

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais

Edilene Assunção da Silva

**EFEITO DA ADIÇÃO DE MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS NA FORMAÇÃO DE
FILMES LANGMUIR E LANGMUIR- BLODGETT DE DERIVADOS ALQUILADOS
DO POLITIOFENO: APLICAÇÃO EM SENSORES**

PRESIDENTE PUDENTE

2014

Edilene Assunção da Silva

EFEITO DA ADIÇÃO DE MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS NA FORMAÇÃO DE FILMES
LANGMUIR E LANGMUIR- BLODGETT DE DERIVADOS ALQUILADOS DO
POLITIOFENO: APLICAÇÃO EM SENSORES

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Profª. Dra. Clarissa de Almeida Olivati.

Presidente Prudente
2014

Silva, Edilene Assunção.

Efeito da adição de moléculas anfifílicas na formação de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de derivados alquilados do politiofeno : aplicação em sensores/ Edilene Assunção da Silva, 2014

80 f. : il.

Orientador: Clarissa de Almeida Olivati

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

1. Politiofenos regiorregulares. 2. Langmuir. 3. Sensores. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE EDILENE ASSUNÇÃO DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 17 dias do mês de março do ano de 2014, às 09:00 horas, no(a) Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Profa. Dra. MARLI LEITE DE MORAES do(a) Campus São José dos Campos / Universidade Federal de São Paulo, Prof. Dr. NERI ALVES do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de EDILENE ASSUNÇÃO DA SILVA, intitulada "Fabricação e caracterização elétrica de sensores a partir de filmes finos poliméricos". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI


Profa. Dra. MARLI LEITE DE MORAES


Prof. Dr. NERI ALVES

Alteração do título:

"Efeito da adição de moléculas anfifílicas na formação de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de derivados alquilados do polietileno: aplicação em sensores"

Blarissa Olivetti

Orientadora

À minha mãe por sempre me apoiar em todas as etapas do caminho, com amor e carinho. E
jamais deixando que as dificuldades e desafios me deixassem desistir.

AGRADECIMENTOS

- A Prof. Dra. Clarissa de Almeida Olivati, pela orientação, discussões, e por toda colaboração e apoio não somente no trabalho desenvolvido, e pela amizade.
- Ao Prof. Neri Alves pelo grande apoio e amizade dispensados a mim. E pelo aceite em fazer parte da minha banca.
- A Prof. Dra. Marli Leite de Moraes pelo aceite em fazer parte da banca.
- Ao professor Dr. Carlos José Leopoldo Constantino por autorizar uso de seus equipamentos.
- A doutoranda Maria Luísa Braunger, que além de minha colega de grupo, é minha amiga e parceira de todos os momentos, pela ajuda indispensável, mesmo quando nos encontramos distantes, e pelas conversas que influenciaram grandemente no andamento do trabalho.
- Aos meus colegas de grupo: Vinícius Jessé Rodrigues de Oliveira pela colaboração no desenvolvimento do meu trabalho, e pelos momentos de descontração; e Lucas Vinícius de Lima Citolino, pela amizade, descontração e por ajudar a resolver eventuais imprevistos.
- Ao mestrando Filipe Miranda Cabral, pela ajuda na formatação e discussões do meu trabalho, e pela grande amizade.
- Ao meu irmão Ednaldo, minha cunhada Neide, e minhas sobrinhas Nádia e Naira que juntamente com a minha mãe formam a base familiar que eu necessitava para a elaboração do trabalho.
- Ao Robson, por me ouvir em todos os momentos, pela paciência, pela dedicação e por me acalmar sempre que necessário.
- Ao doutorando Leonardo Negri Furini que foi de papel crucial para minha entrada no mestrado, pelo apoio na permanência do mesmo, e amizade de longa data.
- Aos amigos do grupo LaDSOr, Marcelinho, Tiaguinho, Maykin, Gabis, Li, Naty e Rogério por ajudar com as disciplinas cursadas e com itens de laboratórios, e pela parceria e amizade.
- A técnica Glenda por procurar soluções quando não é possível realizar as medidas.
- A doutoranda Caroline Silva Danna, por proporcionar uma convivência agradável fazendo com que fosse mais fácil aguentar a pressão de todos os dias.
- A doutora Priscila Aléssio pelas colaborações no trabalho.
- Aos amigos e colegas do DFQB pela boa convivência.
- LNLS – LMF pela fabricação dos eletrodos interdigitados.
- A CAPES, CNPq, INEO pelo auxílio financeiro.

SILVA, E. A. da. **Efeito da adição de moléculas anfífilas na formação de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de derivados alquilados do politiofeno: aplicação em sensores.** 2014. 80f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.

RESUMO

Nas últimas décadas, a preocupação com os níveis de emissão de gases nocivos tem aumentado consideravelmente, levando os pesquisadores a desenvolver novos materiais, dispositivos e tecnologias para o seu controle. Neste vasto campo, os sensores feitos à base de camadas poliméricas condutoras vêm apresentando resultados promissores, o que pode possibilitar a construção de sistemas de medição e de análises mais eficazes e portáteis. Todavia, dois parâmetros críticos que determinam a função dos dispositivos de polímeros conjugados são sua estrutura química e sua nanoestrutura no estado sólido. As propriedades elétricas destes materiais são drasticamente alteradas devido ao acoplamento eletrônico entre as cadeias poliméricas, que é determinado pelo tipo de empacotamento e conformação no estado sólido. Além disso, os politiofenos possuem características vantajosas comparados aos demais polímeros conjugados, tais como: a facilidade de síntese química e a relativa facilidade de funcionalização de suas cadeias laterais. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi fabricar filmes Langmuir-Blodgett (LB), de derivados alquilados de politiofeno em sua forma regiorregular misturados com ácido esteárico (SA), de forma a obter filmes de boa qualidade, visando uma posterior caracterização elétrica e óptica, com aplicação de sensores de composto orgânicos voláteis (VOCs). Foram fabricados filmes LB do poli(3-butiltiofeno), poli(3-hexiltiofeno), poli(3-octiltiofeno), contendo diferentes porcentagens de SA em sua composição, pois estes polímeros puros não apresentam boa deposição através da técnica LB. As isotermas de pressão dos filmes foram analisadas de modo a avaliar as características moleculares dos filmes, e determinação dos parâmetros de deposição destes. Estes filmes foram caracterizados

opticamente por espectroscopia de absorção Ultravioleta-Visível, possibilitando avaliar o crescimento dos filmes e organização em nível molecular. A morfologia dos filmes foi analisada por meio das imagens topográficas obtidas no Microscópio de Força Atômica. Filmes LB depositados em eletrodos interdigitados, foram utilizados para investigação das condutividades elétrica em corrente contínua, obtidas por meio de medidas de corrente por tensão. Além de medidas de corrente por tempo para sua caracterização como sensores dos VOCs. As isotermas de pressão mostram como a introdução e a quantidade do SA influenciam no arranjo molecular destes filmes, fazendo com que os filmes LB fabricados revelassem grande melhora em sua qualidade, conforme a quantidade de SA adicionada. Com a alta qualidade dos filmes, conseqüentemente, houve a melhora de suas propriedades elétricas. Finalmente, os filmes foram usados como camada ativa de sensores apresentando resultados promissores.

Palavras-chave: Poliofenos regiorregulares. Langmuir. Langmuir-Blodgett. Sensores.

SILVA, E. A. da. **Efeito da adição de moléculas anfífilas na formação de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de derivados alquilados do politiofeno: aplicação em sensores.** 2014. 80f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.

ABSTRACT

In recent decades, concern about the levels of emission of harmful gases has increased considerably, leading the researchers to develop new materials, devices and technologies for its control. In this vast field, conductive polymer sensors have shown promising results, which can enable the construction of measurement and analysis systems more effective and portable. However, two critical parameters for organic devices are their chemical structure and their solid nanostructure. The electrical properties of these materials have been drastically altered due to electronic coupling between polymer chains which is determined by the type of packing and conformation in the solid state. Moreover, the polythiophenes possess advantageous characteristics compared to other conjugated polymers such as: ease of chemical synthesis and relative ease of functionalization of their side chains. In this context, the aim of this work was to fabricate Langmuir-Blodgett (LB) films of alkylpolythiophene derivatives in its regioregular form mixed with stearic acid (SA), in order to obtain good quality films. These films were optical and electrically characterized, and also tested as active layer of volatile organic compounds (VOCs) sensors. LB films of poly(3-butylthiophene), poly(3-hexylthiophene) and poly(3-octylthiophene) containing different percentages of SA in its composition were fabricated, as these pure polymers don't show quality deposition by LB technique. The pressure isotherms of the films were analyzed to assess their molecular characteristics, and to determinate the deposition parameters. These films were characterized optically by absorption spectroscopy Ultraviolet-Visible, allowing the evaluation of the films growth and organization at the molecular level. Films morphology was analyzed through topographic images obtained in Atomic Force Microscope. LB films deposited onto interdigitated electrodes were used for

investigation of electrical conductivities indirect current, by measurements of current versus voltage. For VOCs sensors, current versus time measurements were performed. The pressure isotherms show how the introduction and quantity of the SA influence the molecular arrangement of these films, showing the improvement of LB films quality, depending on the amount of SA added. With the high quality of the films, therefore, there was an improvement of their electrical properties. Finally, the films were used as the active sensor layer showing promising results.

Keywords: Regioregular polythiophenes. Langmuir, Langmuir-Blodgett and Sensors.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores.	13
Figura 2 - Representação Esquemática da Hibridização sp^2 e dos orbitais na cadeia do polímero. [27].....	15
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura química do trans-Poliacetileno.....	15
Figura 4 - Representação do defeito sóliton no t-PAc e sequências degeneradas (A e B)	16
Figura 5 - Configuração das bandas de energia características de um sóliton.	17
Figura 6 - Níveis de energia dos pólarons positivos e negativos em um estado polimérico....	18
Figura 7 - Níveis de energia dos pólarons positivos e negativos em um estado polimérico....	18
Figura 8 - Isômeros regioquímicos obtidos pelos métodos de síntese clássicos.	19
Figura 9 - Representação ilustrativa a) polialquitiofenos e b) ácido esteárico.....	24
Figura 10 – Estrutura do politiofeno head-to-tail (HT).....	24
Figura 11 - Representação eletrodos Interdigitados	25
Figura 12 - Cuba de Langmuir	27
Figura 13 – Isoterma de pressão de Ácido esteárico em água pura.....	28
Figura 14 - Representação esquemática do sistema de detecção dos VOCs.....	32
Figura 15 – Imagens do porta-amostra utilizado para a caracterização elétrica.....	33
Figura 16 – Esquema representativo para o cálculo das respostas dos sensores. [78]	34
Figura 17 - Isotermas de Pressão vs. Área (π -A) dos filmes P3BT/SA.....	36
Figura 18 – Isotermas de Pressão vs. Área (π -A) dos filmes P3HT/SA.....	36
Figura 19 - Isotermas de Pressão vs. Área (π -A) dos filmes P3OT/SA.....	37
Figura 20 – Filmes em lâminas de vidro do P3HT com 6%mol de SA.....	39
Figura 21 - Gráficos da área por molécula obtida e calculada teoricamente do P3BT/SA pela porcentagem de ácido esteárico.....	41
Figura 22 - Gráficos da área por molécula obtida e calculada teoricamente do P3HT/SA pela porcentagem de ácido esteárico.....	42
Figura 23 - Gráficos da área por molécula obtida e calculada teoricamente do P3OT/SA pela porcentagem de ácido esteárico.....	42
Figura 24 – Isotermas de Pressão vs. Área (π -A) dos filmes P3BT/SA.....	44
Figura 25 - Isotermas de Pressão vs. Área (π -A) dos filmes P3HT/SA.....	44
Figura 26 - Isotermas de Pressão vs. Área (π -A) dos filmes P3OT/SA.....	45
Figura 27 - Gráfico de Absorbância normalizada para a solução e filme LB do P3BT/SA(43%) com 11 camadas.....	46

Figura 28 - Gráficos de Absorbância dos filmes LB de P3BT com a) 66, b) 43 e c) 24% de moléculas de ácido esteárico.	47
Figura 29-Relação entre a absorção e o número de camadas dos filmes LB P3BT/AS depositados no substrato de vidro hidrofóbico com a) 66, b) 43 e c) 24 % de moléculas de ácido esteárico.....	48
Figura 30 – Gráfico de Absorbância normalizada para a solução e filme LB do P3HT/SA(43%) com 11 camadas.	49
Figura 31 - Gráficos de Absorbância dos filmes LB de P3HT com a) 66, b) 43 e c) 24% de moléculas de ácido esteárico para diferentes números de camadas.....	50
Figura 32 - Relação entre a absorção e o número de camadas dos filmes LB P3HT/SA depositados no substrato de vidro hidrofóbico com a) 66, b) 43 e c) 24 % de moléculas de ácido esteárico.....	50
Figura 33 - Gráfico de Absorbância normalizada para a solução e filme LB do P3OT/SA(43%) com 11 camadas.	51
Figura 34 - Gráficos de Absorbância dos filmes LB de P3OT com a) 66, b) 43 e c) 24% de moléculas de ácido esteárico.	52
Figura 35 - Relação entre a absorção e o número de camadas dos filmes LB P3OT/AS depositados no substrato de vidro hidrofóbico com a) 66, b) 43 e c) 24 % de moléculas de ácido esteárico.....	53
Figura 36 - Espectros de absorção polarizada do filme LB P3BT/43SA com a) 3, b) 5, c) 9 e d) 11 camadas.	54
Figura 37 - Espectros de absorção polarizada do filme LB P3HT/43SA com a) 3, b) 5, c) 9 e d) 11 camadas.	55
Figura 38 -Espectros de absorção polarizada do filme LB P3OT/43SA com a) 3, b) 5, c) 9 e d) 11 camadas.	55
Figura 39 - Imagem de AFM do substrato de IDE onde foram realizadas as deposições dos filmes para análise da morfologia.....	57
Figura 40 – Imagens de AFM dos filmes LB P3AT/43SA, com 25 camadas depositados via Langmuir-Blodgett.....	58
Figura 41 - Imagens de AFM dos filmes LB P3AT/43SA, com 25 camadas, depositados via Langmuir-Schaefer.	59
Figura 42 – Curvas de corrente versus tensão para os filmes de a) P3BT, b) P3HT e c) P3OT.	60

Figura 43 - Filmes LB do a) P3BT/SA, b) P3HT/SA e c) P3OT depositados no IDE com diferentes porcentagens de ácido esteárico.	63
Figura 44 - Correntes normalizadas em função do tempo do P3BT/43SA na presença do fluxo dos vapores de a) THF, b) Diclorometano, c) Tolueno.	65
Figura 45 - Correntes normalizadas em função do tempo do P3HT/43SA na presença do fluxo dos vapores de a) THF, b) Diclorometano e c) Tolueno.	66
Figura 46 - Correntes normalizadas em função do tempo do P3OT/43SA na presença do fluxo dos vapores de a) THF, b) Diclorometano, c) Tolueno.	66
Figura 47 – Correntes normalizadas sob a presença de todos os VOCs num mesmo filme LB (43%) de a) P3BT, b) P3HT e c) P3OT.	68
Figura 48 – Correntes normalizadas para o P3BT/43SA de saturação dos filmes LB na presença dos VOCs.	69
Figura 49 - Correntes normalizadas de saturação sob o fluxo de Diclorometano, dos filmes P3HT(P3OT)/43SA.	70

Lista de tabelas

Tabela 1 – Propriedades dos VOCs utilizados. Onde são mostrados a Estrutura Molecular, Pressão de Vapor, a constante dielétrica (ϵ) e o momento de dipolo (μ).....	26
Tabela 2 – Parâmetros de deposição determinados para os filmes de P3BT/SA.	39
Tabela 3 – Parâmetros de deposição determinados para os filmes de P3HT/SA.	39
Tabela 4 – Parâmetros de deposição determinados para os filmes de P3OT/SA.	40
Tabela 5 – Comprimentos de onda dos picos e ombro dos filmes LB P3HT/SA com 11 camadas	51
Tabela 6 - Comprimentos de onda dos picos e ombro dos filmes LB P3OT/SA com 11 camadas	53
Tabela 7 – Razão dicróica para os filmes LB P3AT com 43%mol de ácido esteárico.....	56
Tabela 8 – Valores da condutividade elétrica dos filmes LB e LS com diferentes porcentagens de ácido esteárico	62

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
1.1	Polímeros Conjugados	12
1.2	Propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados	14
1.3	Politiofenos Regiorregulares	19
1.4	Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett.....	20
1.5	Sensores.....	22
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
2.1	Materiais.....	24
2.2	Substrato.....	25
2.3	Compostos orgânicos voláteis	25
2.4	Métodos.....	27
2.4.1	Técnica de Langmuir-Blodgett.....	27
2.4.2	Fabricação dos Filmes LB.....	29
2.5	Caracterização óptica no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	30
2.6	Microscopia de Força Atômica	31
2.7	Caracterização elétrica em corrente contínua.....	31
2.8	Sensores.....	32
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
3.1	Filmes de Langmuir	35
3.2	Análise da área por molécula dos filmes de Langmuir na fase condensada	40
3.3	Filmes de Langmuir: análise complementar	43
3.4	Espectroscopia UV-Visível.....	46
3.5	Anisotropia Óptica.....	54
3.6	Medidas de Microscopia de força atômica.....	57
3.7	Medidas elétricas em corrente contínua	60
3.8	Caracterização elétrica dos filmes regiorregulares de polialquiltiofenos como sensor de gás	64
4	CONCLUSÃO.....	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a indústria e cientistas têm dado atenção aos polímeros condutores, no cenário científico e tecnológico o aparecimento desta classe de polímeros pode ser considerado uma das grandes revoluções da ciência dos materiais no século XX. Os polímeros condutores se caracterizam por possuírem propriedades elétricas, ópticas e magnéticas, típicas de comportamento metálico, porém com propriedades mecânicas e processabilidade em solução.

