

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES LBL DOS NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS AGCL/PANI

*Alexandra Manzoli¹, Luiza A. Mercante¹, Flávio M. Shimizu^{1,2}, Elaine C. Paris¹, Osvaldo N. Oliveira Jr.², Daniel S. Corrêa¹, Luiz H. C. Mattoso¹

¹Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP. ²Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP.
*alexxiamanzoli@gmail.com

Classificação: Sensores e Biossensores.

Resumo

O desenvolvimento e pesquisa de novos materiais obtidos por meio da inserção de matrizes inorgânicas em materiais poliméricos formando nanocompósitos híbridos tem atraído grande atenção devido a possibilidade de ajuste da relação entre as propriedades e estrutura dos materiais. O AgCl/PANI tem emergido como uma excelente alternativa para evitar o processo de dopagem/desdopagem da PANI, além de apresentar baixa dependência com o pH. Neste trabalho reportamos a fabricação de filmes LbL de AgCl/PANI-PSS, sendo que o nanocompósito híbrido foi obtido com síntese “one-step”. O processo de cinética de adsorção foi modulado por meio da equação de Johnson-Mel-Avrami, correspondendo a um crescimento 3D, o que indica nucleação dos esferoides durante o processo de adsorção, cujos dados corroboraram com as medidas de MFA.

Palavras-chave: AgCl/PANI; Nanocompósitos híbridos; Filmes LbL; cinética de adsorção; AFM.

CHARACTERIZATION OF AGCL /PANI HYBRID NANOCOMPOSITE FILMS

Abstract

The development and research of new materials obtained by means of insertion of an inorganic matrix into polymeric materials, yielding hybrids nanocomposites, has attracted much attention due the possibility of tailoring the materials structure/property relationship. AgCl/PANI has emerged as an excellent alternative to avoid the easy doping/de-doping process of PANI, presenting low dependence with the pH. Here we report for the first time the fabrication of LbL films obtained from AgCl/PANI hybrid nanocomposites synthesized by one-step route. Kinetics of adsorption process was modeled by Johnson-Mel-Avrami equation yielding a 3D-growth, indicating spheroids nucleation during adsorption process, which was corroborated by AFM measurements.

Keywords: AgCl/PANI; Hybrids Nanocomposites; LbL films; Kinetics of adsorption, AFM.

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores são largamente utilizados em sensores químicos devido à capacidade de alterar, de maneira reversível, seus níveis de condutividade elétrica quando expostos a diferentes substâncias químicas e ambientes diversos. Por mudar o nível de dopagem, a condutividade da polianilina pode ser modificada para ajustar-se a aplicações específicas entretanto, isto é um problema quando aplicada em sensor para líquidos, sendo seu uso restrito a meios ácidos (IRIMIA-VLADU *et. al.*, 2006). Por esta razão, o desenvolvimento e a pesquisa de novos materiais obtidos por meio da inserção de polímeros orgânicos em matrizes inorgânicas, formando nanocompósitos híbridos, tem emergido como uma excelente alternativa para evitar o fácil processo de desdopagem, tornando possível a utilização dos sensores em meios neutros ou até mesmo básicos. Estes sensores são geralmente obtidos com a deposição de uma camada ativa sobre um eletrodo para interagir com um analito. Por isto, muitas técnicas de fabricação de filmes têm sido usadas, mas a técnica de Layer-by-Layer (LbL) é uma das que mais tem atraído atenção devido a simplicidade experimental para fabricar multicamadas nanoestruturadas destes materiais, além de seu baixo custo (SRIVASTAVA *et. al.*, 2008).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação dos filmes de AgCl/PANI-PSS com a técnica de Layer-by-Layer (LbL)

A obtenção das bicamadas de AgCl/PANI-PSS foi feita com a técnica de Layer-by-Layer (LBL), com deposição alternada dos polímeros de cargas opostas (AgCl/PANI e PSS) sobre lâminas de quartzo, sendo que após cada imersão nas soluções poliméricas os substratos foram lavados com imersão em solução HCl pH 3 e secos em fluxo de nitrogênio.

2.2 Caracterização dos filmes LbL de AgCl/PANI-PSS

Os filmes LbL de AgCl/PANI-PSS foram caracterizados com as técnicas:

2.2.1 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

Foi utilizado um equipamento da Perkin-Elmer, Lambda 25 e substratos de lâminas de quartzo para deposição dos filmes. Esta técnica foi utilizada para avaliar o mecanismo de adsorção dos nanocompósitos de AgCl/PANI durante a deposição do filme LbL. Esta avaliação foi feita por meio de um modelamento matemático da cinética de adsorção com a equação de Johnson–Mehl–Avrami (JMA) (RAPOSO, M. *et al.*, 1997), a qual é uma descrição fenomenológica do processo da cinética de adsorção e tem sido adequadamente usada para explicar o crescimento dos filmes poliméricos. A equação JMA é dada por:

$$A = k_1 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right) + k_2 \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^n\right) \right) \quad (1)$$

Onde A é a absorvância selecionada, k e n são constantes, τ_1 e τ_2 são os tempos característicos. A primeira exponencial corresponde a uma cinética de primeira ordem com τ_1 atribuído à nucleação dos domínios poliméricos, enquanto a segunda exponencial é atribuída ao crescimento dos núcleos já formados.

