção, para o filme LB de nanocompósito ausentes de AuNPs.MES obteve-se valores de 0,2631 µg.L⁻¹ para o Cd²⁺, 0,2324 µg.L⁻¹ para o Pb²⁺ e 0,2113 µg.L⁻¹ para o Cu²⁺. Na presença das AuNPs.MES obteve-se valores de 0,0047 µg.L⁻¹

para o Cd^{2+} , $0,0062 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Pb^{2+} e $0,0089 \mu\text{g.L}^{-1}$ o Cu^{2+} . Por fim, para os filmes LbL obteve-se valores de LD de $0,0166 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Cd^{2+} , $0,0911 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Pb^{2+} e $0,0230 \mu\text{g.L}^{-1}$ o Cu^{2+} . Enquanto que, para os filmes LbL ausentes de AuNPs.MES obteve-se valores de $97,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Cd^{2+} , $26,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Pb^{2+} e $28,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o Cu^{2+} (DE BARROS et al., 2014). Em ambos os casos os filmes de nanocompósitos apresentam maiores vantagens em relação aos filmes compostos dos materiais individualmente, por apresentaram os picos característicos dos íons metálicos mais evidentes.

TRABALHOS PRODUZIDOS

Artigos publicados ou aceito para publicação:

- ✚ **De Barros, Anerise** ; Ferreira, Mariselma ; Constantino, Carlos José Leopoldo; Borotoleto, José Roberto Ribeiro; Ferreira, Marystela. Synergy between polyaniline and OMT clay mineral in Langmuir-Blodgett films for the simultaneous detection of traces of metal ions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, pg. 6828-6834, 2015.
- ✚ Braunger, Maria L.; **Barros, Anerise**; Ferreira, Marystela; Olivati, Clarissa A. Electrical and electrochemical measurements in nanostructured films of polythiophene derivatives. *Electrochimica Acta*, v. 165, p. 1, 2015.
- ✚ **De Barros, A.**; Ferreira, M.; Constantino, C. J. L.; Ferreira, M. Nanocomposite based on Layer-by-Layer films of Polyaniline and montmorillonite Clay, *Synthetic Metals*, v. 197, pg. 119-125, 2014.
- ✚ Silva, J. S.; **de Barros, A.**; Simões, F. R. ; Constantino, C. J. L. ; Ferreira, M. . Layer-by-Layer films based on carbon nanotubes and polyaniline for detecting 2-chlorophenol, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 14, pg. 6586-6592, 2014.

Capítulo de Livro:

- ✚ DE OLIVEIRA, R. F.; **DE BARROS, A.**; XAVIER, A.C. F.; FERREIRA, M. Filmes Nanoestruturados: Técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) e Layer-by-Layer (LbL). In: **Nanoestruturas: Princípios e Aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. v. 1p. 121–140.

Artigo em desenvolvimento:

- ✚ Anerise de Barros, Mariselma Ferreira, Carlos José Leopoldo Constantino, Nilson Cristino da Cruz, José Roberto Bortoleto, Marystela Ferreira. *The influence of gold nanoparticles in Polyaniline and Montmorillonite Clay properties by interactions of Langmuir-Blodgett Films for sensing application*.

Trabalhos apresentados em eventos:

- ✚ “Characterization of Langmuir films composed of polyaniline and montmorillonite clay”, autores: Anerise de Barros, Mariselma Ferreira e Marystela Ferreira.