As características específicas dos polímeros condutores possibilitaram o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos, tais como os diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) [1–3], sensores e biossensores [4,5], células fotovoltaicas [6,7], transistores [8,9], materiais para proteção a corrosão [10].

Entre os vários tipos de polímeros condutores utilizados nas pesquisas, o politiofeno e seus derivados tem atraído considerável atenção devido a sua alta mobilidade e outras notáveis propriedades do estado sólido. As altas condutividades dos politiofenos regiorregulares são consequência de sua habilidade de se organizar, em agregados planos [11]. Nos politiofenos regiorregulares pequenas mudanças na ordem conformacional e na organização do estado sólido, devem causar grandes mudanças na condutividade, promovendo, desta forma, excelente sensibilidade [11].

Uma forma de estudar o processo de organização dos polímeros conjugados é oferecida pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB), a qual permite que uma monocamada de moléculas anfifílicas seja estudada em condições experimentais bem definidas. Originalmente, esta técnica foi aplicada para moléculas surfactantes simples, tais como álcoois e ácidos graxos de cadeia longa. E mais tarde, ocorreu um desenvolvimento para incluir surfactantes funcionalizados mais complexos, tais como doadores e aceitadores de elétrons, polímeros conjugados entre outros [12]. LB é uma técnica que permite a fabricação de filmes finos com um alto grau de ordenamento estrutural, e do qual propriedades podem ser monitoradas em nível molecular [13].

Uma das aplicações destes polímeros condutores em forma de filmes finos é o seu uso em dispositivos, como por exemplo, sensores. Nos últimos 25 anos iniciou a conscientização acerca dos efeitos que contaminantes presentes em atmosferas internas podem compelir a saúde e bem-estar. Resultando no desenvolvimento de padrões internacionais, que limitaram a quantidade desses poluentes em ambientes internos. Muitos desses poluentes são materiais

químicos orgânicos. De acordo com a Organização Mundial da saúde esses compostos orgânicos, que são grupos de compostos que contêm carbono e evaporam prontamente à temperatura ambiente, e recebem a definição de Compostos Orgânicos Voláteis (*Volatile Organic Compounds* – VOCs) [14].

Desta maneira há a necessidade do desenvolvimento de narizes eletrônicos como dispositivos para a detecção de gases e de VOCs, com baixo custo, portáteis, e que tenham seu funcionamento em baixa potência [15]. Polímeros condutores são materiais promissores para esta aplicação, pois normalmente exibem mudanças reversíveis na condutividade à temperatura ambiente e relativa resistência à intoxicação [16], bem como possuem alta sensibilidade e tempos de resposta curtos [17].

Dentro deste contexto, este trabalho visa realizar um estudo sobre o efeito da adição de moléculas anfífilas aos derivados alquilados do politiofeno regiorregular, viabilizando a deposição destes materiais por meio da técnica Langmuir-Blodgett. Neste trabalho foram fabricados filmes finos destes polímeros com diferentes porcentagens de ácido esteárico e calculadas as condutividades elétricas destes. E como aplicação, na forma de sensores elétricos, estes filmes foram utilizados para detecção de VOCs.

1.1 Polímeros Conjugados

O desenvolvimento sintético dos polímeros começou no século 20, apenas com intuito de conhecimento. Houve aplicação para estes polímeros após este período, no entanto seu uso se limitava a função de isolante elétrico. Por volta dos anos 50, teve início os estudos de forma a associar as propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros, que foi realizado pela incorporação de cargas condutoras, criando, desta forma, os denominados “polímeros condutores extrínsecos” [18].

Os polímeros condutores tiveram sua descoberta de maneira acidental no laboratório de Shirakawa no Instituto de Tecnologia de Tóquio em 1976, quando um de seus estudantes na tentativa de sintetizar o poliacetileno produziu um filme prateado, semelhante a uma folha de alumínio. Após revisão da metodologia empregada, foi verificado que a quantidade de catalisador utilizada foi 1000 vezes maior que o necessário. Este resultado atraiu a atenção de MacDiarmid e Heeger, que juntamente com Shirakawa em 1977 trabalharam na Universidade da Pensilvânia e verificaram que após a dopagem do poliacetileno com Iodo, aumentou

sensivelmente a condutividade elétrica do filme. Este trabalho fez com que estes pesquisadores fossem laureados com o prêmio Nobel de Química em 2000.

A descoberta da condutividade no poliacetileno aumentou o estudo acerca dos polímeros orgânicos como bons condutores de eletricidade. Como consequência, outros polímeros condutores começaram a ser preparados.

A necessidade de superar as limitações do poliacetileno, tais como instabilidade térmica e ambiental, no final de década de 80 desencadeou o desenvolvimento de polímeros condutores, originando uma nova classe de polímeros chamados “polímeros condutores intrínsecos” ou “metais sintéticos”. Estes polímeros também recebem a denominação de “polímeros conjugados”, pois são formadas por cadeias contendo ligações duplas e simples alternadas, exemplos destes tipos de polímeros podem ser vistos na Figura 1.

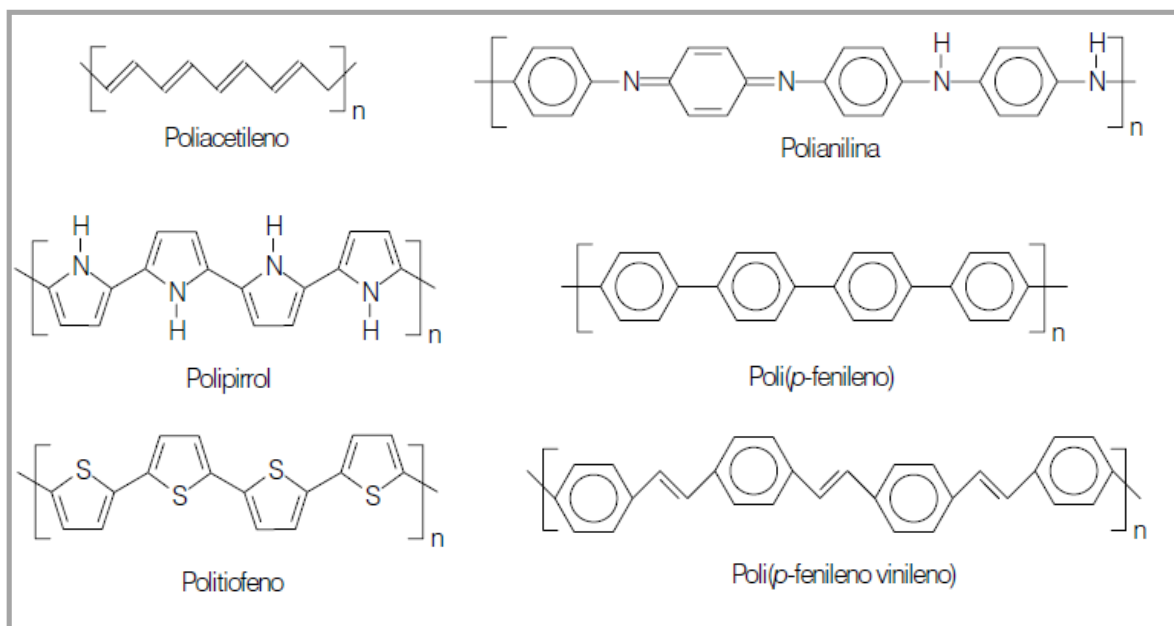


Figura 1 - Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores.

As propriedades dos polímeros conjugados - que são originadas, sobretudo, devido à deslocalização dos elétrons promovida pela conjugação da cadeia - são as principais responsáveis pelas diversas aplicações destes polímeros.

Há mais de 30 anos os polímeros conjugados foram vislumbrados como novos materiais que, futuramente, iriam compor a base da próxima geração de dispositivos ópticos e eletrônicos. O desenvolvimento destes dispositivos eletrônicos baseados em polímeros condutores além da forte presença nas pesquisas acadêmicas contribuiu de maneira importante para o rápido crescimento da nova indústria eletrônica [19].

A aplicação dos polímeros conjugados como sensores, pode ser realizada com polímeros em sua forma dopada: que se constitui das mudanças nas propriedades físicas e/ou químicas impulsionadas pelo processo de dopagem [20], e não dopada [21].

O Polipirrol (*Polypyrrole - PPy*) foi o primeiro polímero fabricado para utilização como sensores de gás, em 1983 [22], enquanto que o grupo dos polímeros conjugados que possui, entre outros, o politiofeno e seus derivados foi estudado apenas a partir de 2005 [23]. Esses polímeros têm sido usados para detectar vapores de ácidos e bases, gases tóxicos e compostos orgânicos voláteis.

1.2 Propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados

O relato da dopagem dos filmes de poliacetileno para produzir níveis de condutividade elétrica típicos dos metais por Heeger, MacDiarmid, Shirakawa e colaboradores [24] despertou o interesse em polímeros condutores. Apesar da existência do estudo de polímeros condutores anteriores, o aumento de um fator maior que 10^7 na condutividade, observados na exposição dos filmes de trans-poliacetileno (t-PAc) à Pentafluoreto de Arsênio e Iodo, causou grande impacto e crescimento do interesse nos polímeros condutores.

A principal diferença entre polímeros isolantes e os polímeros eletronicamente ativos é a ausência ou presença de estruturas químicas insaturadas (conjugadas), respectivamente [25].

De forma que, esta estrutura conjugada - alternância de ligações simples (C-C) e duplas (C=C) - constitui-se a responsável pelas propriedades eletrônicas dos polímeros. Exemplos de polímeros condutores importantes são o poliacetileno, a polianilina, o polipirrol, o politiofeno e o polifenileno vinileno, que em sua forma neutra possuem comportamento de isolantes ou semicondutores, podendo alcançar condutividades típicas dos metais, como consequência do processo de dopagem [26].

As ligações σ unem os átomos de carbono da cadeia do polímero e são formadas pela sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 , a ligação entre os átomos de carbono com o hidrogênio também é do tipo σ , as ligações π são decorrentes da sobreposição dos orbitais p_z (Figura 2), estas ligações dão origem aos orbitais π (ocupados) e π^* (vazios), analogamente as bandas de valência e banda de condução nos semicondutores inorgânicos, HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), respectivamente.

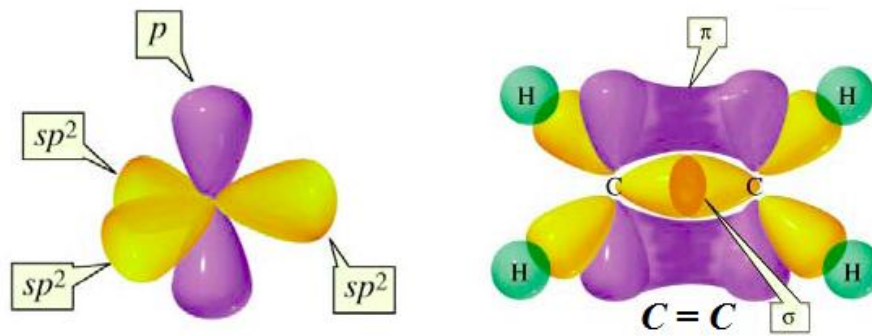


Figura 2 - Representação Esquemática da Hibridização sp^2 e dos orbitais na cadeia do polímero. [27]

Os elétrons π revelam-se mais importantes, no que diz respeito às propriedades eletrônicas, uma vez que estes elétrons preenchem o estado mais alto localizado abaixo da energia de Fermi- energia correspondente ao estado mais elevado preenchido, à temperatura de 0K [28]- ao passo que a banda σ encontra-se mais abaixo.

Após a descoberta do comportamento metálico do poliacetileno e, principalmente por apresentar estrutura química mais simples, a maioria dos trabalhos para desenvolvimento de modelos teóricos para condução elétrica se concentrou neste polímero, mais especificamente o trans-poliacetileno (Figura 3).

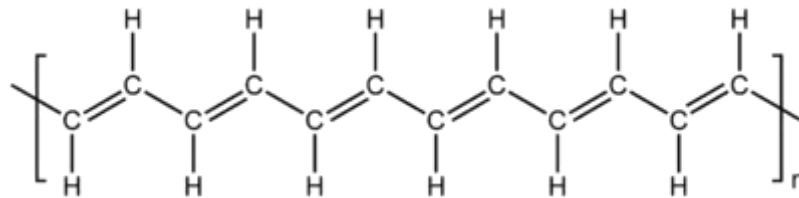


Figura 3 - Representação esquemática da estrutura química do trans-Poliacetileno.

Longuet-Higgins e Salem explicaram o comportamento semicondutor do poliacetileno[29], que utilizaram para tanto uma teoria do orbital molecular equivalente a instabilidade de Peierls para metais unidimensionais: um metal unidimensional é instável às distorções que dão origem “*gaps*” na energia de Fermi, contanto que a presença deste *gap* reduza a energia total da banda [30]. Desta forma ocorre a dimerização da molécula (diferença no comprimento das ligações simples e duplas). No t-PAc esta dimerização resulta na formação de um *gap* energético de 1,5V, comportando-se como um semicondutor.

A cadeia polimérica do t-PAc ainda apresenta outra característica muito importante e singular, existência de duas sequências de ligações simples e duplas com a mesma energia. A cadeia polimérica pode assumir configurações que apresentam essas diferentes sequências e que possuem a mesma energia, com a introdução de defeitos estruturais [31].

Esse defeito é denominado “*sóliton*”, se translada sem que haja perda de energia, e é deslocalizado na cadeia do polímero, uma vez que seu deslocamento para uma posição equivalente a original pode acontecer a partir de um rearranjo dos elétrons π dos átomos de carbono próximos [32,33]. A presença deste defeito está relacionada com o surgimento de um estado eletrônico localizado no meio do *gap* do polímero.

Um exemplo de cadeia do t-PAc com um sóliton e duas sequências degeneradas (com mesmas energias) está ilustrado na Figura 4.

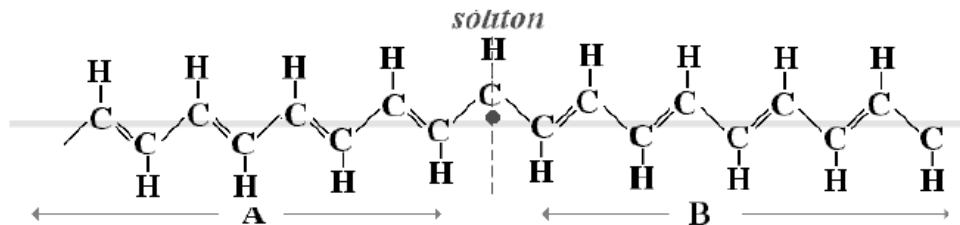


Figura 4 - Representação do defeito sóliton no t-PAc e sequências degeneradas (A e B)

A cadeia é eletricamente neutra e no defeito (sóliton) há um elétron desemparelhado, de modo que o nível de energia presente no interior do *gap* tem carga nula e spin $\frac{1}{2}$. Contudo, outros dois estados podem existir a partir desse defeito, desde que adicionadas espécies doadoras ou receptoras na cadeia polimérica do t-PAc. Com a remoção de um elétron é gerado um defeito positivamente carregado, mas sem spin. Quando ocorre a adição de um elétron, o defeito torna-se negativamente carregado, porém devido ao emparelhamento dos elétrons, o spin total é igual a zero.

Na Figura 5 é possível observar estes estados, que são correspondentes as excitações do t-PAc.



Figura 5 - Configuração das bandas de energia características de um sóliton.

Em trabalhos experimentais foram obtidos resultados nessa mesma linha de pesquisa que mostravam a ausência de spin nos portadores de carga em vários polímeros, tais como polipirrol, politiofeno e cis-poliacetileno (c-PAC). A semelhança da estrutura destes e outros polímeros, relacionados ao poliacetileno, serviu de incentivo para o estudo sobre a estrutura de bandas [34].

No entanto, trabalhos mostraram a impossibilidade da existência de excitações não lineares sem carga para nestes polímeros [35]. Sólitons neutros não seriam possíveis para outros polímeros conjugados, inclusive o c-PAC, pois as duas regiões oriundas do defeito não são degeneradas [33], como isso resulta numa região de maior energia, um segundo defeito é formado, de maneira que a cadeia na região externa aos dois defeitos permanece na configuração de menor energia possível. Por consequência, a formação de defeitos criados ocorre aos pares.

Cada defeito abre um estado de energia no interior do *gap*, então a combinação dos dois estados tem como resultado a formação de um estado ligante e um antiligante, separados de maneira simétrica com relação ao meio do *gap* [36]. Se forem neutros o par de sólitons pode decair rapidamente. Para uma carga adicionada (dopagem) é formado o pólaron. Quando carregados positivamente são chamados de pólarons positivos (p^+), e quando carregados negativamente pólarons negativos (p^-). E sua estrutura no *gap* está ilustrada na Figura 6.

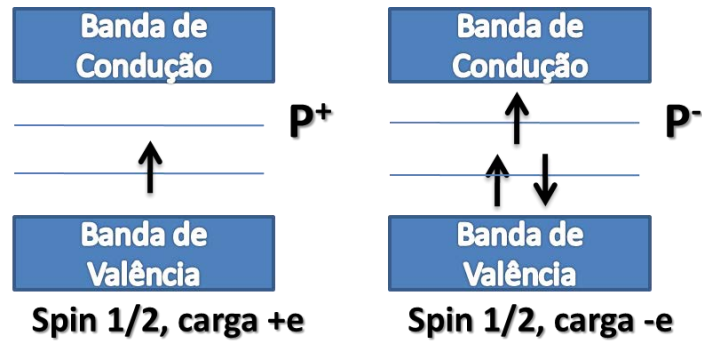


Figura 6 - Níveis de energia dos pólarons positivos e negativos em um estado polimérico.

