

FILMES HÍBRIDOS NANOESTRUTURADOS PREPARADOS A PARTIR DE POLÍMEROS CONDUTORES E CERÂMICAS TECNOLÓGICAS: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES

Emanuel A. O. Farias (Bolsista PIBIC-UFPI), Sérgio H. B. Sousa Leal (colaborador DQ/CCN/UFPI), José Milton. E. de Matos (colaborador DQ/CCN/UFPI), José Roberto S. A. Leite (colaborador CMRV/UFPI), Edson C. da Silva Filho (colaborador DQ/CCN/UFPI), Ivan H. Bechtold (colaborador, DF/UFSC) e Carla Eiras (Orientadora, CMRV – UFPI)

INTRODUÇÃO

Com o advento da nanotecnologia houve uma crescente busca por métodos de síntese e processamento de materiais nanocompósitos com vistas as mais variadas aplicações. O processamento de filmes finos multicamadas preparado pelo método de automontagem do tipo *LbL* (do inglês *Layer-by-Layer*)¹, destaca-se por se tratar de uma técnica simples e bastante versátil que possibilita a interação de materiais de natureza variada além de permitir o controle de parâmetros e interações em nível molecular os quais afetam as propriedades finais de interesse.

O presente trabalho vislumbra a caracterização de nanocompósitos à base de um polímero condutor, a polianilina (PANI) e a cerâmica tecnológica de dióxido de titânio (TiO₂) obtida pela síntese hidrotermal. O tensoativo comercial de brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) foi utilizado no intuito de melhorar a dispersão da cerâmica na matriz polimérica da PANI. Os filmes *LbL* foram caracterizados por eletroquímica (voltametria cíclica-VC), espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS) e análise morfológica (AFM). A caracterização deste novo material fornece subsídios para futuros estudos cujos filmes *LbL* serão utilizados como camada ativa na eletrólise indireta (detecção) do cromo hexavalente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para os estudos eletroquímicos, os filmes foram preparados sob substrato de ITO previamente limpos. A solução do tensoativo CTAB (Aldrich) foi preparada na concentração de 0,5 g/L em HCl (pH = 2,8), já a solução de polianilina, obtida através da síntese química, foi preparada dissolvendo 3 mL de solução estoque em 26 mL de HCl (pH = 2,8). A cerâmica TiO₂ foi dispersa nas soluções de interesse na concentração de 0,01 g/mL.

Os filmes *LbL* foram caracterizados eletroquimicamente pela técnica de voltametria cíclica (VC) utilizando um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB modelo PGSTAT 128N. Como eletrodo de referência utilizou-se o eletrodo de calomelano saturado (ECS), e como contra-eletrodo uma placa de platina com área de 1,0 cm². O filme automontado depositado sobre o ITO foi utilizado como eletrodo de trabalho. Para as medidas espectroscópicas os filmes foram depositados sobre vidro do tipo BK7 e a formação das multicamadas foi

monitorada empregando-se um espectrofotômetro SHIMADZU modelo *UV-1800*. Já a caracterização morfológica por microscopia de força atômica (AFM) foi realizada no equipamento NANOSURF (EASYS SCAN2) pelo modo *tapping*, com velocidade de varredura de 10 Hz e imagens de 512 x 512 μm .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, para um melhor entendimento do efeito sinérgico existente entre os materiais intercalados na forma de filme, procedeu-se com o estudo individual de cada sistema, como mostra a figura 1a. O perfil eletroquímico observado tanto para a monocamada de PANI quanto a monocamada de PANI contendo o material cerâmico disperso PANI(TiO₂), é característico do polímero condutor e está claramente descrito na literatura². No entanto, a presença do TiO₂ na estrutura do filme polimérico, figura 1a, promove o aparecimento de um terceiro processo redox observado em +0,32V, durante a varredura anódica, e em +0,42V vs ECS, para a varredura catódica, provavelmente devido a uma interação entre o TiO₂ e a PANI. Em uma etapa posterior, filmes bicamadas contendo o tensoativo CTAB para a formação da estrutura PANI(TiO₂)/CTAB, figura 1b, mostra o desaparecimento do processo redox intermediário mostrado na figura 1A.