- Apresentado na forma de **poster**, X Encontro da SBPMat, realizado na cidade de Gramado, RS, 25-29 de setembro 2011.
- ✚ “*Characterization of Langmuir and Langmuir Blodgett Films of Polyaniline and Organophilic Montmorillonite Clay*”, autores: Anerise de Barros, Mariselma Ferreira e Marystela Ferreira. Apresentado na forma de **poster**, 7th International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures, ISAMN, realizado na cidade de Sorocaba, SP, 20-23 de maio de 2012.
 - ✚ “*Polyaniline intercalated in interlamela spaces of organophilic montmorillonite clay using the Langmuir-Blodgett technique for sensing application*”, autores: Anerise de Barros, Mariselma Ferreira, Carlos J. L. Constantino e Marystela Ferreira. Apresentado na forma de **poster**, International Conference Synthetic Metals, ICSM, realizado em Atlanta, GA, USA, 08-13 de julho 2012.
 - ✚ “*Nanocomposite of polyaniline and organophilic montmorillonite clay obtained by Langmuir-Blodgett (LB) technique for environmental sensor application*”, autores: Anerise de Barros, Mariselma Ferreira e Marystela Ferreira. Apresentado na forma de **poster**, XI Encontro da SBPMat, realizado na cidade de Florianópolis, SC, 23-27 de setembro 2012.
 - ✚ “*Characterization of LB films composed of polyaniline and organophilic montmorillonite clay*”, autores: Anerise de Barros, Mariselma Ferreira, Carlos J. L. Constantino e Marystela Ferreira. Apresentado na forma de **poster**, II Conferencia USP em Nanotecnologia, realizado na cidade de Itirapina, SP, 6-9 de dezembro 2012.
 - ✚ “*Environmental Sensors composed of PANi-ES and Organophilic Clay for detection of heavy metal fabricated by Langmuir-Blodgett Technique*”, autores: Anerise de Barros, Mariselma Ferreira, Carlos José L. Constantino e Marystela Ferreira. Apresentado em forma de **poster**, 5th Workshop of National Institute for Organic Electronics (INEO), realizado na cidade de Atibaia, de 24 à 27 de março de 2013.
 - ✚ “*Electrodes modified with polyaniline (PANi) and Organophilic montmorillonite (OMMT) clay by Langmuir-Blodgett (LB) technique for environmental sensing application*”, autores: Anerise de Barros, Mariselma Ferreira, Carlos J. L. Constantino. Apresentado na forma **oral**, XIX Simpósium Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, realizado na cidade de Campos do Jordão, SP, 01-05 de abril 2013.
 - ✚ “*Obtenção de nanocompósitos de polianilina e argila através da técnica LB para aplicação de sensor ambiental*”, autores: Anerise de Barros, Carlos J. L. Constantino, Mariselma Ferreira e Marystela Ferreira. Apresentado em forma de **poster**, I Workshop de Pesquisa e Tecnologia em Ciência dos Materiais, realizado na UFSCar, campus Sorocaba, 20 à 21 de agosto de 2013.
 - ✚ “*Imobilização de Nanopartículas de ouro através da técnica LbL e caracterizado por espectroscopia UV-vis*”, autores: Clara Raíssa Steinberg Ostapenko, Anerise de