Se uma segunda carga for adicionada (ou retirada), é energeticamente favorável a formação de um defeito que possui spin eletrônico nulo denominado bipólaron, com a combinação de dois pólarons. Esses bipólarons também apresentam dois níveis de energia associados ao defeito no interior do *gap* [37,38]. Entretanto, as ocupações dos níveis de energia são diferentes dos pólarons, sendo mais estreitos os níveis de energia dos bipólarons que ocupam a região intermediária do *gap* [39], como pode ser observado na Figura 7. O bipólaron pode ser caracterizado como um par de sólitons carregados, que possui carga $\pm 2e$ e spin nulo.

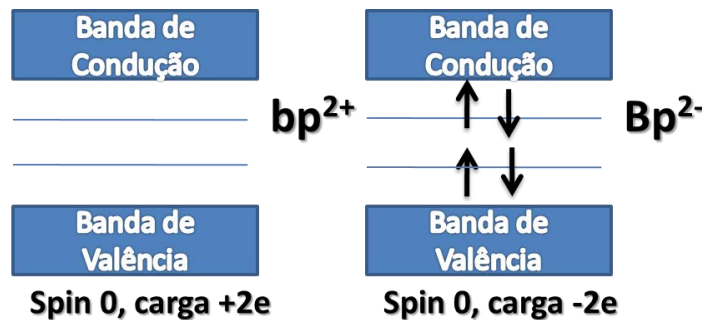


Figura 7 - Níveis de energia dos pólarons positivos e negativos em um estado polimérico.

A condutividade dos polímeros conjugados é gerada devido aos portadores de carga e seu movimento ao longo da cadeia onde estão os sistemas π -conjugados. Todavia, a condutividade no *bulk* não pode ser analisada apenas considerando as transferências de carga em uma única via conjugada, uma vez que são desordenados os sistemas poliméricos. Para tanto é necessário avaliar também a existência do *hopping* eletrônico entre as cadeias do polímero.

1.3 Polítiofenos Regiorregulares

A descoberta da alta condutividade do poliacetileno incentivou a síntese de outros polímeros com sistemas π -conjugados. O politiofeno foi quimicamente preparado pela primeira vez no começo dos anos 80 [40]. Os politiofenos (PTs) possuem excelente estabilidade térmica, solubilidade, processabilidade, e altas condutividades quando dopados. Os PTs têm aplicações variadas, tais como: sensores [17,21,41], transistores [42–44], diodos emissores de luz (*Light-Emitting Diodes*–LEDs) [45–47], células solares [48–50] e condutores elétricos [51].

Como a maioria dos sistemas conjugados os PTs possuem baixa solubilidade devido à forte interação π -stacking entre os anéis aromáticos. Foi demonstrado que ao anexar uma cadeia lateral flexível à cadeia principal de um polímero insolúvel pode aumentar drasticamente sua solubilidade [19].

Em 1985, foi preparado o primeiro poli(3-alkiltiofeno) (P3AT) com o objetivo de preparar um politiofeno condutor solúvel e processável [52,53]. P3AT solúveis e capazes de formar filmes foram produzidos com regiorregularidade em torno de 50 a 80%.

A habilidade dos P3ATs regiorregulares de formar estruturas bem definidas e organizadas na forma π -stacking faz com que sejam produzidos melhores materiais e aprimoramento do desempenho dos dispositivos em quase todas as categorias.

A estrutura 3-alkiltiofeno não compõe uma molécula simétrica, a maneira que os anéis tiofênicos estão acoplados torna-se um problema. Considerando um caso simples de dois anéis acoplados entre as posições 2- e 5-, há três orientações possíveis. A primeira tese é 2,5' ou ligação cabeça-cauda (*head-to-tail, HT*), a segunda é 2,2' ou ligação cabeça-cabeça (*head-to-head, HH*), e a terceira é 5,5' ou ligação cauda-cauda (*tail-to-tail, TT*). A situação vai se tornando mais complexa conforme mais anéis tiofênicos são acoplados, como por exemplo, no caso de três anéis, o que pode ser observado na Figura 8.

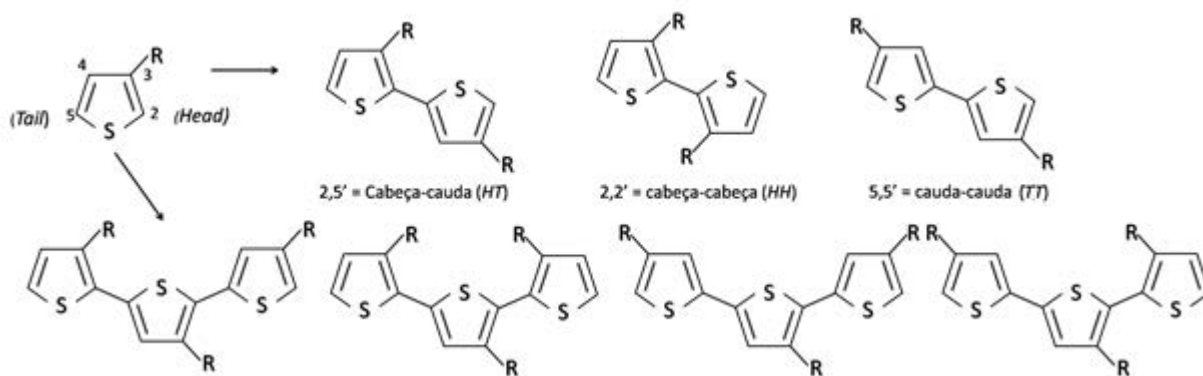


Figura 8 - Isômeros regioquímicos obtidos pelos métodos de síntese clássicos.

Polímeros preparados com controle regioquímico contêm misturas entre os diferentes tipos de ligações citadas. Estes polímeros irregulares serão denotados regioirregulares ou *non-HT*. PTs irregulares substituídos possuem estruturas onde ligações do tipo *HH* causam uma torção dos anéis tiofênicos, de modo que aumentam o ângulo de torção entre os anéis, resultando na perda de conjugação. Este aumento do ângulo de torção entre os anéis tem como consequência maiores *bandgaps*, prejudicando, então, a alta condutividade e outras propriedades desejadas. Polímeros preparados com controle regioquímico possuem somente ligações do tipo *HT* e são conhecidos como regionregulares. Regionregularidade fornece cadeias planares do polímero que se organizam em 3 dimensões. Desta forma caminhos para a condutividade intercadeia e intracadeia são permitidos, produzindo polímeros altamente condutores.

PTs regionregulares têm demonstrado grande potencial como materiais ativos em várias aplicações microeletrônicas e eletro-ópticas. Um aspecto a ser levado em consideração para a possibilidade dessas aplicações é a formação de filmes finos com boa morfologia, estrutura, e propriedades elétricas em diferentes superfícies. A maioria dos métodos que são utilizados para produção de polímeros eletrônicos são os que são formados a partir da organização espontânea das moléculas em estruturas estáveis e bem definidas através de forças não covalentes, denominados automontados.

O uso da técnica de Langmuir-Blodgett (LB) tem sido investigado como um modo de formar filmes condutores e completamente automontados. Para esta técnica as moléculas devem ser de um tipo específico [54]. Filmes LB altamente ordenados de rr-PTs foram detectados como mais ordenados para a preparação dos filmes e com menor gasto de material, que ao fazer o uso da técnica Spin-coating [55]. Os PTs, que não possuem característica bastante anfífilica, bastante rigidez e formação de aglomerados quando na forma de filme de Langmuir [56], e quando puros não costumam formar filmes de qualidade satisfatória por meio da técnica LB [57].

1.4 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

O espalhamento de uma gota de óleo na superfície da água pode ser a origem da formação de um filme. A técnica de impressão japonesa *Sumigashi*, foi a primeira aplicação para este fenômeno. Onde um corante (à base de proteínas e outras moléculas orgânicas) era

espalhado sobre a superfície da água, e ao encostar uma folha de papel na superfície eram registradas as figuras [58].

A primeira tentativa de inserir as monocamadas em bases científicas foi realizada por Benjamin Franklin na década de 1770, onde o óleo seria utilizado para acalmar mares agitados e a espessura do filme formado nessa superfície era bastante fina. Na década de 1880 foi quando ocorreu a continuação pelo interesse nos filmes formados por óleos na água iniciados por Benjamin Franklin. Lord John Willian Rayleigh sugere que estes filmes seriam muito finos se a superfície da água fosse suficientemente extensa [59,60].

Lord Rayleigh e colaboradores publicaram na revista *Nature* o primeiro trabalho baseados no primeiro experimento de Agnes Pockels, de contenção dos filmes entre barreiras móveis [13,59]. Todavia, na década de 1910, Irving Langmuir desenvolveu a base para o esclarecimento dos fenômenos de superfície relacionados à formação de filmes finos em superfícies aquosas, trabalhando nos laboratórios da empresa *General Electric* onde reuniu dados experimentais e teóricos. Em 1919 sob a supervisão de Lagmuir, Katharine Blodgett conseguiu transferir monocamadas de ácidos graxos da água para substratos sólidos, como lâminas de vidro. Posteriormente, em 1932 foi coroado com o prêmio Nobel de Química. Tais estudos originaram a área de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett [60].

A técnica de Langmuir-Blodgett tem se revelado promissora para confecção de filmes finos, em relação às técnicas mais comuns. Esta técnica possui vantagens, como: maior controle da espessura dos filmes, obtenção de filmes nanoestruturados e possível ordenamento estrutural. Desta maneira, a utilização da técnica de Langmuir-Blodgett para fabricação de filmes finos é bastante favorável para a confecção de dispositivos eletrônicos, pois o desempenho dos dispositivos está altamente ligado à organização molecular [61–63].

Nas últimas décadas cresceu significativamente o interesse de estudar a organização molecular dos materiais novos, com o intuito de aperfeiçoar suas propriedades ópticas, elétricas entre outras. Portanto, técnicas que fornecem a obtenção de materiais altamente organizados atraem bastante interesse científico e de aplicação tecnológica. As técnicas de obtenção de filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett constituem modos que permitem o estudo de monocamadas, de substâncias, tais como, os materiais orgânicos, e as transferências dessas monocamadas para substratos sólidos ocorrem de maneira organizada e controlada.

1.5 Sensores

Um sensor é definido como “um dispositivo que recebe e responde a um sinal ou estímulo”. O propósito de um sensor é responder a um estímulo e convertê-lo em um sinal elétrico que é compatível com os circuitos eletrônicos. Sensores químicos respondem a estímulos químicos ou reações químicas produzidas [64].

A resposta pode ser devido a adsorção por ser um processo de adesão de moléculas de gás, líquido ou sólidos dissolvidos, numa superfície. E outro fenômeno que pode acontecer é o de absorção que constitui o processo no qual os íons, moléculas e átomos se inserem no volume do material [65].

Os sensores químicos são constituídos por uma camada quimicamente seletiva, isto é, um material que interage com o analito, gerando um sinal que poderá ser qualificado e posteriormente quantificado [66].

A camada quimicamente seletiva é a responsável pela origem das respostas dos sensores químicos, quando na presença de um analito. A caracterização das respostas pode aparecer em forma de estabilidade, reprodutibilidade, linearidade, histerese e pelo tempo necessário para sua saturação [67].

Na indústria, sensores químicos são utilizados para o processo e controle de qualidade durante produção de metais fundidos, onde a quantidade de gases disseminados afeta as características do metal; para monitoramento ambiental de trabalhadores de modo a controlar sua exposição dos mesmos a perigos e riscos à saúde. Sensores químicos têm como uma das aplicações mais recentes narizes eletrônicos e são usados para testar e controlar a deterioração da comida, distribuição de pesticidas, na agricultura e na classificação de bebidas [64].

A dificuldade de desenvolver um sensor químico com relação aos outros sensores é que as reações químicas mudam os sensores, e de uma maneira irreversível em muitos casos. E, por serem frequentemente expostos a grandes quantidades de reações químicas, o que pode introduzir interferência nas respostas fornecidas pelos sensores, como por exemplo, em filmes porosos uma possível absorção de espécies que não podem ser removidas, variando o comportamento do sensor.

Os politiofenos regiorregulares são boas alternativas para a fabricação dos sensores, com relação a outros polímeros condutores, pois devido a forma como se organizam, pequenas mudanças na ordem conformacional e do estado sólido, podem conduzir grandes mudanças na condutividade, e desta forma fornecendo excelente sensibilidade. Outra vantagem dos

poliofenos é sua capacidade de diversidade de resposta através de mudanças na estrutura do polímeros, esta mudança pode ocorrer por meio da modificação da cadeia lateral [11].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho foram estudados os derivados alquilados regiorregulares do politiofeno, tais como o poli(3-butiltiofeno) (P3BT), poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e o poli(3-octiltiofeno) (P3OT) acrescidos de ácido esteárico, ambos adquiridos comercialmente da Sigma-Aldrich, números CAS 495336, 445703, 682799, respectivamente. A estrutura química desses derivados do politiofeno está apresentada na Figura 9a), onde, para o P3BT, P3HT e P3OT $n=3$, $n=5$ e $n=7$, respectivamente, e na Figura 9b), a estrutura do ácido esteárico.

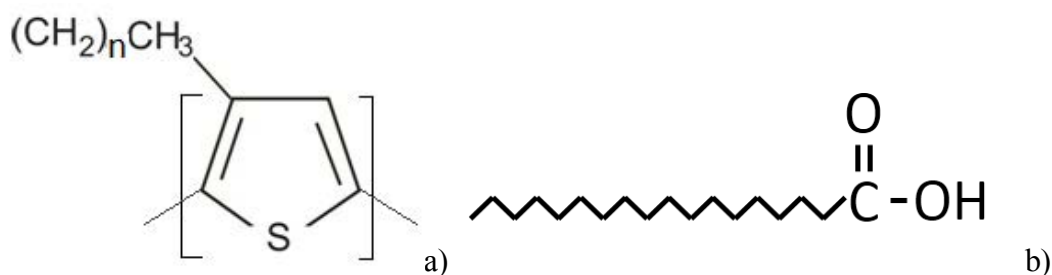


Figura 9 - Representação ilustrativa a) polialquitiofenos e b) ácido esteárico

Estes derivados do politiofeno diferem entre si somente pela quantidade de carbonos presentes na cadeia lateral. Os polímeros utilizados para a fabricação dos filmes são altamente regiorregulares, isto é, possuem alta porcentagem de ligações do tipo cabeça-cauda (HT), como mostrado na Figura 10.

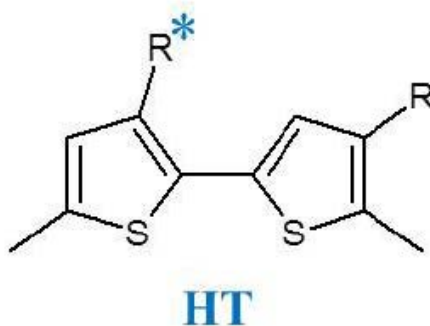


Figura 10 – Estrutura do politiofeno head-to-tail (HT).

3.2 Substrato

Os substratos utilizados para a deposição dos filmes foram lâminas de vidro (BK7) e lâminas de vidro que possuem em sua superfície eletrodos interdigitados (*Interdigitated Electrodes* ou IDE) de ouro, que foram produzidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), projeto LMF 11325. Porém, antes de usá-los, estes substratos passaram por um processo de limpeza, na acetona e no álcool isopropílico com uma temperatura aproximada de 50°C. Posterior a limpeza, as lâminas de vidro recebem um tratamento de modo que se tornem hidrofóbicas, o método consiste na exposição dessas lâminas ao vapor do hexametildisilazano (HMDS) por 48h. A Figura 11, ilustra o IDE, usado para a caracterização elétrica e as características do eletrodo evaporado em sua superfície. Detalhes sobre a fabricação dos IDEs podem ser vistas no trabalho de conclusão de curso do aluno Bruno Moser Nunes [68].

Dimensões do Microeletrodo:



Número de dígitos: 25 pares

Largura dos dígitos: 100 μm

Comprimento do dígito: 8000 μm

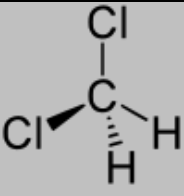

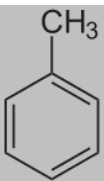
Altura dos dígitos: 100 nm

Figura 11 - Representação eletrodos Interdigitados

3.3 Compostos orgânicos voláteis

Os compostos orgânicos voláteis (*Volatile Organic Compounds*, VOCs) que foram usados como analito neste estudo para a análise dos filmes de politiofenos como sensores, foram o Tetrahydrofurano (THF), Diclorometano (CH_2Cl_2) e Tolueno, todos da Sigma Aldrich. Estes solventes foram selecionados por serem solventes dos polímeros estudados, e apresentam valores variados de momento de dipolo. A Tabela 1, mostra as propriedades dos VOCs selecionados.

Tabela 1 – Propriedades dos VOCs utilizados. Onde são mostrados a Estrutura Molecular, Pressão de Vapor, a constante dielétrica (ϵ) e o momento de dipolo (μ).

Analito	Estrutura Molecular	Pressão de Vapor a 25°C (KPa)	ϵ	μ (D)
Diclorometano		58,2	8,93	1,06
THF		21,6	7,52	1,75
Tolueno		3,79	2,38	0,37

Os três VOCs são amplamente usados como solvente. Realizar contato com estes solventes na forma de vapor, podem causar reações adversas, pois estes materiais são irritantes para os olhos, nariz e garganta; se inalados causam náusea, dor de cabeça, tontura e perda de consciência, o tolueno ainda pode causar reações adicionais, como causar vômitos e dificuldades respiratórias. Na forma líquida é irritante para pele e para os olhos, e prejudiciais se ingeridos [69–71].