2.2.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Esta técnica foi utilizada para caracterizar filmes LbL de AgCl/PANI-PSS com 3, 5 e 7 bicamadas em relação a morfologia e a rugosidade. As análises foram feitas em um microscópio de força atômica Dimension V (Veeco), utilizando pontas de silício anexadas a um microcantilever de constante de mola 42,0 N/m e frequência de ressonância de 285,0 KHz. Todas as imagens foram obtidas em modo tappingTM com velocidade de varredura de 1,0 Hz. A raiz quadrada da média da rugosidade (Rms) e a espessura foram calculadas usando o *software* Gwyddion (Versão 2.18, Novembro 2008).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos filmes de AgCl/PANI-PSS obtidos com a técnica de Layer-by-Layer (LbL)

A Figura 1 mostra a curva experimental e a obtida por meio do modelamento matemático com a equação JMA para o filme LbL de AgCl/PANI-PSS. Por meio da Figura 1 foi possível observar que a saturação da adsorção do polímero ocorreu após os 300 s, o que é confirmado pelo parâmetro obtido $\tau_2 = 345$ s. Foi obtido um valor para o parâmetro n igual a 3, que é correspondente a um crescimento 3D dos esferoides poliméricos.¹⁴ A partir da obtenção do tempo de saturação do polímero, 345 s, foi possível fazer um estudo do crescimento do filme LbL de AgCl/PANI-PSS sobre substrato de quartzo com a técnica de espectroscopia de absorção no UV-Vis, cujos resultados são mostrados nas Figuras 2 (a) e (b).

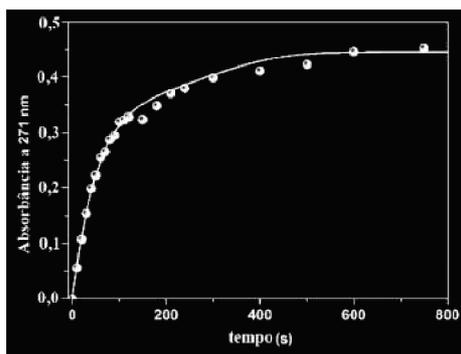


Figura 1. Curva da cinética de adsorção para o filme LbL de AgCl/PANI. A linha sólida representa o ajuste matemático obtido com o modelo JMA.

Na Figura 2 (a) é possível observar dois picos de absorção em 271 e 840 nm, os quais são atribuídos a transição π - π^* respectivamente dos anéis benzenóide e quinóide na cadeia da polianilina.¹⁵ Na Figura 2 (b) foi possível observar a dependência linear da absorvância medida a 271 nm com o número de bicamadas depositadas, o que indica uma adsorção regular do material em cada bicamada, levando a um crescimento uniforme do filme LbL sobre o substrato.

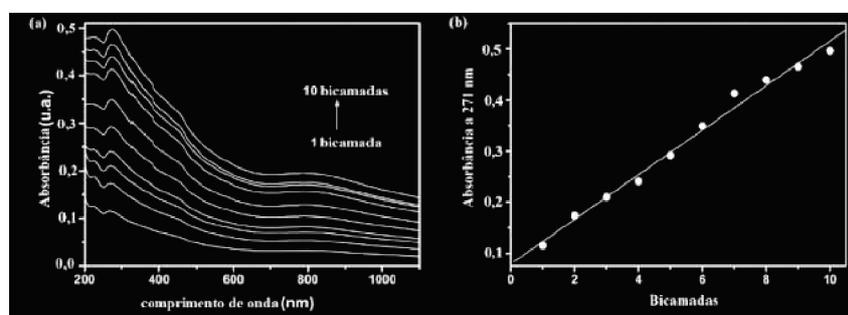


Figura 2. (a) Espectro de absorção UV-Vis para o filme Layer-by-Layer de AgCl/PANI-PSS, obtido de 1 a 10 bicamadas e (b) Absorção (considerando o pico a 271 nm) como uma função do número de bicamadas depositadas, mostrando a dependência linear.

A Figura 3 mostra os aspectos morfológicos dos filmes LbL de AgCl/PANI-PSS obtidos com 3, 5 e 7 bicamadas utilizando a técnica de microscopia de força atômica. Por meio desta Figura foi possível observar um recobrimento uniforme dos filmes de AgCl/PANI-PSS obtidos com 3, 5 e 7 bicamadas sobre o substrato, com morfologia globular típica das polianilinas.¹⁶ Foi possível observar o crescimento dos núcleos já formados com o número de bicamadas depositadas no filme, o qual foi acompanhado com um aumento da rugosidade (R_{rms}), $R_{rms} = 38$ nm, 41,1 nm e 52 nm respectivamente para 3, 5 e 7 bicamadas. O aumento tanto da rugosidade e da homogeneidade na camada superficial confirma o crescimento 3D do filme LbL de AgCl/PANI-PSS, como determinado com o modelamento JMA.