- Barros, Marystela Ferreira. Apresentado na forma de **poster**, I Workshop de Pesquisa e Tecnologia em Ciência dos Materiais, realizado na UFSCar, campus Sorocaba, 20 à 21 de agosto de 2013.
- ✚ “*Electrochemical Sensor for detection of heavy metal using LB films composed of conduction polymer and clay*”, autores: Anerise de Barros, Mariselma Ferreira e Marystela Ferreira. Apresentado na forma de **poster**, XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, SBPMat, Campos do Jordão, 29 de setembro à 03 de outubro de 2013.
 - ✚ “*Layer-by-Layer Thin nanocomposites films of Polyaniline and Au Nanoparticles by Layer-by-Layer Technique*”, autores: Anerise de Barros and Marystela Ferreira. Apresentado na forma de **poster**, Materials Research Society – MRS Fall Meeting, Boston – USA, 01 à 06 de dezembro de 2013.
 - ✚ “*Thin nanocomposite films of PAni-ES and OMMT clay obtained by Langmuir-Blodgett technique for sensing application*”, autores: Anerise de Barros, Mariselma Ferreira, Carlos J. L. Constantino. Apresentado na forma de **poster**, 4ª Reunião técnica da POSMAT, realizado na cidade de Sorocaba, SP, 13 e 14 de março 2014.
 - ✚ “*Thin Nanocomposites films using Polyaniline, Montmorillonite clay and Gold nanoparticles for sensors applications*”, autores: Anerise de Barros, Mariselma Ferreira, Nilson Cristino da Cruz, Carlos José Leopoldo Constantino e Marystela Ferreira. Apresentado na forma de **poster**, Materials Research Society – MRS Spring Meeting, San Francisco – USA, 06 à 10 de abril de 2015.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACEVEDO, D. F. et al. Synthesis, properties and applications of functionalized polyanilines. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 2, p. 259–269, 2005.
- ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 7, p. 699–766, 2004.
- AHMED, F. et al. Preparation and characterizations of polyaniline (PANI)/ZnO nanocomposites film using solution casting method. **Thin Solid Films**, First International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies (ICAUMS 2010). v. 519, n. 23, p. 8375–8378, 2011.
- ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Universidade Estadual de Campinas, São Paulo**, 2003.
- ALQAHTANI, H. et al. Highly sensitive alkane odour sensors based on functionalised gold nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 160, n. 1, p. 399–404, 2011.
- ALVARES, D. A. Estudo da influência da morfologia sobre as propriedades elétricas da blenda de PANi com EPDM desvulcanizado por microondas, proveniente do descarte da indústria de autopeças. 2011.
- ANUAR, K. et al. Conducting polymer/clay composites: Preparation and characterization. **J. Mat. Sci**, v. 10, p. 255–258, 2004.
- APAYDIN, K. et al. Polyallylamine–montmorillonite as super flame retardant coating assemblies by layer-by layer deposition on polyamide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 2, p. 627–634, 2013.
- ARAGAY, G.; MERKOÇI, A. Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals. **Electrochimica Acta**, ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY State of the Art and Future Perspectives On the occasion of the International Year of Chemistry (2011). v. 84, p. 49–61, 2012.
- ARMSTRONG, K. C. et al. Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode. **Talanta**, v. 82, n. 2, p. 675–680, 2010.
- AVLYANOV, J. K.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: conformational changes induced in solution by variation of solvent and doping level. **Synthetic Metals**, v. 72, p. 65–71, 1995.
- BAE, W. J. et al. Exfoliated Nanocomposite from Polyaniline Graft Copolymer/Clay. **Macromolecules**, v. 37, n. 26, p. 9850–9854, 2004.
- BALDISSERA, A. F.; SOUZA, J. F.; FERREIRA, C. A. Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 183, p. 69–72, 2013.
- BALOGH, D. T.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR., O. N. Langmuir-Blodgett-Kuhn Multilayer Assemblies: Past, Present and Future of the LB Technology. In: KNOLL, W.;

ADVINCULA, R. C. (Eds.). . **Functional Polymer Films**. [s.l.] Wiley-VCH, 2011. v. 1p. 113–150.

BERZINA, T. et al. Gold nanoparticles–polyaniline composite material: Synthesis, structure and electrical properties. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 13–14, p. 1408–1413, 2011.

BHADRA, S. et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 8, p. 783–810, 2009.

BITINIS, N. et al. Recent Advances in Clay/Polymer Nanocomposites. **Advanced Materials**, v. 23, n. 44, p. 5229–5236, 2011.

BOBER, P. et al. Conducting polyaniline–montmorillonite composites. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 23–24, p. 2596–2604, 2010.

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

BOUDOU, T. et al. Multiple Functionalities of Polyelectrolyte Multilayer Films: New Biomedical Applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 4, p. 441–467, 2010.

BRUST, M. et al. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid?Liquid system. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 7, p. 801, 1994.

CHANG, K. C. et al. Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na⁺-MMT and organophilic organo-MMT clay platelets. **Electrochimica acta**, v. 51, n. 26, p. 5645–5653, 2006.

CHANG, X. Q. et al. Photoelectrocatalytic oxidation of GMP on an ITO electrode modified with clay/[Ru (phen) 2 (dC18bpy)] 2⁺ hybrid film. **Science in China Series B: Chemistry**, v. 52, n. 3, p. 318–324, 2009.