O diclorometano possui aplicações, tais como: como solvente nos removedores de tintas, como propelentes de tintas aerossóis, produtos automotivos e sprays inseticidas. Os perigos para a saúde a longo prazo: tem o potencial de causar câncer, ataques cardíacos, danos ao sistema nervoso central, toxicidade no fígado, entre outros [72]. O THF é comumente utilizado como solvente industrial para o PVC e em vernizes. E com exposições repetidas, a pessoa em contato pode apresentar problemas nos rins, pulmões e fígado, o sistema nervoso central pode ser afetado e problemas respiratórios [73]. O Tolueno é usado nas tintas, tineres, em muitos reagentes químicos, borrachas, tintas de impressão, medicamentos, desinfetantes e etc.; e os problemas que podem causar são dermatites, danificar o sistema nervoso, e em altas concentrações podem danificar os rins [74].

3.4 Métodos

3.4.1 Técnica de Langmuir-Blodgett

Filmes de derivados do politiofeno foram fabricados a partir da técnica de Langmuir-Blodgett (LB). Esta técnica é conhecida por fornecer uma maneira de fabricar filmes com parâmetros, tais como: composição, estrutura e espessura controladas [19], e que possibilitam a produção de dispositivos com estruturas eletricamente ativas [75]. No entanto, alguns materiais puros, dentre eles os derivados alquilados regiorregulares do politiofeno, não apresentam uma boa deposição por meio desta técnica. A fim de facilitar esta deposição, foram feitas soluções deste material com um ácido graxo de cadeia longa (ácido esteárico, do inglês *stearic acid* - SA) em clorofórmio [56].

Para a fabricação dos filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett é utilizada uma cuba de Langmuir (Figura 12), que possui o interior de teflon, o que facilita sua limpeza e evita interação com moléculas que entram em contato com a cuba. O seu interior é preenchido com uma subfase, geralmente água ultrapura. Nesta subfase são espalhadas as moléculas de interesse, são comumente usadas moléculas de caráter anfifílico, que se constituem de uma parte hidrofílica e outra parte hidrofóbica. Ocorre a movimentação das barreiras móveis (também feitas de teflon) de modo a comprimir os filmes formados na subfase. A cuba possui um sensor de pressão superficial; detecção de posição das barreiras, de modo a controlar sua área e desta forma, a área das moléculas espalhadas; e um sistema para a deposição dos filmes sobre um substrato, onde é possível determinar a velocidade da deposição.

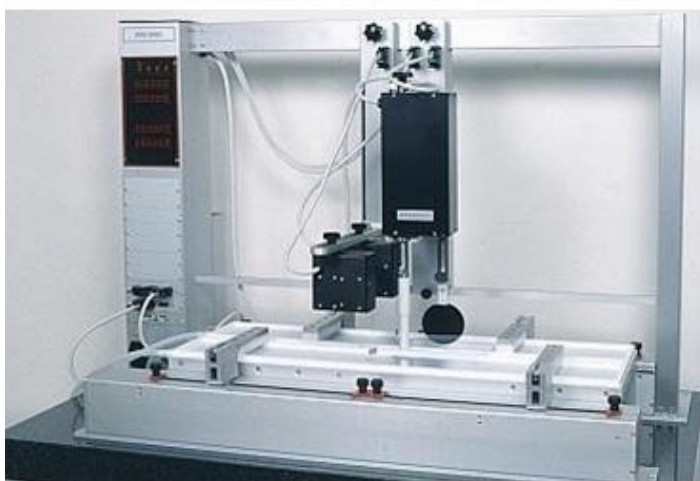


Figura 12 - Cuba de Langmuir

Para a formação dos filmes na cuba o material é diluído em solvente volátil e espalhado sobre a subfase aquosa. As barreiras móveis comprimem as moléculas espalhadas sobre a cuba, que em seu início não possuem interação entre si e localizam-se de maneira dispersa (denominada fase gasosa), as moléculas se aproximam, onde começa a ocorrer certo ordenamento (fase líquida), com a continuação do processo o aumento da pressão causa um ordenamento adicional, fazendo com que o filme forme um arranjo regular se comportando como um quase sólido (fase condensada). Como as moléculas se encontram compactadas ao máximo, a continuação da compressão provoca a perda da forma monomolecular do filme, onde o filme se encontra de forma desordenada, denominado colapso do filme. Uma maneira de determinar essas fases é através do gráfico de Pressão Superficial *versus* Área molecular média, também chamado de isoterma. Este gráfico está ilustrado na Figura 13, onde está a isoterma de pressão para o ácido esteárico, pois está é considerada uma molécula ideal por apresentar um caráter hidrofílico bastante definido, com uma “cabeça” hidrofílica e uma “cauda” hidrofóbica.

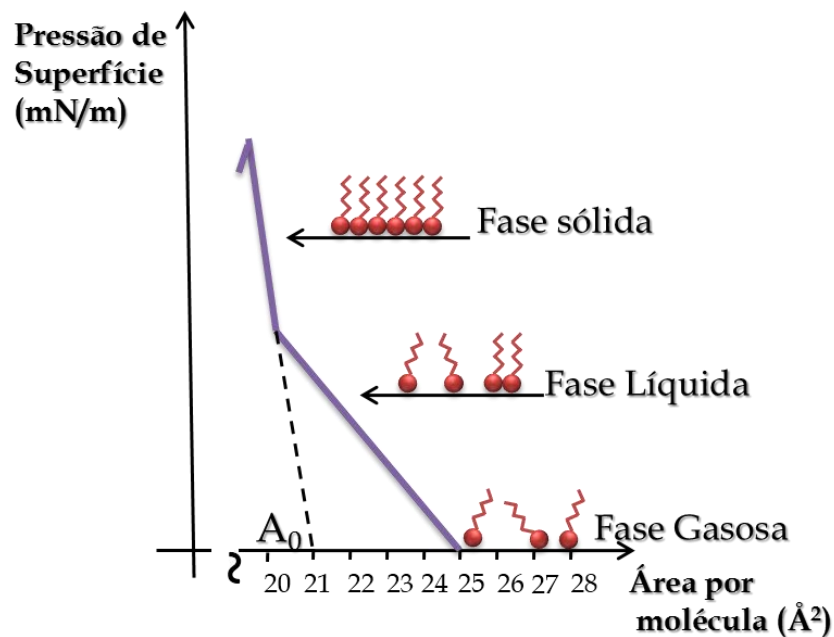


Figura 13 – Isoterma de pressão de Ácido esteárico em água pura.

Analisada a estabilidade do filme (quando há mínima alteração na área por molécula na fase condensada em função do tempo), é possível fazer a transferência do filme para um substrato sólido, sendo este denominado filme de Langmuir-Blodgett (LB). O sistema de deposição realiza a transferência pela imersão e extração do substrato na subfase.

Para que haja uma deposição satisfatória dos filmes LB, além da estabilidade dos filmes de Langmuir, alguns parâmetros devem ser avaliados, tais como, o caráter do substrato

sólido, as propriedades das moléculas espalhadas, e fatores que são determinados empiricamente (pressão e velocidade da deposição) ou fornecidos pelo software (taxa de transferência, *TR – Transfer Rate*).

O volume espalhado é o suficiente para que seja possível depositar a quantidade de camadas desejadas e também não ultrapasse o valor que faz com que o filme mude de estado antes da compressão das barreiras. A velocidade de compressão foi selecionada por ser a velocidade testada e comumente utilizada para o SA. A Pressão de superfície para a deposição é determinada através das Isotermas de Pressão, analisando a pressão onde a área se mantém aproximadamente constante, e que seria a correspondente à fase sólida. É possível determinar a velocidade da deposição com o auxílio da TR obtida, onde o valor desta deve ser próximo a 1 (uma vez que a TR é a razão entre a área de monocamada retirada da subfase à pressão constante e a área do substrato imersa). Os dados fornecidos para o software da cuba são baseados no peso molecular das moléculas de ácido esteárico e no peso molecular dos monômeros dos polímeros.

3.4.2 Fabricação dos Filmes LB

Os filmes Langmuir e LB foram fabricados na cuba de Langmuir KSV modelo 5000. Onde, primeiramente é feita a limpeza do cuba, com a utilização de clorofórmio para evitar que vestígios de outras deposições entrem em contato com a subfase. Por conseguinte, são despejados sobre a cuba aproximadamente 1350 mL de água ultrapura, do sistema de purificação de água da Millipore, com resistividade de 18,2 M Ω , sendo esta água a subfase utilizada nestes experimentos. Terminados os procedimentos anteriores, é iniciado o processo de espalhamento da solução e fabricação dos filmes.

As soluções foram feitas misturando ácido esteárico ao politiofeno, com uma razão 2:1 mM (SA: P3AT) em clorofórmio [76]. Resultando numa concentração de 0,35 mg/ml para as soluções de P3BT, 0,37 mg/ml para as de P3HT e 0,38 mg/ml para P3OT numa porcentagem de 66% de moléculas de ácido esteárico. Um estudo sistemático, variando a porcentagem entre P3AT e SA foi realizado com as seguintes proporções 66, 43, 24 e 5% em moléculas de SA (valores derivados da diminuição em passos de 20% em massa de SA).

No software da cuba KSV, são fornecidos dados como: a concentração da solução, a subfase, o volume a ser espalhada, a massa molecular do material a ser depositado, e além de todos esses parâmetros as dimensões do substrato, em caso de deposição. A concentração usada

é considerada utilizando a massa de ácido esteárico somada à massa do polímero, e utilizando o volume total da solução. E para o valor da massa molecular, é feita uma média levando em consideração a massa do polímero e do ácido, e a porcentagem dos mesmos.

Desta forma, as soluções de P3AT:SA foram espalhadas fazendo uso de uma microseringa de 250 μ L. Após uma espera de 15 minutos, para que ocorresse a evaporação do clorofórmio, é iniciada a compressão das barreiras móveis. Obtendo a isoterma de pressão do filme presente na subfase. Desta maneira, é realizada uma análise da isoterma de pressão obtida e escolhida a pressão de deposição. Que equivale ao ponto onde as moléculas estão em suas distâncias mínimas umas entre as outras, enquanto estas são monocamadas [77].

Após esse procedimento, foram fabricados os filmes LB através da transferência dos filmes Langmuir para os substratos adequados. Neste caso foram usados dois tipos de substratos: lâminas de vidro (BK7) para as medidas ópticas e em IDEs para as medidas elétricas.

Para comparação, também, foram fabricados filmes pela técnica de Langmuir-Shaefer (LS), que consiste em realizar uma deposição horizontal dos filmes de Langmuir no substrato de eletrodo interdigitado. De forma a detectar se a diferença da organização proveniente da deposição influencia nos resultados, bem como a possibilidade de fabricação dos filmes desses polímeros puros, ou seja, sem a adição de SA.

3.5 Caracterização óptica no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Como a maioria das moléculas é transparente a partes do espectro eletromagnético que são denominadas Ultravioleta e Visível, região estendida entre 190 a 800 nm. A espectroscopia de absorção é de limitada utilidade nesta faixa de comprimentos de onda. No entanto, é possível extrair importantes informações dessa região do espectro.

Tendo como intuito caracterizar opticamente os filmes finos foi utilizada a espectroscopia UV-Vis. As medidas de espectroscopia óptica foram realizadas no espectrofômetro Varian Cary 50, sob a responsabilidade do Prof. Carlos J.F. Constantino. Esse equipamento é composto de uma lâmpada que produz diferentes comprimentos de onda, que são selecionados através de uma rede de difração. Essa lâmpada pode variar de 190 a 1100 nm, e possui um erro de 0,1 nm. Com a presença de um detector atrás da amostra é possível detectar a intensidade com que a amostra é atravessada, para os diferentes comprimentos de onda da luz incididos, fornecendo, por comprimento de onda, a absorção da luz.

Essas medidas se deram da incidência de luz na faixa de 300 a 800 nm, devido a opacidade do vidro, para comprimentos de onda no começo da faixa do ultravioleta. Os resultados são apresentados em forma de absorvância unitária.

No espectrofômetro, também é possível observar a existência ou não de anisotropia óptica nas amostras, para tanto é necessário o uso um polarizador, de modo a restringir uma das direções da luz incidida. As polarizações $A_{//}$ e A_{\perp} correspondem à polarização paralela e perpendicular da luz, respectivamente, sempre em relação à direção de imersão do substrato na cuba de Langmuir.

3.6 Microscopia de Força Atômica

Para investigação da topografia dos filmes, foram realizadas medidas de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*, AFM), que consiste na técnica de obter estas imagens por meio da medida da força de interação entre uma ponta e a superfície da amostra. Além da topografia é possível obter a caracterização dos filmes finos, de forma a avaliar a presença de defeitos e aglomerados.

Os filmes fabricados no IDE foram caracterizados morfologicamente por meio da AFM em uma área de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$, utilizando o microscópio Nanosurf, modelo EasyScan 2, ponta de silício acoplada a um cantilever e modo de operação contato. As imagens topográficas obtidas foram tratadas e analisadas utilizando o software Gwyddion 2.34.

3.7 Caracterização elétrica em corrente contínua

A caracterização elétrica, realizada nos eletrodos interdigitados, foi efetuada na fonte Keithley modelo 238. Onde é possível obter o valor das condutividades elétricas dos filmes em corrente contínua (dc). Desta maneira, foram efetuadas medidas corrente versus tensão (I vs. V), em que os filmes finos depositados nos substratos interdigitados são submetidos a tensões da fonte, que fornece a corrente registrada para os vários valores de tensões. Os filmes foram submetidos a tensões de -10 a 10 V, em passos de 1 V, e com intervalo de espera entre as medidas de 100 ms.

3.8 Sensores

Para analisar a atuação desses filmes como sensores foram realizadas as caracterizações elétrica dos mesmos. Nesta etapa, além das medidas I vs. V , foram efetuadas medidas de corrente em função do tempo (I vs. t).

Primeiramente, os filmes, dentro do porta-amostra, ficaram imersos num fluxo de nitrogênio de 60 NI/h (normal litro por hora, que é a unidade de medida da vazão para os gases, na condição padrão, para pressão de 1 atm e temperatura de 0° C) por cerca de 30 min. Em seguida, são efetuadas medidas I vs. V destes filmes no intervalo de -10 a 10 V. Posteriormente, medidas I vs. t são realizadas nas amostras. A medida I vs. t é realizada com uma tensão d.c. de 5 V aplicada a amostra sob fluxo de nitrogênio por 15 minutos, após este período o composto orgânico volátil, presente no borbulhador, é carregado pelo fluxo de N_2 , fazendo com que o analito entre em contato com os sensores por um intervalo de 15 min, voltando após este intervalo a passar somente o fluxo de nitrogênio. A representação esquemática do processo de medidas elétricas em fluxo de nitrogênio pode ser vista na Figura 14. O porta-amostra onde foi colocado o filme para seu teste como sensor é mostrado na Figura 15.

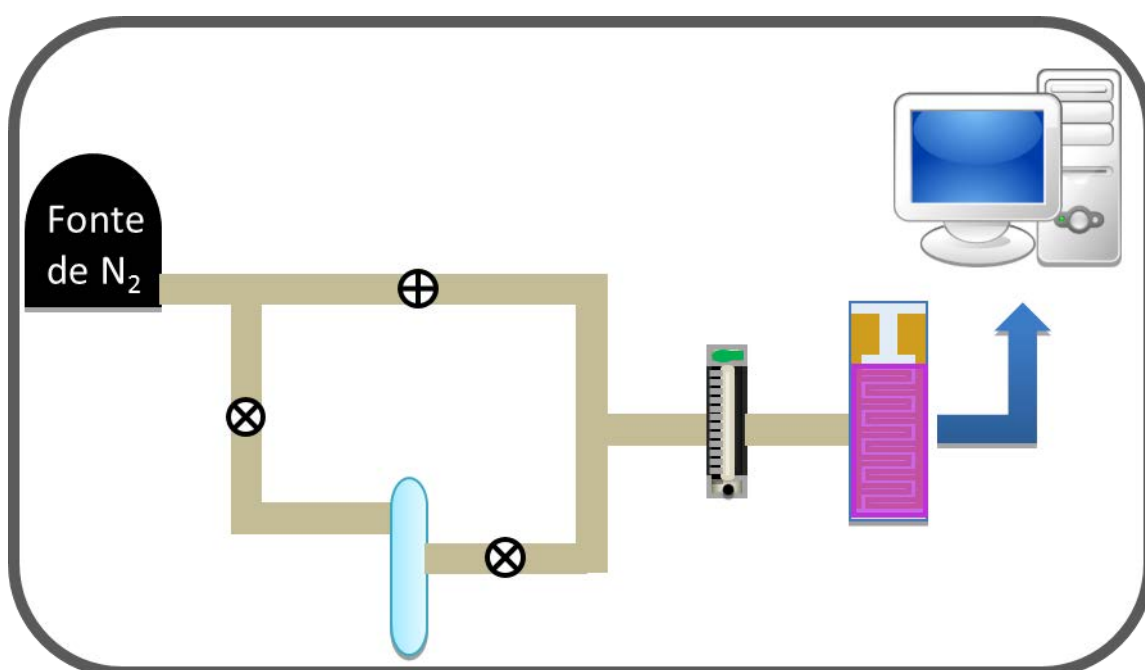


Figura 14 - Representação esquemática do sistema de detecção dos VOCs.



Figura 15 – Imagens do porta-amostra utilizado para a caracterização elétrica.