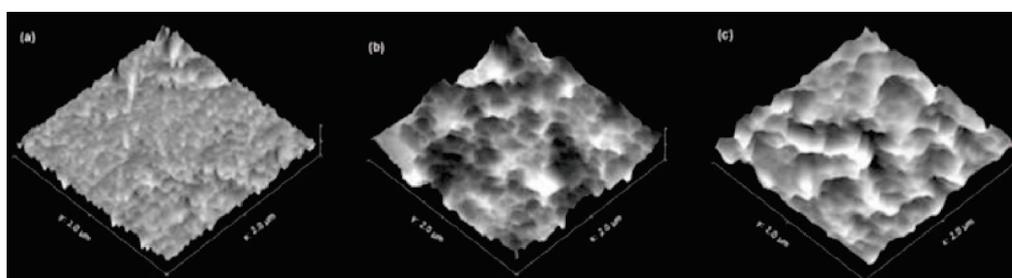


Figura 3. Imagem 3D obtida com a técnica de MFA da superfície dos filmes LbL de PANI/AgCl-PSS formados com (a) 3, (b) 5 e (c) 7 bicamadas.

4 CONCLUSÃO

Os nanocompósitos híbridos de AgCl/PANI adequadamente obtidos com a síntese “one-step” foram utilizados para fabricar filmes LbL nanoestruturados, os quais foram caracterizados com as técnicas de espectroscopia UV-Vis e MFA, enquanto os parâmetros para o processo de adsorção foram estabelecidos usando o modelo JMA.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro da FAPESP, CNPq, CAPES e EMBRAPA do Brasil.

REFERÊNCIAS

IRIMIA-VLADU, M.; FERGUS, J. W. Impedance spectroscopy of thin films of emeraldine base polyaniline and its implications for chemical sensing. *Synthetic Metals*, v. 156, p. 1396–1400, 2006.

SRIVASTAVA, S.; KOTOV, N. A. Composite Layer-by-Layer (LBL) Assembly with Inorganic Nanoparticles and Nanowires. *Accounts of Chemical Research*, v. 41, p. 1831-1841, 2008.

RAPOSO, M.; PONTES, R. S.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA Jr., O. N. Kinetics of Adsorption of Poly(o-methoxyaniline) Self-Assembled Films. *Macromolecules*, v. 30, p. 6095-6101, 1997.

ESTUDOS DE OTIMIZAÇÃO DE ETAPAS DA CONSTRUÇÃO DE UM BIOCENSORES PARA DETECÇÃO DE SALMONELLA SPP. EM LEITE

Aíris Maria Araújo Melo¹, Dalila Lima Alexandre², Maria de Fatima Borges³, Evânia Altina Teixeira de Figueiredo¹, Carlucio Roberto Alves², *Roselayne Ferro Furtado³

¹Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE. ²Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, CE.

³Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE.

*roselayne.furtado@cnpat.embrapa.br

Classificação: Sensores e Biossensores.

Resumo

Durante o desenvolvimento de imunossensores para a detecção de patógenos estudos de otimização das etapas de montagem são conduzidos visando melhor desempenho da resposta analítica. Neste trabalho, três procedimentos de limpeza e diferentes concentrações de biomoléculas (proteína A e anticorpo), foram testados para a montagem de um dispositivo capaz de detectar *Salmonella* spp. em leite. Foi montado um sistema a partir da modificação da superfície de ouro com monocamada automontada de tiol. Utilizou-se a proteína A para direcionar a imobilização do anticorpo primário e a resposta analítica foi obtida por meio da ligação do anticorpo secundário marcado com enzima peroxidase. As medidas eletroquímicas foram avaliadas por voltametria cíclica. Verificou-se que a limpeza mecânica com alumina seguida de sonicação em banho com etanol foi mais eficiente para a limpeza da superfície. Nos estudos de otimização da concentração de proteína A, melhor resposta foi obtida a partir da concentração de 7,5 mg ml⁻¹. Para a etapa da avaliação da melhor concentração de anticorpo primário foi encontrada a concentração de 75,0 mg mL⁻¹. Estes resultados estão sendo aplicados no desenvolvimento de um imunossensor para detecção de *Salmonella* spp. em leite.

Palavras-chave: Biossensor; Segurança de alimentos; *Salmonella*; Patógenos; Monitoramento

OPTIMIZATION STUDIES FOR THE DEVELOPMENT OF A BIOCENSORES FOR DETECTION OF SALMONELLA SPP. IN MILK

Abstract

In the developing immunosensors for pathogens detection, the optimization studies of construction steps are needed in order to obtain better analytical response. In this work, three cleaning procedures and different concentrations of biomolecules (protein A and antibody) were tested to enhance the analytical