CHEN, C. et al. Bismuth-based porous screen-printed carbon electrode with enhanced sensitivity for trace heavy metal detection by stripping voltammetry. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 178, p. 339–342, 2013.

CHENG, H.-Y. et al. Studies on heterogeneous nucleation effect of dispersing intercalated montmorillonite clay platelets in polyaniline matrix. **Polymer Composites**, v. 31, n. 12, p. 2049–2056, 2010.

CHEUNG, J. H.; STOCKTON, W. B.; RUBNER, M. F. Molecular-level processing of conjugated polymers. 3. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via electrostatic interactions. **Macromolecules**, v. 30, n. 9, p. 2712–2716, 1997.

CHIREA, M.; PEREIRA, C. M.; SILVA, F. Catalytic Effect of Gold Nanoparticles Self-Assembled in Multilayered Polyelectrolyte Films. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 26, p. 9255–9266, 2007.

CHIU, C.-W. et al. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. **Progress in Polymer Science**, Topical Issue on Composites. v. 39, n. 3, p. 443–485, 2014.

CHIU, C.-W.; LIN, J.-J. Self-assembly behavior of polymer-assisted clays. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 3, p. 406–444, 2012.

ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 177, p. 1–47, 2013.

COELHO, A. C. V.; DE SSANTOS, P.; DE SSANTOS, H. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas-uma revisao. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282, 2007.

DABKE, R. B. et al. Electrochemistry of polyaniline Langmuir–Blodgett films. **Thin Solid Films**, v. 335, n. 1-2, p. 203–208, 1998.

DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Biopolymer–Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. **Chem. Mater.**, v. 15, n. 20, p. 3774–3780, 2003.

DE BARROS, A. et al. Nanocomposite based on LbL films of polyaniline and sodiu montmorillonite clay. **Synthetic Metals**, 2014.

DECHER, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. **Science**, v. 277, n. 5330, p. 1232–1237, 1997.

DE OLIVEIRA, R. F. et al. Filmes Nanoestruturados: Técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) e Layer-by-Layer (LbL). In: **Nanoestruturas: Princípios e Aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. v. 1p. 121–140.

DHAND, C. et al. Recent advances in polyaniline based biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 6, p. 2811–2821, 2011.

DO NASCIMENTO, G. M. et al. Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay. **Polymer**, v. 47, n. 17, p. 6131–6139, 2006.

DO NASCIMENTO, G. M.; TEMPERINI, M. L. A. Structure of polyaniline formed in different inorganic porous materials: A spectroscopic study. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 11, p. 3501–3511, 2008.

DONG, Y. et al. Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of Pb ion at a montmorillonites/polyaniline nanocomposite modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 717, p. 206–212, 2014.

DOTZAUER, D. M. et al. Catalytic Membranes Prepared Using Layer-by-Layer Adsorption of Polyelectrolyte/Metal Nanoparticle Films in Porous Supports. **Nano Letters**, v. 6, n. 10, p. 2268–2272, 2006.

DYNAROWICZ-LATKA, P.; DHANABALAN, A.; OLIVEIRAJR, O. N. Modern physicochemical research on Langmuir monolayers. **Advances in colloid and interface science**, v. 91, n. 2, p. 221–293, 2001.

FERREIRA, M. et al. Spectroscopic and Electrochemical Characterization of Polyaniline and a Ruthenium Complex, mer-[RuCl₃(dppb)(py)], in the Form of Langmuir–Blodgett Films. **Langmuir**, v. 18, n. 2, p. 540–546, 2002.

FERREIRA, M. et al. Electroactive Multilayer films of Polyaniline and Vanadium Pentoxide. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 8351–8354, 2003.

FERREIRA, M. et al. Layer-by-Layer Hybrid Films of Polyaniline and Vanadium Oxide. **Synthetic Metals**, v. 137, n. 1-3, p. 969–970, 2003.