De forma a obter uma resposta em que se possa comparar a intensidade entre os diferentes analitos e filmes, foi utilizada uma técnica fracional, onde a *baseline*, (no caso a corrente em 15 min que é o instante onde começa a passagem do fluxo do vapor do analito em questão), é subtraída da resposta de cada instante e então dividida pela *baseline* de modo a obter uma resposta adimensional e normalizada[78,79]. Essa resposta é dada na equação (1) e tem seu esquema ilustrado na Figura 16:

$$y_s(t) = \frac{x_s(t) - x_s(0)}{x_s(0)} \quad (1)$$

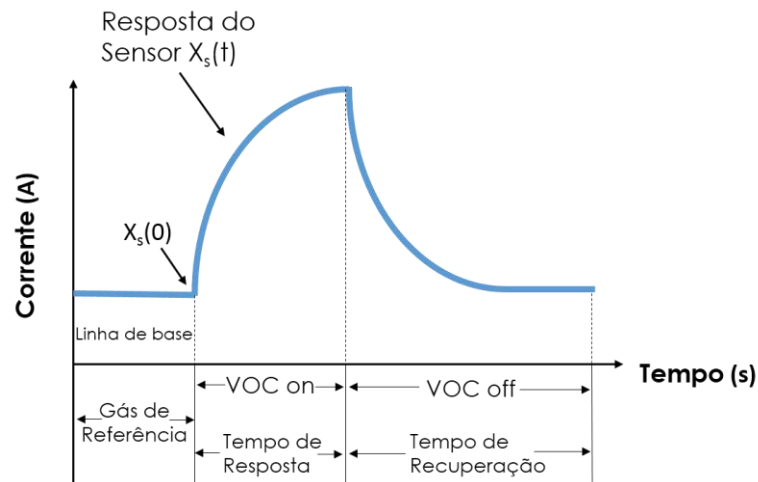


Figura 16 – Esquema representativo para o cálculo das respostas dos sensores. [79]

Finalizada a medida I vs. t , são efetuadas novamente as medidas I vs. V num intervalo de -10 a 10 V, de forma a analisar o comportamento destes filmes assim que o houve a interação dos mesmos com os analitos do VOC selecionado. E uma medida posterior, cerca de 24 horas depois, de modo a verificar uma possível reversibilidade do processo. Para observar a seletividade, cada sensor ficou na presença dos diferentes VOCs, e em diferentes ordens. Medidas com alternância de nitrogênio e VOCs, foram realizadas nos filmes, para testar a possível saturação do sensor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Filmes de Langmuir

A técnica de fabricação de filmes Langmuir-Blodgett é conhecida por fornecer filmes organizados e de boa controlabilidade [13]. Todavia, os polialquitiofenos têm como característica, quando depositados puros, de não produzir filmes de boa qualidade através da técnica LB devido à formação de monocamadas rígidas na subfase aquosa [80].

A solução dos politiofenos puros quando espalhada na superfície da água tende a formar agregados. Mostrando que o politiofeno não possui um caráter anfifílico suficiente para a formação de uma monocamada verdadeira e como consequência, filmes de baixa qualidade quando fabricados pela técnica LB. Devido a este fato, uma alternativa é a introdução de moléculas anfifílicas como, por exemplo, um ácido graxo de cadeia longa, neste estudo, foi utilizado o ácido esteárico [81].

O ácido esteárico dispersa o polímero em domínios muito menores que se distribuem por toda camada de ácido [82]. Desta forma, neste trabalho, foram fabricados filmes Langmuir e LB dos derivados alquilados do politiofeno com diferentes concentrações moleculares de ácido esteárico (66, 43, 24, 5% mol.), de modo a estudar os filmes obtidos, através de caracterizações ópticas e elétricas, e dessa forma obter um ponto ótimo entre qualidade de deposição e boa resposta elétrica. É uma possível associação com as características do filme de Langmuir e os parâmetros de deposição nos filmes LB.

No preparo da solução, foi possível perceber que há maior solubilidade do P3HT e P3OT em clorofórmio quando comparado com o P3BT, enquanto os primeiros solubilizaram quase que instantaneamente, o último necessitou ficar no ultrassom por 20 min. As isotermas de pressão superficial *vs.* área (π -A) dos filmes Langmuir para diferentes porcentagens moleculares de P3BT, P3HT e P3OT são mostradas nas Figuras 17, 18 e 19.

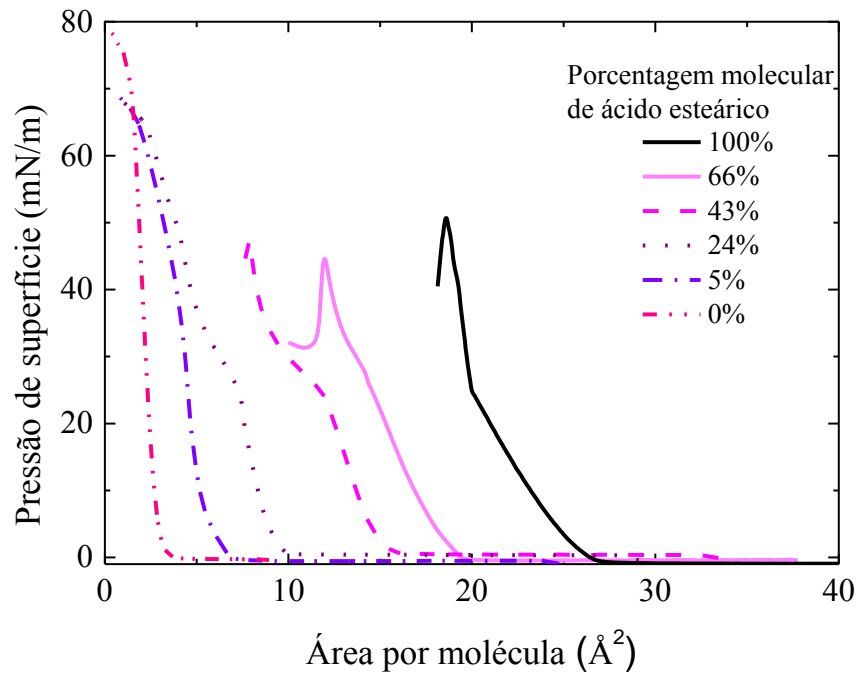


Figura 17 - Isothermas de Pressão vs. Área (π -A) dos filmes P3BT/SA.

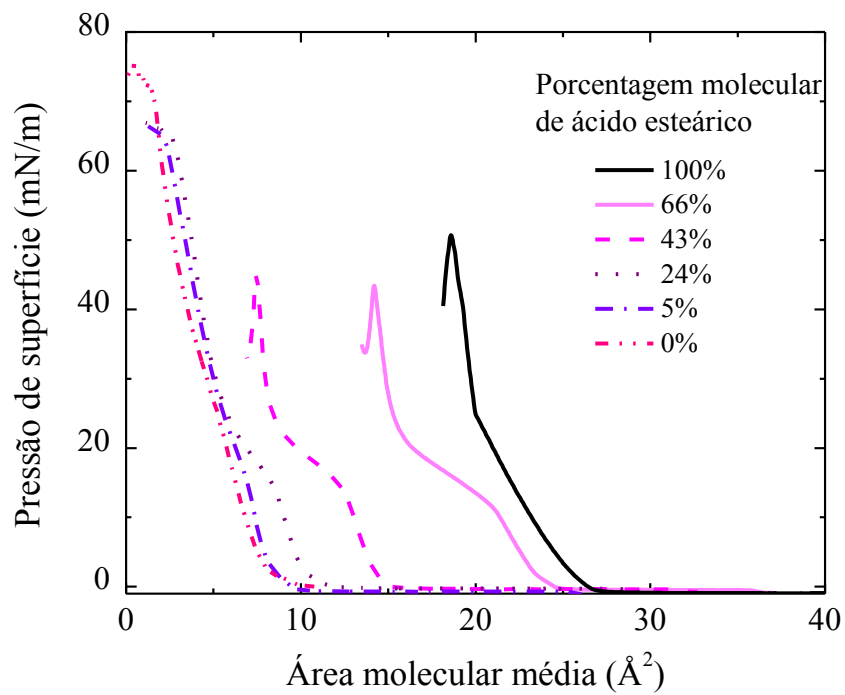


Figura 18 – Isothermas de Pressão vs. Área (π -A) dos filmes P3HT/SA.

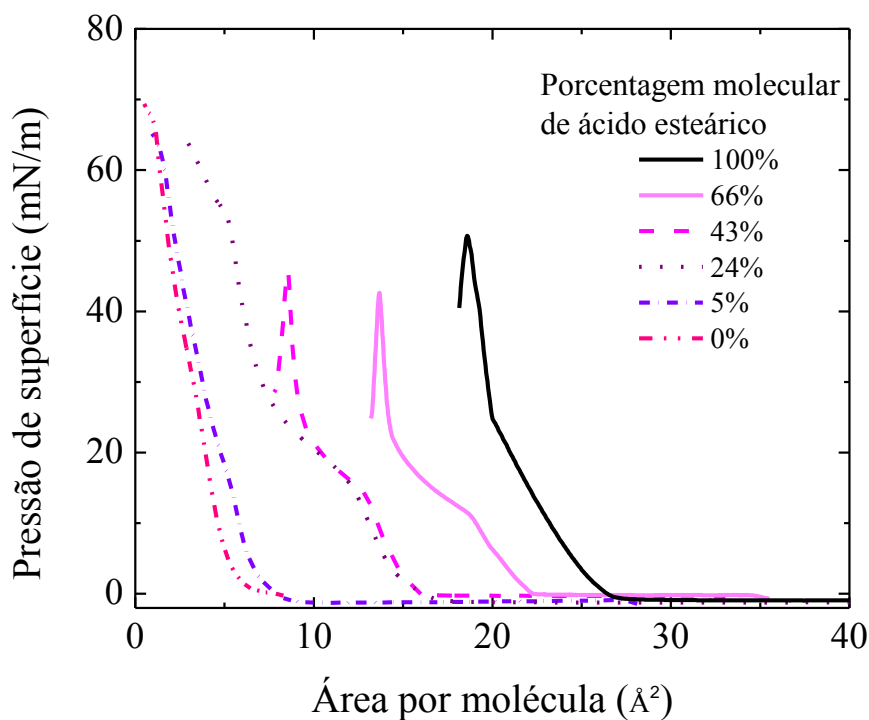


Figura 19 - Isothermas de Pressão vs. Área (π -A) dos filmes P3OT/SA.

Para todos os polímeros, a transição para a fase sólida para valores de ácido esteárico menores que 24%mol fica menos proeminente, uma vez que as isothermas de pressão dos filmes Langmuir desta porcentagem não apresentam transições de fase nítidas, sendo este tipo de isoterma denominada *Líquido-expandido* [60]. Enquanto, que os demais filmes apresentaram regiões de transição bem definidas, sendo então descritas como *Líquido-condensado* [60].

Conforme aumentada a porcentagem de ácido esteárico, nota-se a diminuição dos agregados existentes nas soluções destes polímeros puros, a olho nu. Através das isothermas de pressão é possível notar uma diminuição da área por molécula e aumento da pressão de colapso, conforme diminuída a porcentagem de ácido esteárico, o que é corroborado em outros trabalhos [83–85]. E conforme diminuída a quantidade de ácido esteárico, houve maior dificuldade de deposição dos filmes pela técnica LB.

Ainda analisando o comportamento das isothermas de pressão, todas as monocamadas com porcentagem de pelo menos 24% mol de P3AT mostraram uma fase distinta de transição (entre 10 e 25 mN/m), indicando que provavelmente está ocorrendo uma reorganização molecular na monocamada.

É possível notar um rearranjo brusco irreversível das moléculas (colapso) para os filmes Langmuir com porcentagens maiores de SA, similarmente com o que ocorre para os materiais tradicionais (moléculas anfífilas) que formam monocamadas verdadeiras. Por outro lado, para os filmes Langmuir com menor porcentagem de SA as moléculas parecem se empilhar umas sobre as outras não ocorrendo de maneira abrupta. Quando isto ocorre, diz-se que o filme é mais flexível [81], sendo desta forma mais flexíveis os filmes com 66 e 43% em moléculas. O empilhamento de moléculas formando bicamadas na superfície da água para as monocamadas dos filmes de Langmuir de polímeros é bem conhecido e reportado na literatura [81].

Os valores para as áreas por molécula na fase condensada para os Langmuir P3BT das porcentagens: 66, 43, 24, 5, 0%mol são 16,6; 12,3; 8,3; 5,5 e 2,8 Å² respectivamente. As áreas por molécula do estado sólido para os filmes de P3HT com 66, 43, 24, 5, 0 são 17,4; 10,7; 8,9; 8,3; 8,3 e 6,8 Å², e para o P3OT foram 14,9; 10,0; 9,2; 6,3; 5,4 Å².

O valor obtido experimentalmente para a área molecular média do estado condensado do P3BT puro, foi cerca de 2,8 Å², para o P3HT 6,8 Å², e para o P3OT 5,4 Å² valores menores que o calculado para a área do anel de tiofeno que é de 14,7 Å² se o anel estiver orientado perpendicularmente a superfície da água [86], indicando a formação dos aglomerados para os três polímeros.

A pressão de colapso do filme de Langmuir no estudo de misturas é frequentemente usada como guia para a miscibilidade dos materiais usados. Uma das interpretações é que materiais totalmente miscíveis apresentem somente um ponto de colapso, provavelmente a uma pressão diferente das de colapso de cada uma das misturas separadas. Por outro lado, se as misturas são imiscíveis será possível observar duas pressões de colapso, cada uma aproximadamente no valor de colapso dos filmes de Langmuir dos materiais puros [60]. Pelas isotermas de pressão obtidas, então, pode-se afirmar que mesmo que não totalmente, os materiais são miscíveis.

Os filmes raramente depositam de maneira satisfatória na pressão superficial abaixo de 10 mN/m, e acima da pressão de 40 mN/m colapsam e a rigidez do filmes geralmente causam problemas na deposição [60]. Logo, as pressões de deposição neste trabalho encontram-se numa faixa adequada de deposição.

A isoterma de pressão com 5%mol se aproxima bastante da isoterma de pressão com 0%mol de ácido esteárico, ou seja, do P3AT puro. O que é um indicativo da dificuldade da deposição destes filmes, como pode ser observado na Figura 20.



Figura 20 – Filmes em lâminas de vidro do P3HT com 6%mol de SA.

No momento da deposição, foi possível controlar os parâmetros de fabricação dos filmes, através da análise da TR (*transfer ratio*) fornecida pelo software da cuba, dado que determina a taxa de transferência do filme Langmuir para o substrato. Os parâmetros determinados para o P3BT/SA é mostrado na Tabela 2, para o P3HT/SA na Tabela 3, e para o P3OT/SA na Tabela 4.

Tabela 2 – Parâmetros de deposição determinados para os filmes de P3BT/SA.

Porcentagem em molécula de ácido esteárico (%mol.)	66	43	24
Volume espalhado (μL)	250	250	500
Taxa de Compressão (mm/min)	10	10	10
Pressão de deposição (mN/m)	30	35	40
Velocidade do dipping (cima) (mm/min)	9	9	0,5
Velocidade do dipping (baixo) (mm/min)	8	9	0,2
TR (cima)	0,7 - 1	0,5 - 0,9	0,5 - 0,8
TR (baixo)	0,6 - 0,8	0,6 - 0,8	0,1 - 0,2

Tabela 3 – Parâmetros de deposição determinados para os filmes de P3HT/SA.

Porcentagem em molécula de ácido esteárico (%mol.)	66	43	24
Volume espalhado (μL)	250	250	250
Taxa de Compressão (mm/min)	10	10	10
Pressão de deposição (mN/m)	30	30	40
Velocidade do dipping (cima e baixo) (mm/min)	11	11	0,3
TR (cima)	0,7 - 0,9	0,9 - 1	0,3 - 0,7
TR (baixo)	0,6 - 0,8	0,8 - 0,9	0,2 - 0,6

Tabela 4 – Parâmetros de deposição determinados para os filmes de P3OT/SA.

Porcentagem em molécula de ácido esteárico (%mol.)	66	43	24
Volume espalhado (μL)	250	250	250
Taxa de Compressão (mm/min)	10	10	10
Pressão de deposição (mN/m)	30	30	35
Velocidade do dipping (cima) (mm/min)	10	9	0,7
Velocidade do dipping (baixo) (mm/min)	10	7	0,5
TR (cima)	07 - 0,9	0,8 – 1	0,6 – 0,9
TR (baixo)	0,6 – 0,8	0,8 – 0,9	0,5 – 0,8

A velocidade de deposição é determinada de modo que a TR do material seja o mais próximo de 1. Então, foram realizadas tentativas em um primeiro filme teste, diminuindo ou aumentando esta velocidade, de acordo com o valor da TR que podia ser visto conforme o movimento do dipping, de modo a descobrir esse parâmetro. É possível observar pelas tabelas que a velocidade do dipping cai bruscamente quando a quantidade de SA é bastante diminuída, e mesmo assim ainda não é possível obter um filme de boa qualidade. O que demonstra como a introdução do SA está intimamente ligada ao aumento da capacidade de deposição.

4.2 Análise da área por molécula dos filmes de Langmuir na fase condensada

Com o intuito de comparar o comportamento de interação entre os derivados de politiofeno estudados e as moléculas de ácido esteárico, foi analisado o valor da área por molécula na fase condensada para as diferentes porcentagens, o que é mostrado na Figura 21 para o P3BT. A área teórica foi calculada a partir da razão de proporcionalidade entre o ácido esteárico e o derivado do politiofeno.

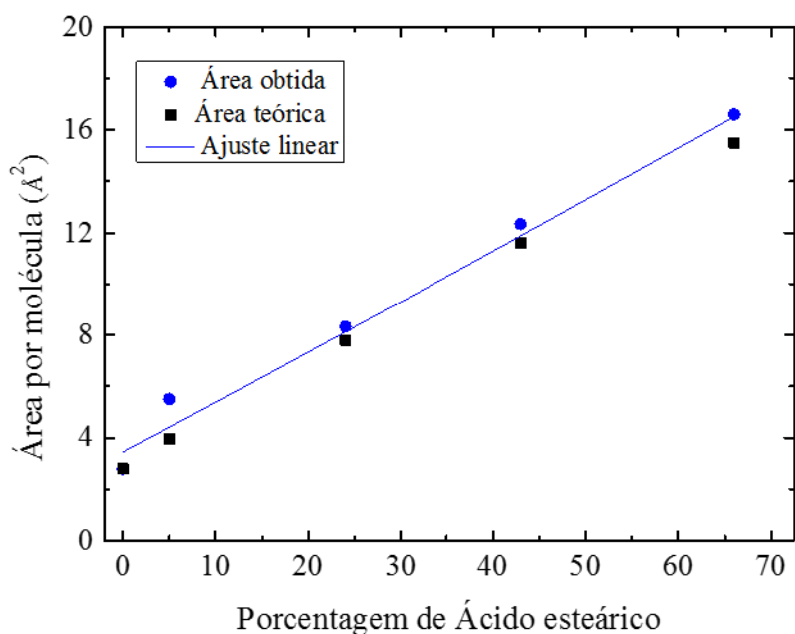


Figura 21 - Gráficos da área por molécula obtida e calculada teoricamente do P3BT/SA pela porcentagem de ácido esteárico.