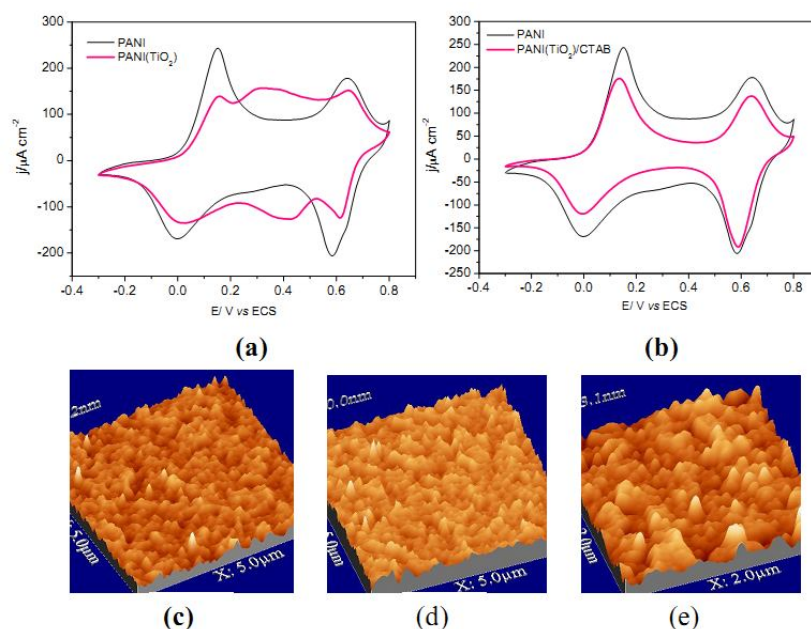


Figura 1. Perfil eletroquímico obtido para os sistemas a) PANI e PANI(TiO₂) b) PANI e PANI(TiO₂)/CTAB e imagens de AFM para os respectivos sistemas sendo a) monocamada de PANI, b) monocamada PANI(TiO₂) e c) bicamada PANI(TiO₂)/CTAB

Ainda na figura 1b, nota-se que a presença do CTAB na estrutura bicamada também promove uma melhor definição dos processos redox da PANI e uma diminuição da corrente da dupla camada elétrica, indicando uma maior interação entre os materiais formadores do filme.

Ainda na figura 1 (c, d, e) são mostradas as imagens de microscopia de força atômica (AFM) para os filmes monocamadas de PANI e PANI(TiO₂) e para o filme bicamada de PANI(TiO₂)/CTAB. A morfologia e a rugosidade dos filmes PANI(TiO₂) e PANI(TiO₂)/CTAB são praticamente idênticas, apresentando inclusive o mesmo tipo de padrão de superfície. Estes resultados indicam que a presença do CTAB não afeta a morfologia da superfície analisada. Dentre as diversas arquiteturas estudadas (e não mostradas aqui), as características observadas para o sistema PANI(TiO₂)/CTAB nos impulsionaram a futuros testes do material como camada ativa na detecção de cromo hexavalente.

A cinética de crescimento dos filmes em todos os sistemas estudados foi acompanhada pela técnica de espectroscopia na região do UV-VIS, sendo que os resultados encontrados corroboram com aqueles obtidos por eletroquímica, e sugere que a arquitetura PANI/CTAB(TiO₂) mostrou-se a mais promissora no desenvolvimento do nanocompósito.

CONCLUSÕES

Filmes finos multicamadas contendo PANI, TiO₂ na presença ou ausência do tensoativo CTAB, foram preparados pela técnica de automontagem do tipo *Layer-by-Layer*. Em todos os sistemas avaliados, o perfil eletroquímico obtido é característico do polímero condutor, no entanto, a presença do CTAB melhora a resposta eletroquímica do nanocompósito. Os resultados de UV-VIS obtidos corroboraram com aqueles encontrados por eletroquímica e sugerem que o sistema PANI(TiO₂)/CTAB surge como um novo material com vistas a diferentes aplicações tecnológicas, tais como, camada ativa para sensores eletroquímicos na detecção de cromo hexavalente.

REFERÊNCIAS

1. PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. de Oliveira JR., O. N. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. **Quím. Nova**, v. 24, n. 2, p. 238-235, 2001.
2. MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química nova**, v. 19, n. 4, p. 388-398, 1996.