FERREIRA, M. et al. Preparation, characterization and taste sensing properties of Langmuir–Blodgett Films from mixtures of polyaniline and a ruthenium complex. **Polymer**, v. 44, n. 15, p. 4205–4211, 2003.

FERREIRA, M. et al. Langmuir–Blodgett films from polyaniline/ruthenium complexes as modified electrodes for detection of dopamine. **Thin Solid Films**, v. 446, n. 2, p. 301–306, 2004.

FERREIRA, M. et al. Enzyme-mediated amperometric biosensors prepared with the Layer-by-Layer (LbL) adsorption technique. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 19, n. 12, p. 1611–1615, 2004.

FERREIRA, M. et al. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 502–510, 2005.

FUJIMORI, A. et al. Formation and structure of Langmuir–Blodgett films of organo-modified aluminosilicate with high surface coverage. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 392, p. 256–265, 2013.

FUNGARO, D. A. Determinação voltamétrica de Cd e Pb usando eletrodo modificado com polianilina sulfonada. **Eclética Química**, v. 29, n. 1, p. 63–69, 2004.

GOFBERG, I.; MANDLER, D. Preparation and comparison between different thiol-protected Au nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, n. 5, p. 1807–1811, 2009.

GUO, W. et al. Layer-by-layer assembled gold nanoparticles modified anode and its application in microbial fuel cells. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 415, p. 105–111, 2012.

GUPTA, S. et al. Controlling the assembly of hydrophobized gold nanoparticles at the air–water interface by varying the interfacial tension. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 3, p. 1072–1077, 2010.

GUPTA, V. K. et al. A novel sensitive Cu(II) and Cd(II) nanosensor platform: Graphene oxide terminated p-aminophenyl modified glassy carbon surface. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 541–548, 2013.

HANRAHAN, G.; PATIL, D. G.; WANG, J. Electrochemical sensors for environmental monitoring: design, development and applications. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 6, n. 8, p. 657, 2004.

HOCEVAR, S. B. et al. Novel electrode for electrochemical stripping analysis based on carbon paste modified with bismuth powder. **Electrochimica acta**, v. 51, n. 4, p. 706–710, 2005.

HOLLER, J. F.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6^a Edição ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HUANG, S. et al. Heterogeneous Ultrathin Films of Poly(vinyl alcohol)/Layered Double Hydroxide and Montmorillonite Nanosheets via Layer-by-Layer Assembly. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 46, p. 15225–15230, 2009.

HUANG, W. S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1**, v. 82, n. 8, p. 2385–2400, 1986.

HUSSAIN, S. A. et al. Incorporation of nano-clay saponite layers in the organo-clay hybrid films using anionic amphiphile stearic acid by Langmuir-Blodgett technique. **Thin Solid Films**, v. 536, p. 261–268, 2013.

ILER, R. K. Multilayers of colloidal particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 21, n. 6, p. 569–594, 1966.

KARICKHOFF, S. W.; BAILEY, G. W. Optical absorption spectra of clay minerals. **Clays Clay Miner**, v. 21, p. 59–70, 1973.

KAWAMATA, J. et al. Fabrication of hybrid Langmuir–Blodgett films consisting of a smectite clay and a nonamphiphilic chiral ruthenium(II) complex. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 321, n. 1–3, p. 65–69, 2008.

KIM, B.-H. et al. Nanocomposite of Polyaniline and Na⁺–Montmorillonite Clay. **Macromolecules**, v. 35, n. 4, p. 1419–1423, 2002.

KOCHMANN, S.; HIRSCH, T.; WOLFBEIS, O. S. Graphenes in chemical sensors and biosensors. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 39, p. 87–113, 2012.

KOO, B.; BAEK, H.; CHO, J. Control over Memory Performance of Layer-by-Layer Assembled Metal Phthalocyanine Multilayers via Molecular-Level Manipulation. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 6, p. 1091–1099, 2012.