O P3BT apresentou uma área molecular obtida levemente maior que a calculada, o cálculo foi realizado com a área molecular encontrada através dos experimentos.

Apesar de levemente maiores, é possível afirmar que a área por molécula obtida apresentou um valor dentro do erro da área calculada teoricamente. Provavelmente o ácido não interagiu fortemente com o polímero. Indicando, possivelmente, que os aglomerados de P3BT não se dispersaram suficiente com a presença do ácido esteárico.

O mesmo procedimento foi realizado para o P3HT e P3OT, que pode ser conferido nas Figuras 22 e 23.

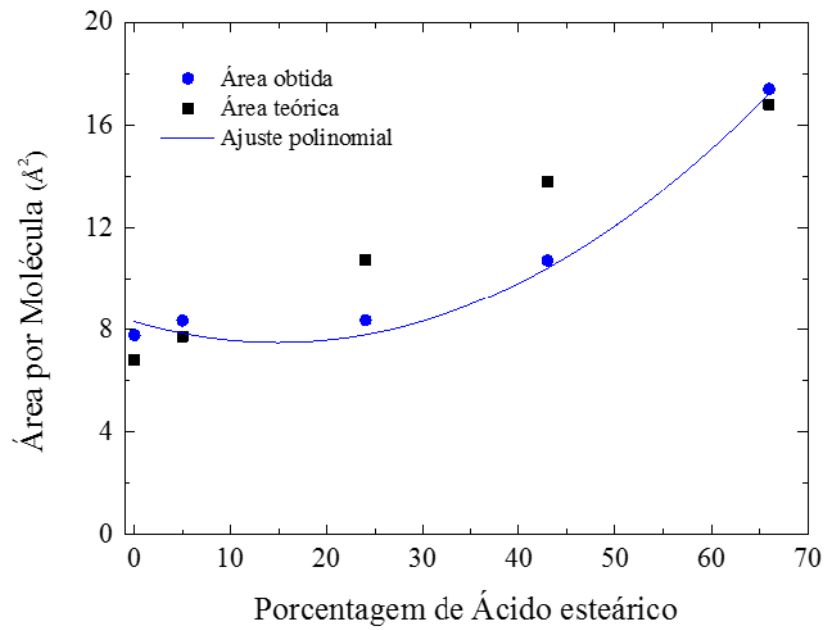


Figura 22 - Gráficos da área por molécula obtida e calculada teoricamente do P3HT/SA pela porcentagem de ácido esteárico.

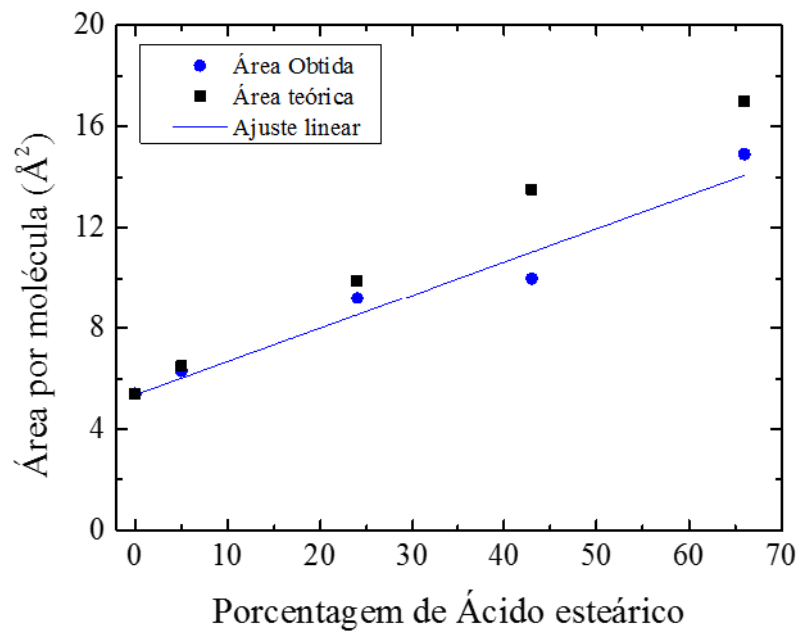


Figura 23 - Gráficos da área por molécula obtida e calculada teoricamente do P3OT/SA pela porcentagem de ácido esteárico.

O P3HT mostrou um comportamento distinto do P3BT, a área por molécula encontrada para o P3HT revela áreas menores que o esperado, que pode ser ajustada por uma função polinomial de grau 2, indicando uma provável atração entre essas moléculas, e a presença de aglomerados, de modo que as moléculas de ácido esteárico e os monômeros do polímero podem, inclusive estar empilhados tendo como consequência a não formação de uma monocamada verdadeira.

O P3OT, assim como o P3BT mostrou um comportamento mais linear, no entanto revelou também uma possível atração dessas moléculas principalmente nas maiores porcentagens de ácido esteárico, como revelado para o P3HT. E este resultado pode ser até um aspecto positivo, pois os filmes com este comportamento apresentaram maiores valores de TR.

Aparentemente, as moléculas de ácido esteárico estão organizadas com as “cabeças” hidrofílicas voltadas para a superfície da água e servem como matriz em que as moléculas de polímero estão imersas. No entanto, as porções do anel tiofênico parecem não estar com os grupos hidrofílicos “presos” na superfície da água, como pode ser notado pela área dos tiofenos puros e quando misturado com ácido esteárico, não formam uma monocamada verdadeira na interface ar-água. O que tem sido explicado devido às cadeias laterais de alquil que podem adicionar mais flexibilidade à estrutura do polímero facilitando o desdobramento das moléculas dos P3AT na interface ar-água [84].

O parâmetro de deposição como *Transfer ratio*(TR), diminui consideravelmente com a diminuição do ácido esteárico. Mostrando que a introdução do ácido está colaborando para a deposição destes filmes.

4.3 Filmes de Langmuir: análise complementar

Nas isotermas anteriores a análise foi realizada inserindo no software da cuba a massa equivalente à média da quantidade de SA e do polímero. Com o intuito de complementar a análise em relação à disposição das moléculas na subfase aquosa na forma de filmes de Langmuir, foi realizada uma análise secundária. Existem trabalhos publicados que utilizam somente o valor da massa e concentração do SA, pois o mesmo possui comportamento mais conhecido. Desta forma, são apresentadas aqui as isotermas de pressão com esta mudança no software, de modo a fornecer uma forma adicional de análise. As Figuras 24, 25 e 26, mostram estas isotermas do P3BT, P3HT e P3OT, respectivamente.

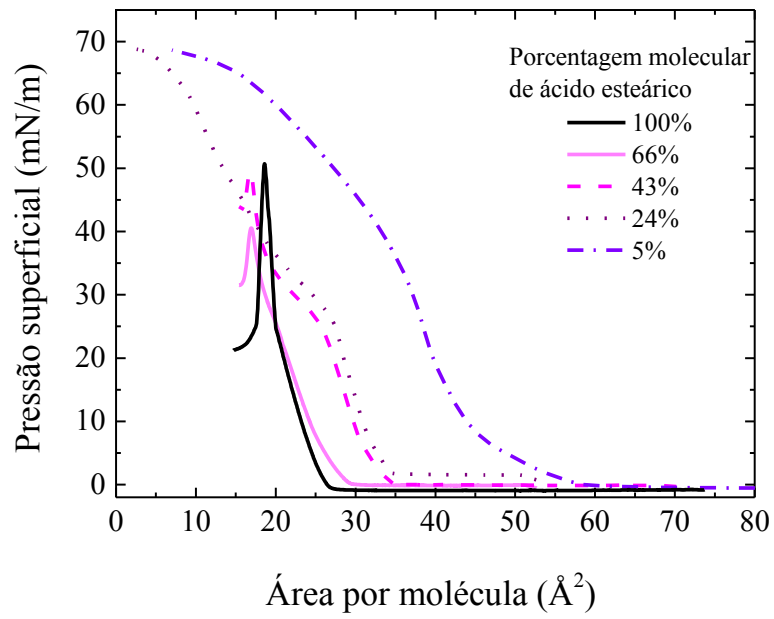


Figura 24—Isotermas de Pressão vs. Área (π -A) dos filmes P3BT/SA.

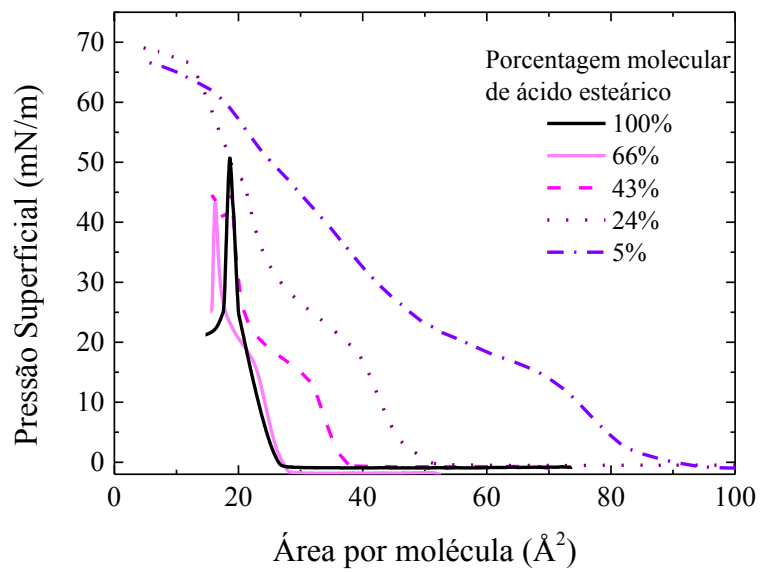


Figura 25 -Isotermas de Pressão vs. Área (π -A) dos filmes P3HT/SA.

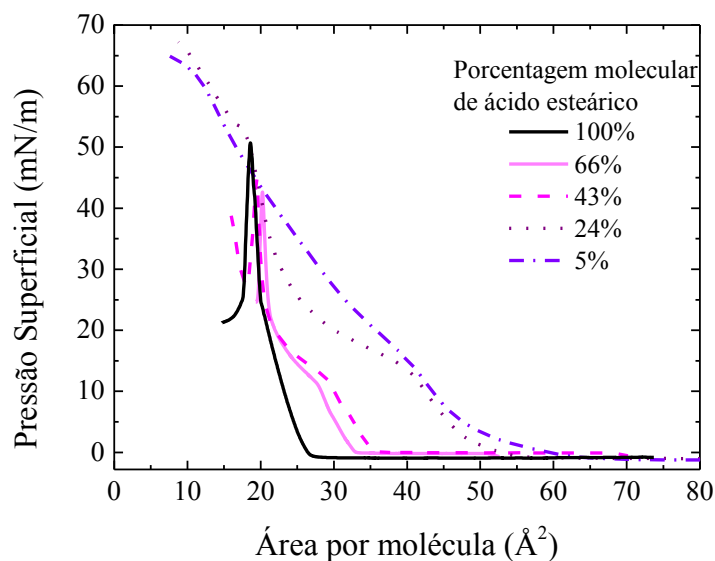


Figura 26 -Isotermas de Pressão vs. Área (π -A) dos filmes P3OT/SA.

Com esse tipo de isoterma é possível notar que as maiores porcentagens de ácido esteárico obtiveram suas áreas por molécula do estado sólido muito próximas da área do ácido esteárico puro (curva preta). Um provável indício de que há a formação de uma camada de filme de SA na interface ar-água e o polímero se localiza em cima do mesmo, como já foi reportado para outro derivado alquilado do politiofeno [57]. Na porcentagem de 24% mol SA as moléculas do polímero parecem estar inseridas na interface ar-água de maneira perpendicular à superfície da água, pois as áreas moleculares dos filmes finos foram em torno de 34 \AA^2 , sendo a área do SA 21 \AA^2 , a área restante é de 13 \AA^2 valor bastante próximo dos $14,7 \text{ \AA}^2$ dos politiofenos puros orientados de maneira perpendicular à superfície. Enquanto que na menor porcentagem (5%), para o P3BT e P3OT os polímeros também parecem estar inseridos de maneira paralela à superfície aquosa pois as áreas por molécula destes é de cerca de 46 \AA^2 sendo a área do SA 21 \AA^2 , a área restante é de 25 \AA^2 valor bastante próximo dos 28 \AA^2 dos politiofenos puros orientados paralelamente à subfase aquosa. No entanto, para o P3HT, nesta porcentagem, a área por molécula encontrada foi 70 \AA^2 para o P3HT, o que daria uma área, excluindo-se a área por molécula do SA, de 49 \AA^2 . Uma possível explicação seria uma maior interação entre as moléculas de SA e P3HT que ocasionaria uma mudança na molécula do SA. Não estando mais na posição cabeça-cauda em relação à subfase, o que ocasionaria este aumento da área por molécula. Outra explicação, seria a interação dos núcleos dos P3ATs e SA formados no

momento da compressão dos filmes, onde pode haver uma repulsão entre esses núcleos, fazendo com que a área por molécula apresentada seja maior que o esperado [87,88].

4.4 Espectroscopia UV-Visível

A Figura 27 apresenta as curvas de UV-Vis para a solução de P3BT/SA e para o filme LB com 43% mol de ácido esteárico.

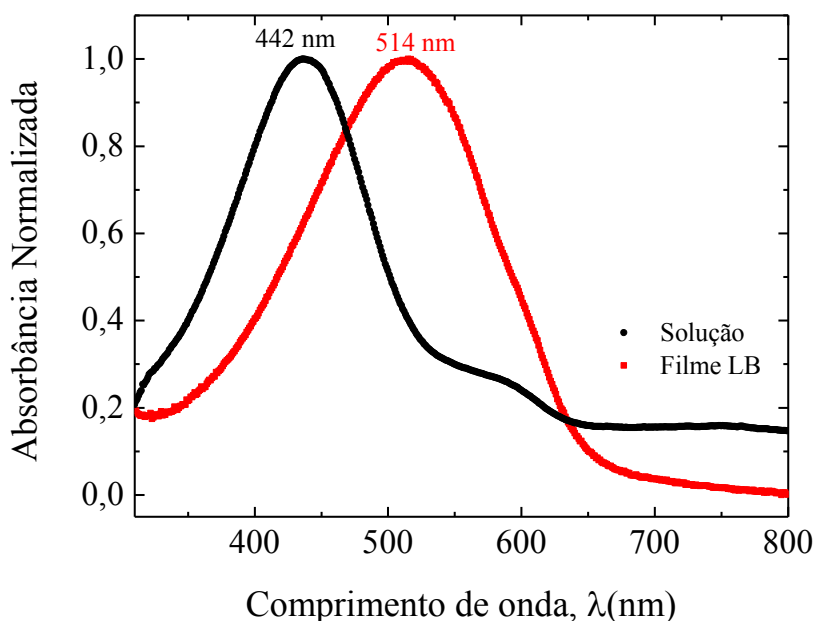


Figura 27 - Gráfico de Absorbância normalizada para a solução e filme LB do P3BT/SA(43%) com 11 camadas.

Normalmente há uma banda abaixo de 300 nm, para as soluções e para os filmes LB de P3AT que indica a transição $n \rightarrow \pi^*$ dos elétrons livres do enxofre, faixa que não aparece neste gráfico devido à opacidade dos substratos utilizados para comprimentos de onda no ultravioleta. A transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos elétrons do anel tiofênico, que tipicamente possui um maior valor de energia (menor comprimento de onda) que os da transição dos elétrons do enxofre. Porém, a presença da conjugação é conhecida como uma maneira de promover, um deslocamento da banda em direção a cor vermelha [89].

Devido às ligações duplas presentes, os níveis de energia eletrônicos de um cromóforo se aproximam. Na forma de filme, a organização das cadeias poliméricas acontece pela interação dos elétrons π no empacotamento do anel tiofênico (π -stacking). Fazendo, dessa forma, com que a energia necessária para a transição do nível eletrônico de energia ocupado para o nível desocupado diminua, e o comprimento de onda da luz absorvida aumente.

Há um deslocamento da banda em direção a cor vermelha quando a mistura (P3BT: SA) se encontra em forma de filme, relacionado com a conjugação do polímero na forma de filme. No entanto, os modos vibracionais observados nos filmes finos LB de P3HT e P3OT/SA não aparecem tão evidenciados para este polímero, indicando possivelmente que este filme não possui alta conjugação [90].

No estudo dos filmes depositados pela técnica LB, que consiste de várias deposições sucessivas é necessário o controle do processo de deposição para permitir um crescimento linear e uniforme no substrato. Além da observação de parâmetros presentes no próprio software da cuba como a taxa de transferência (TR), a Espectroscopia UV-Vis consiste num modo de analisar se quantidades análogas do filmes foram acrescentadas ao substrato em cada deposição. Esse crescimento linear é evidenciado pela Figura 28. Onde, primeiramente foram depositados 3 camadas e os demais filmes, acrescentando 2 camadas por vez.

Na Figura 28 estão ilustradas as curvas de crescimento dos filmes de P3BT/SA, onde é possível observar que apesar da tendência, este não possui um comportamento altamente linear, como pode ser visto na Figura 29. O que provavelmente resulta em filmes que não possuem alta qualidade e uniformidade.

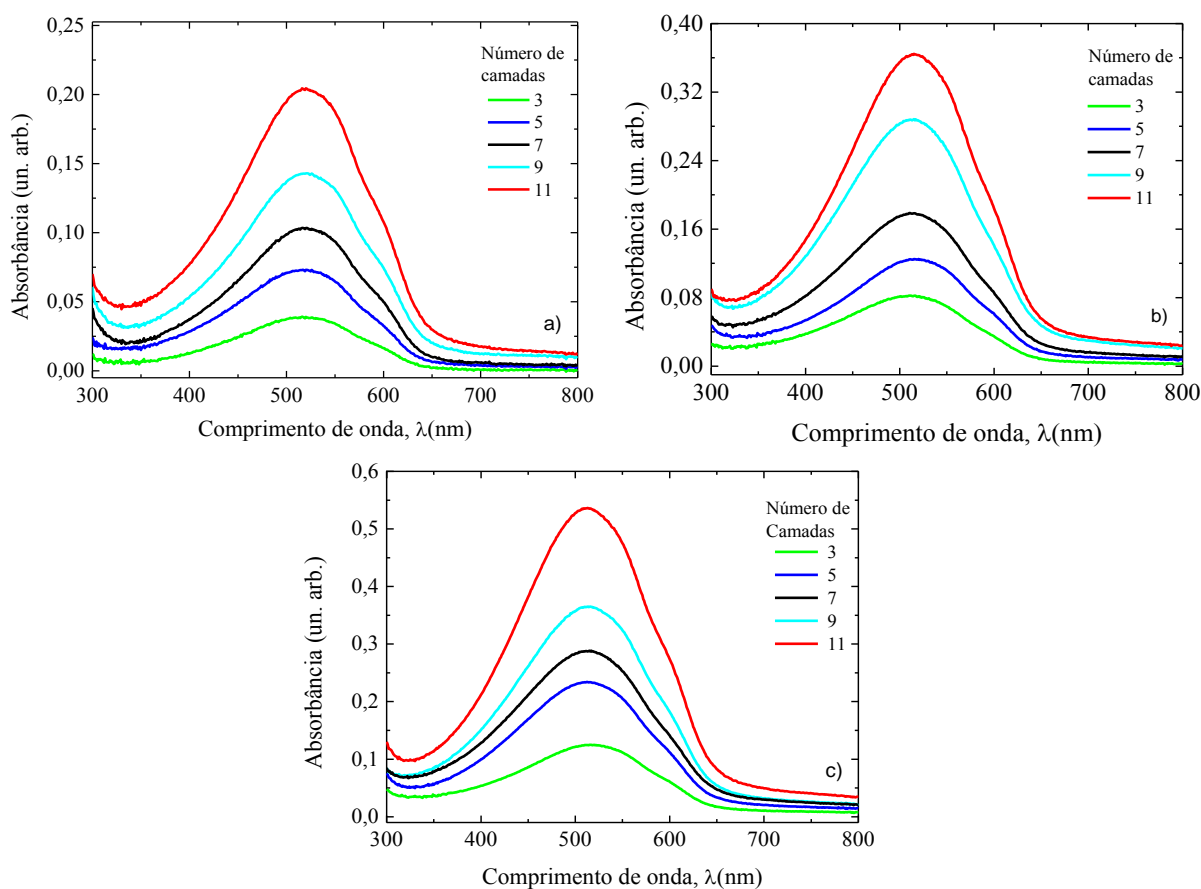


Figura 28 - Gráficos de Absorbância dos filmes LB de P3BT com a) 66, b) 43 e c) 24% de moléculas de ácido esteárico.

É possível notar na Figura 28 que ao diminuir a porcentagem de ácido esteárico o comprimento de onda da banda de absorção deslocou-se em direção do comprimento de onda azul. O que pode, talvez, ser interpretado como uma diminuição na organização do filme polimérico. Nos filmes com 66, 43 e 24%mol, os comprimentos de onda máximos de absorbância encontrados foram 520, 515 e 514 nm, respectivamente.

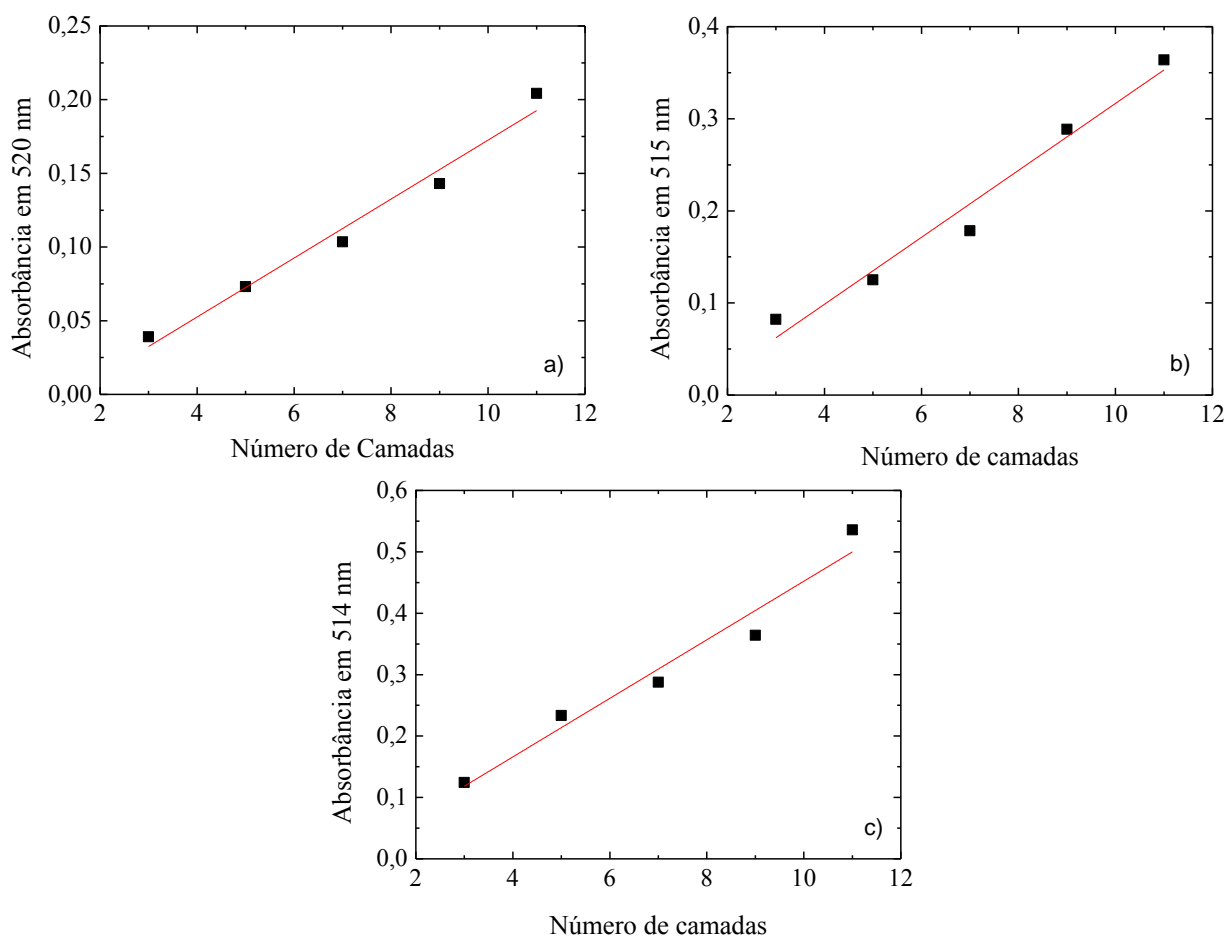


Figura 29-Relação entre a absorção e o número de camadas dos filmes LB P3BT/AS depositados no substrato de vidro hidrofóbico com a) 66, b) 43 e c) 24 % de moléculas de ácido esteárico.

Os espectros de absorção para a solução de P3HT/SA e para o filme LB com 43% mol de ácido esteárico estão ilustradas na Figura 30.

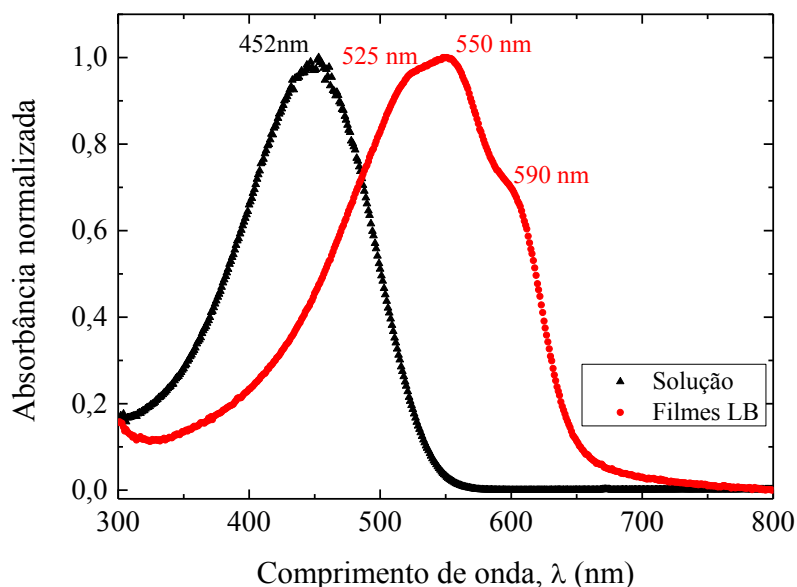


Figura 30 – Gráfico de Absorbância normalizada para a solução e filme LB do P3HT/SA(43%) com 11 camadas.

O empacotamento do anel tiofênico no P3HT causa o deslocamento para o vermelho da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ contendo dois picos de resolução vibrônica e um ombro, esses níveis vibracionais além da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, possuem relação com as interações intercadeias dos filmes [91–93].

Assim como o deslocamento para o vermelho também pode ser avaliado como o resultado de um filme altamente ordenado, a presença de bandas adicionais e ombros revela uma estrutura ordenada a longo alcance [90], uma vez que este resultado implica em maiores comprimentos de conjugação [94].

Em analogia com as interpretações da literatura, que relata que filmes com maior ordenamento apresentam uma banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ com estrutura vibracional mais evidenciada, pode-se afirmar que o filme LB possui estrutura bastante ordenada. Estes picos estão de acordo com valores relatados na literatura [90–93]. A Figura 31 mostra o crescimento dos filmes LB de P3HT, para as diferentes porcentagens de ácido esteárico. Para todos os espectros aparecem os três picos, discutidos anteriormente. E a linearidade do crescimento destes filmes pode ser observado na Figura 32

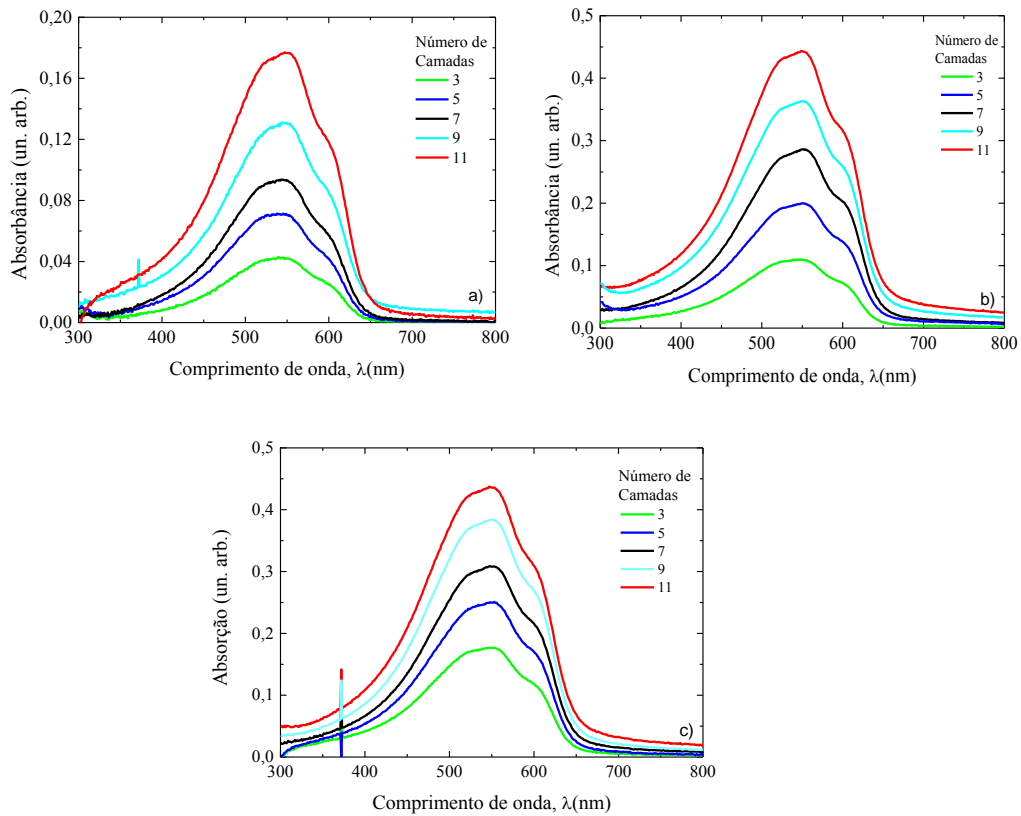


Figura 31 - Gráficos de Absorbância dos filmes LB de P3HT com a) 66, b) 43 e c) 24% de moléculas de ácido esteárico para diferentes números de camadas.

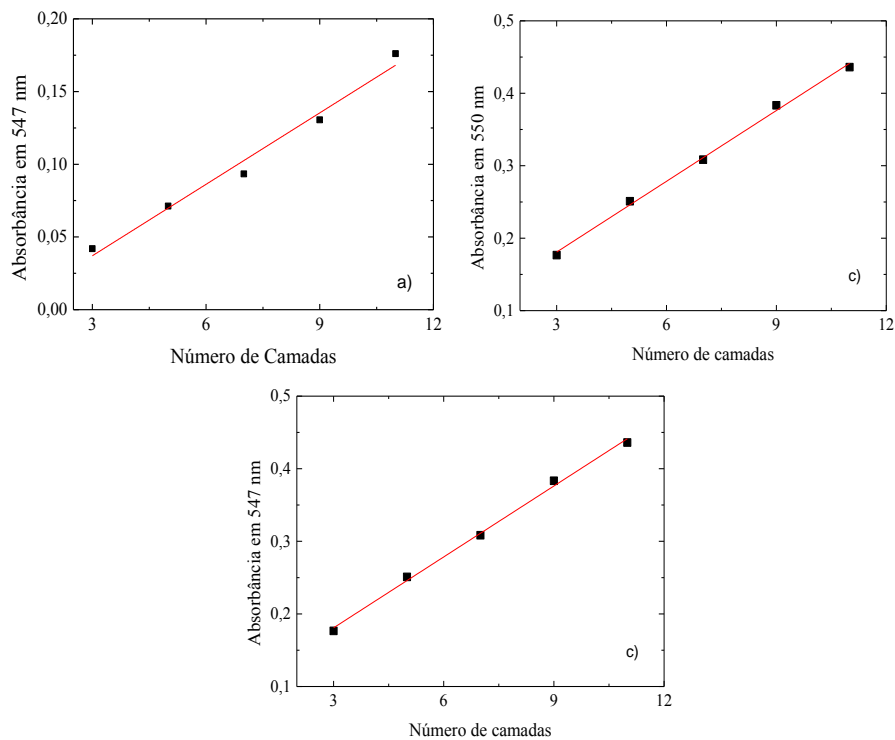


Figura 32 - Relação entre a absorção e o número de camadas dos filmes LB P3HT/SA depositados no substrato de vidro hidrofóbico com a) 66, b) 43 e c) 24 % de moléculas de ácido esteárico.

Como é possível observar na Tabela 5, apesar de não apresentarem valores idênticos, os comprimentos de onda obtidos para os picos e ombro para as diferentes porcentagens não apresentaram mudanças consideráveis.

Tabela 5 – Comprimentos de onda dos picos e ombro dos filmes LB P3HT/SA com 11 camadas.

P3HT/AS	Banda 1	Banda 2	Ombro
	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})$
P3HT/66SA	522	547	587
P3HT/43SA	525	550	590
P3HT/24SA	524	547	587

Uma diferença a se notar, é que o filme LB com 66% mol de SA possui as bandas e o ombro menos definidos que os demais filmes. Revelando, provavelmente, uma menor interação entre as cadeias. Enquanto que o filme com 43%mol é o que mais apresenta diferença no valor dos comprimentos de onda dos picos, como explicado anteriormente, provavelmente consequência do maior comprimento de conjugação, o que indica a maior organização presente neste filme.

Os espectros de absorção para a solução de P3OT/SA e para o filme LB com 43% mol de ácido esteárico estão ilustradas na Figura 33.

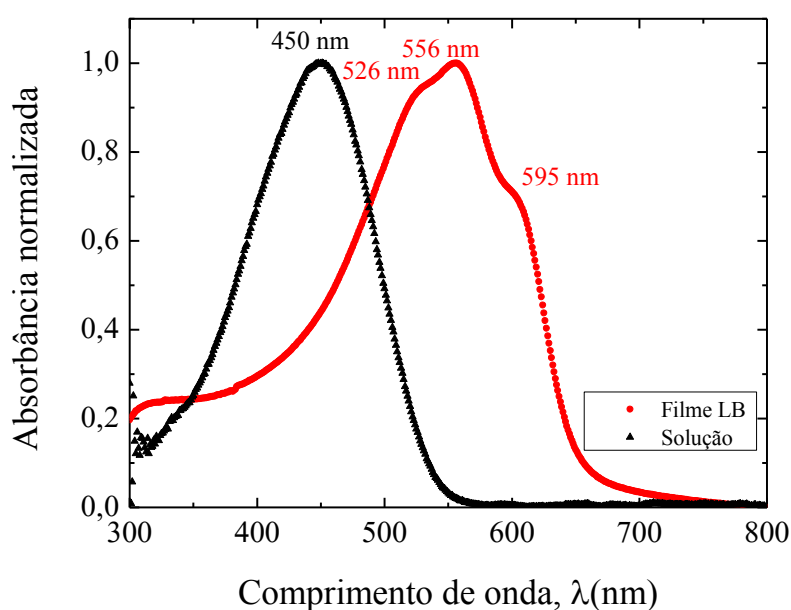


Figura 33 - Gráfico de Absorbância normalizada para a solução e filme LB do P3OT/SA(43%) com 11 camadas.