KOTOV, N. A. et al. Spreading of Clay Organocomplexes on Aqueous Solutions: Construction of Langmuir-Blodgett Clay Organocomplex Multilayer Films. **Langmuir**, v. 10, n. 10, p. 3797–3804, 1994.

KUILLA, T. et al. Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 11, p. 1350–1375, 2010.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. [s.l.] RiMa, 2004.

LANGE, U. et al. Voltammetric and conductometric behavior of nanocomposites of polyaniline and gold nanoparticles prepared by layer-by-layer technique. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, n. 7, p. 1261–1268, 2009.

LANGE, U.; ROZNYATOVSKAYA, N. V.; MIRSKY, V. M. Conducting polymers in chemical sensors and arrays. **Analytica Chimica Acta**, v. 614, n. 1, p. 1–26, 2008.

LI, J. et al. Synthesis and thermoelectric properties of hydrochloric acid-doped polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 11–12, p. 1153–1158, 2010.

LI, X. et al. Conducting polymers in environmental analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, New Materials in Analytical Chemistry. v. 39, p. 163–179, 2012.

LUO, L. et al. Voltammetric determination of Pb²⁺ and Cd²⁺ with montmorillonite-bismuth-carbon electrodes. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 1, p. 154–157, 2010.

LUTKENHAUS, J. L. et al. Anisotropic Structure and Transport in Self-Assembled Layered Polymer–Clay Nanocomposites. **Langmuir**, v. 23, n. 16, p. 8515–8521, 2007.

MELO JR., M. A. et al. Preparation of silver and gold nanoparticles: a simple method to introduce nanotechnology into teaching laboratories. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1872–1878, 2012.

MODY, V. V. et al. Introduction to metallic nanoparticles. **Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences**, v. 2, n. 4, p. 282–289, 2010.

NETZER, L.; SAGIV, J. A new approach to construction of artificial monolayer assemblies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 3, p. 674–676, 1983.

ORATA, D.; SEGOR, F. Electrodeposition of polyaniline on acidified clay montmorillonite modified electrode. **Reactive and Functional Polymers**, v. 43, n. 3, p. 305–314, 2000.

OROZCO, J.; FERNÁNDEZ-SÁ CHEZ, C.; JIMÉ EZ-JORQUERA, C. Underpotential Deposition–Anodic Stripping Voltammetric Detection of Copper at Gold Nanoparticle-Modified Ultramicroelectrode Arrays. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 13, p. 4877–4882, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A.; DÍAZ, F. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213, 2008.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187–3204, 2008.

PETTY, M. C. **Langmuir-Blodgett films: an introduction**. [s.l.] Cambridge University Press, 1996.

PRIVETT, B. J.; SHIN, J. H.; SCHOENFISCH, M. H. Electrochemical Sensors. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 12, p. 4499–4517, 2008.

RAJAPAKSE, R. M. G. et al. Preparation and characterization of electronically conducting polypyrrole-montmorillonite nanocomposite and its potential application as a cathode material for oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 7, p. 2490–2497, 2010.

RIUL JR., A. **Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de polianilina processada com ácidos funcionalizados**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 1995.

RIUL JR., A. et al. Characterization of Langmuir-Blodgett films of parent polyaniline. **Thin Solid Films**, v. 284–285, p. 177–180, 1996.

- SAFAVI, A.; FARJAMI, E. Construction of a carbon nanocomposite electrode based on amino acids functionalized gold nanoparticles for trace electrochemical detection of mercury. **Analytica Chimica Acta**, v. 688, n. 1, p. 43–48, 2011.
- SARDAR, R. et al. Gold Nanoparticles: Past, Present, and Future. **Langmuir**, v. 25, n. 24, p. 13840–13851, 2009.
- SEDLÁKOVÁ, Z. et al. Polymer-clay nanocomposites prepared via in situ emulsion polymerization. **Polymer Bulletin**, v. 63, n. 3, p. 365–384, 2009.
- SILVA, J. S. et al. Layer-by-Layer Films Based on Carbon Nanotubes and Polyaniline for Detecting 2-Chlorophenol. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 9, p. 6586–6592, 2014.
- SILVA, R.; FERREIRA, H. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 26–35, 2008.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. quinta edição ed. [s.l.] Guanabara Koogan, [s.d.].
- TANAMI, G.; GUTKIN, V.; MANDLER, D. Thin Nanocomposite Films of Polyaniline/Au Nanoparticles by the Langmuir–Blodgett Technique. **Langmuir**, v. 26, n. 6, p. 4239–4245, 2010.
- TEIXEIRA-NETO, É.; ALBUQUERQUE TEIXEIRA-NETO, Â. Modificação química de argilas: desafios científicos e Tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.
- THOMAS, P.; DWARAKANATH, K.; VARMA, K. B. R. In situ synthesis and characterization of polyaniline–CaCu₃Ti₄O₁₂ nanocrystal composites. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 19-20, p. 2128–2134, 2009.
- TIEKE, B. Coordinative supramolecular assembly of electrochromic thin films. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, n. 6, p. 499–507, 2011.
- TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discuss. Faraday Soc.**, v. 11, p. 55–75, 1951.
- ULMAN, A. Langmuir-Blodgett Films. In: **An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly**. [s.l.] Academic Press, 1991. p. 101–219.
- UMEMURA, Y.; ONODERA, Y.; YAMAGISHI, A. Layered structure of hybrid films of an alkylammonium cation and a clay mineral as prepared by the Langmuir–Blodgett method. **Thin solid films**, v. 426, n. 1, p. 216–220, 2003.
- VASHIST, S. K. et al. Advances in carbon nanotube based electrochemical sensors for bioanalytical applications. **Biotechnology Advances**, v. 29, n. 2, p. 169–188, 2011.
- XI, Q. et al. Gold Nanoparticle-Embedded Porous Graphene Thin Films Fabricated via Layer-by-Layer Self-Assembly and Subsequent Thermal Annealing for Electrochemical Sensing. **Langmuir**, v. 28, n. 25, p. 9885–9892, 2012.

YEH, J.-M. et al. Enhancement of Corrosion Protection Effect in Polyaniline via the Formation of Polyaniline–Clay Nanocomposite Materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 3, p. 1131–1136, 2001.

YU, A. et al. Nanostructured Electrochemical Sensor Based on Dense Gold Nanoparticle Films. **Nano Lett.**, v. 3, n. 9, p. 1203–1207, 2003.

ZHANG, F.; SRINIVASAN, M. P. Multilayered Gold-Nanoparticle/Polyimide Composite Thin Film through Layer-by-Layer Assembly. **Langmuir**, v. 23, n. 20, p. 10102–10108, 2007.

ZHANG, F.; SRINIVASAN, M. P. Layer-by-layer assembled gold nanoparticle films on amine-terminated substrates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, n. 2, p. 450–456, 2008.

ZHANG, L.; FANG, M. Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement. **Nano Today**, v. 5, n. 2, p. 128–142, 2010.

ZHAO, W.; XU, J.-J.; CHEN, H.-Y. Electrochemical Biosensors Based on Layer-by-Layer Assemblies. **Electroanalysis**, v. 18, n. 18, p. 1737–1748, 2006.

ZHIGUO, G. et al. An ultrasensitive electrochemical biosensor for glucose using CdTe–CdS core–shell quantum dot as ultrafast electron transfer relay between graphene–gold nanocomposite and gold nanoparticle. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 25, p. 9162–9167, 2011.

ZOU, L. et al. Gold nanoparticles/polyaniline Langmuir–Blodgett Film modified glassy carbon electrode as voltammetric sensor for detection of epinephrine and uric acid. **Talanta**, v. 117, p. 333–337, 2013.

ZOU, X. et al. Mercaptoethane sulfonate protected, water-soluble gold and silver nanoparticles: Syntheses, characterization and their building multilayer films with polyaniline via ion–dipole interactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, n. 2, p. 401–408, 2006.