De modo similar aos outros dois polímeros há um deslocamento para o vermelho quando em forma de filme em relação à solução. E analogamente ao P3HT aparecem 2 picos e um ombro, que nos filmes de P3OT estão localizados em 526, 556 e 595 nm, respectivamente, revelando desta forma alta conjugação deste filme. Estes espectros também estão de acordo com os apresentados na literatura [91].

O crescimento para os filmes LB do P3OT com as diferentes porcentagens, realizados da mesma maneira para os demais filmes como descrito anteriormente, estão apresentados na Figura 34. Os gráficos revelam o comportamento da absorção destes filmes conforme o aumento do número de camadas é mostrado na Figura 35.

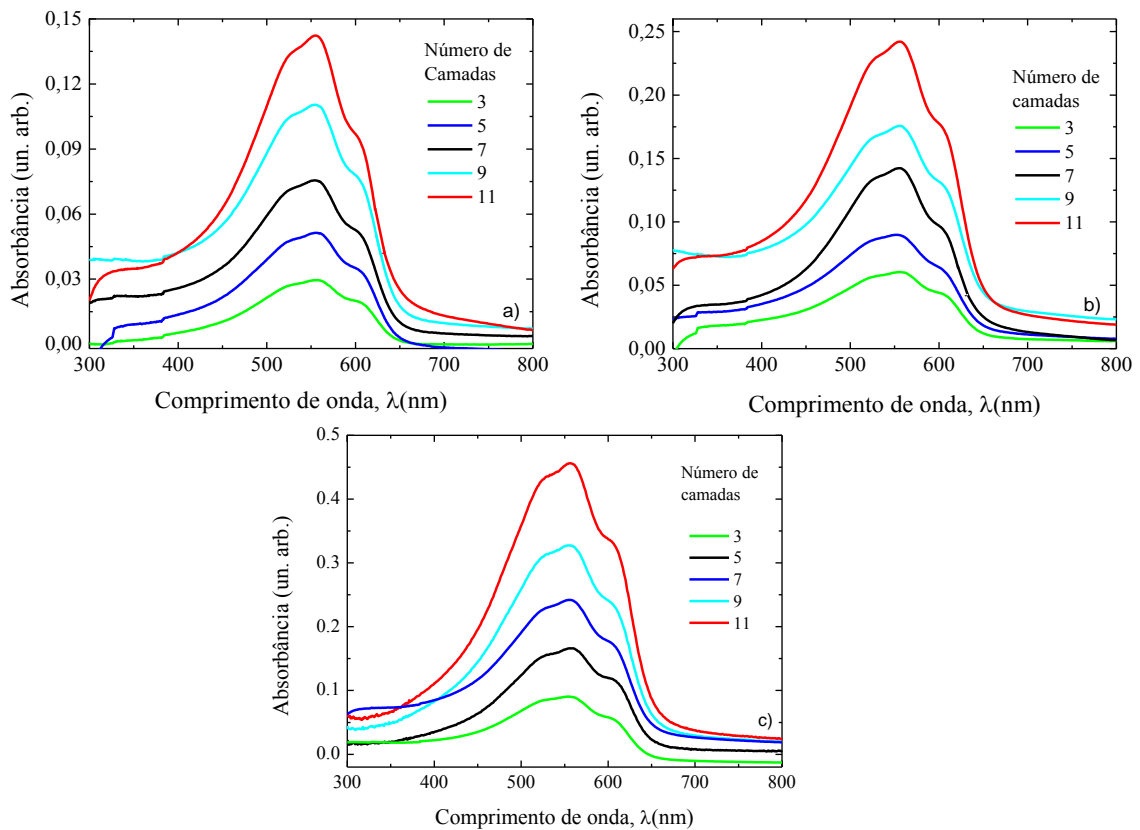


Figura 34 - Gráficos de Absorbância dos filmes LB de P3OT com a) 66, b) 43 e c) 24% de moléculas de ácido esteárico.

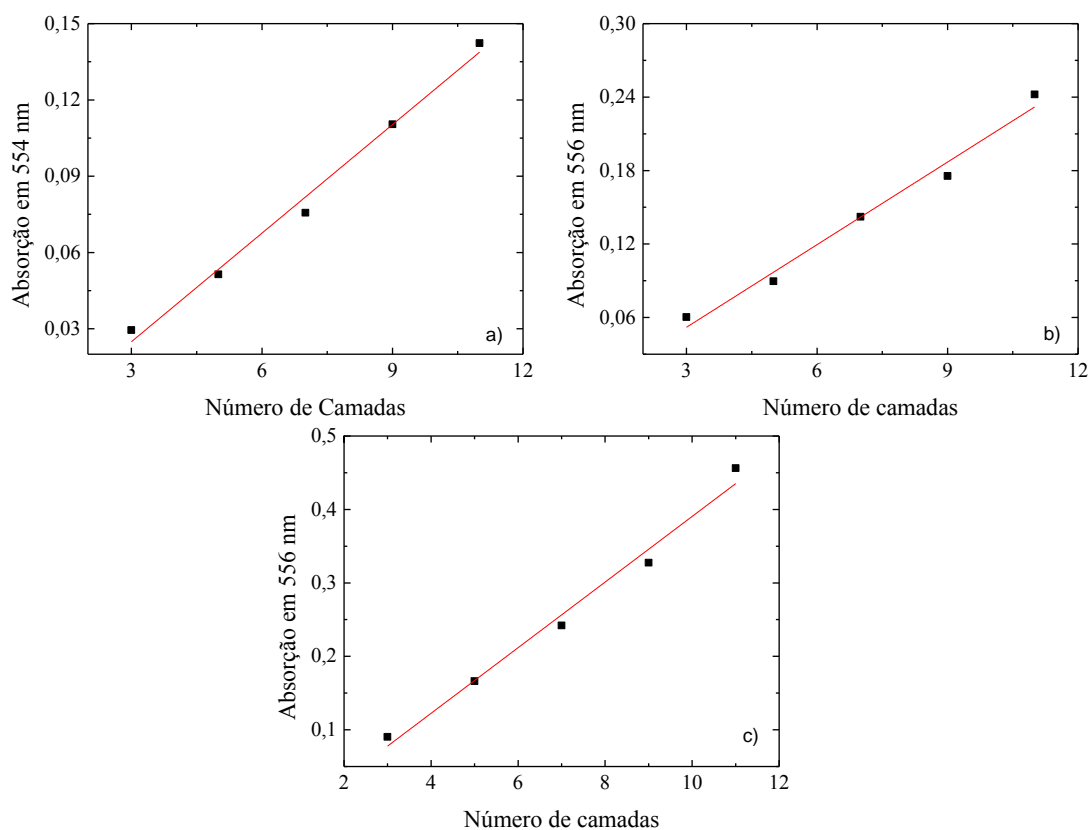


Figura 35 - Relação entre a absorção e o número de camadas dos filmes LB P3OT/SA depositados no substrato de vidro hidrofóbico com a) 66, b) 43 e c) 24 % de moléculas de ácido esteárico.

A Tabela 6 mostra os valores dos comprimentos de onda para os picos e ombro do P3OT. Onde é possível observar que há maior diferença no filme LB com 66%mol, que possui menores valores de comprimento de onda para os picos e o ombro presente nesses filmes. Provavelmente, devido à baixa porcentagem de P3OT presente neste filme.

Tabela 6 - Comprimentos de onda dos picos e ombro dos filmes LB P3OT/SA com 11 camadas.

P3OT/SA	Banda 1	Banda 2	Ombro
	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})$
P3OT/66SA	523	554	593
P3OT/43SA	526	556	595
P3OT/24SA	526	556	596

4.5 Anisotropia Óptica

Os filmes de politiofenos podem apresentar anisotropia, conforme a técnica de deposição utilizada para sua fabricação, com o objetivo de investigar esta propriedade, foram realizadas medidas de anisotropia óptica dos filmes LB em estudo neste trabalho [95]. A absorção UV-visível de polímeros conjugados para transições $\pi-\pi^*$ é muito sensível à direção de polarização da luz incidente, o que permite o uso de luz polarizada para verificar a anisotropia de filmes.

Os espectros de absorção polarizada dos filmes LB com 43%mol dos três derivados alquilados do politiofeno: P3BT, P3HT e P3OT estão apresentados nas Figuras 36, 37 e 38, respectivamente.

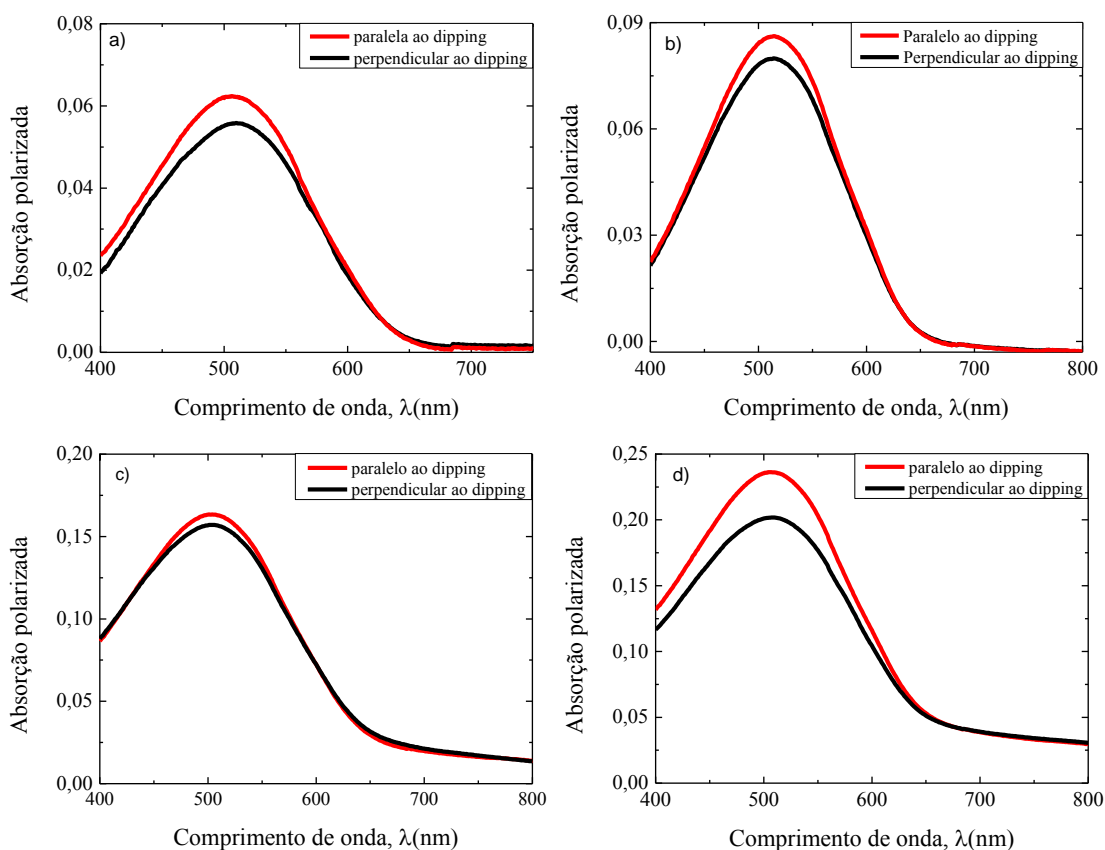


Figura 36 - Espectros de absorção polarizada do filme LB P3BT/43SA com a) 3, b) 5, c) 9 e d) 11 camadas.

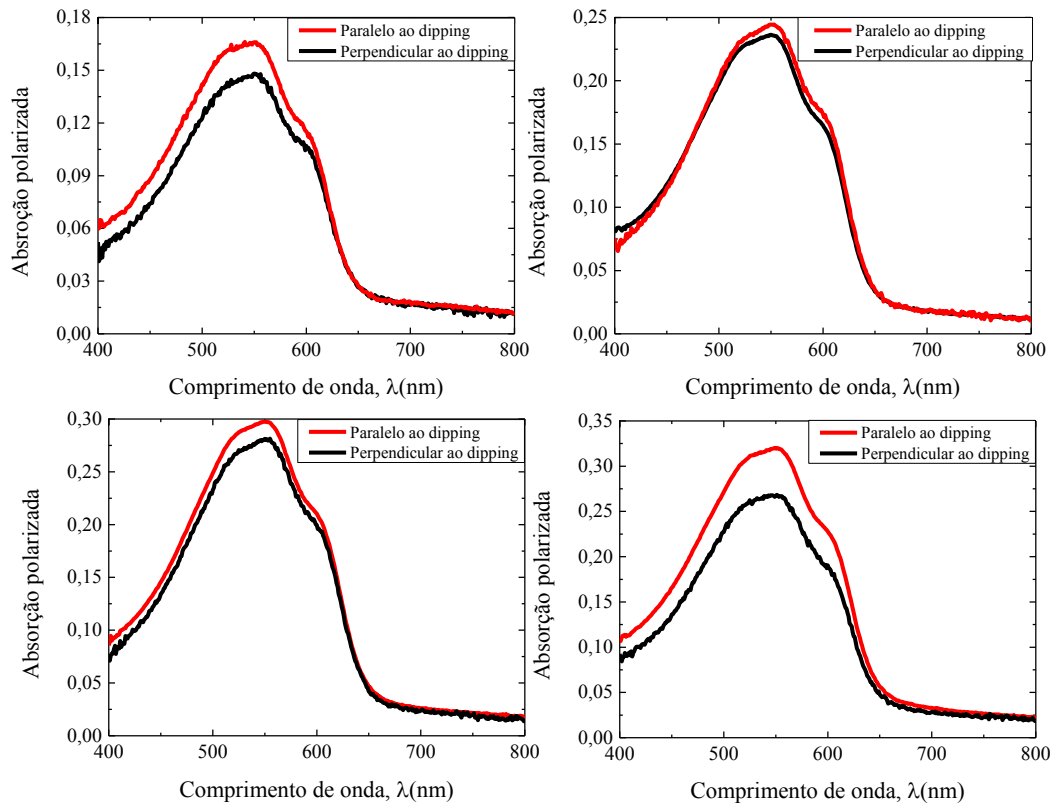


Figura 37 - Espectros de absorção polarizada do filme LBP3HT/43SA com a) 3, b) 5, c) 9 e d) 11 camadas.

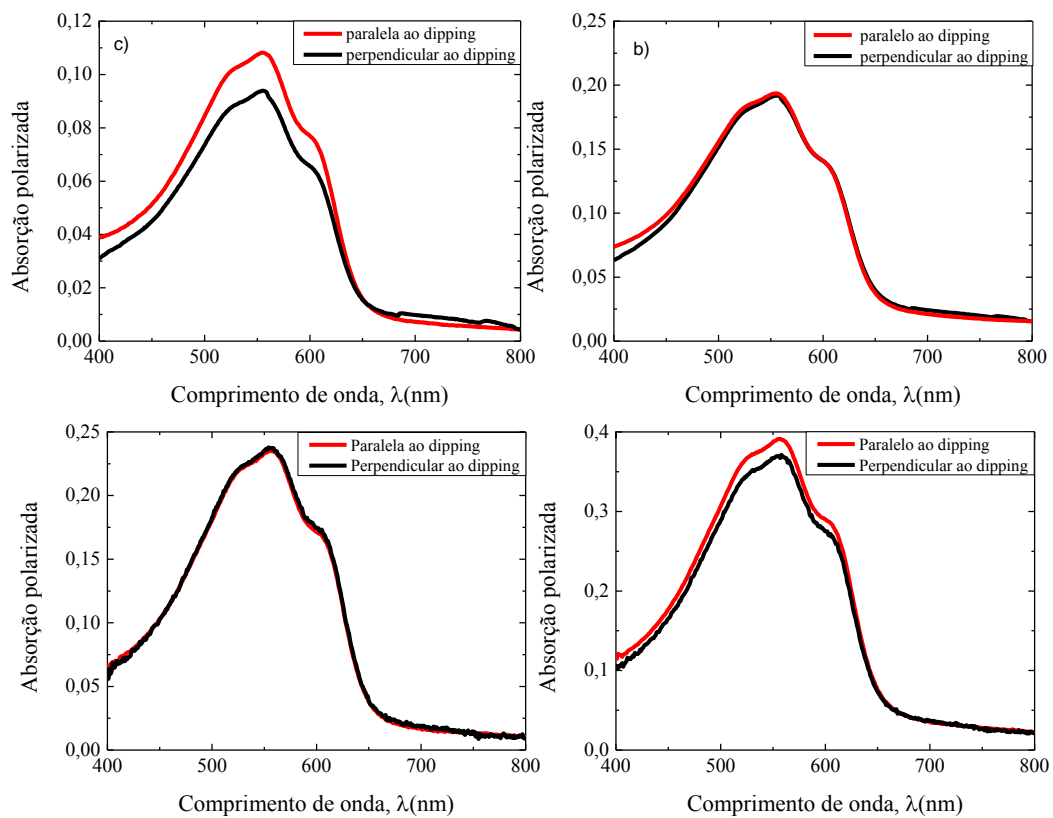


Figura 38 - Espectros de absorção polarizada do filme LB P3OT/43SA com a) 3, b) 5, c) 9 e d) 11 camadas.

Os filmes LB P3AT com a maior porcentagem de ácido esteárico, não apresentados aqui, revelaram um comportamento similar aos espectros apresentados e possuindo até uma maior diferença na intensidade dos picos para as duas direções de polarização. Os filmes dos três polímeros com 24% mol, no entanto, não apresentaram anisotropia, possuindo nenhuma ou mínima diferença entre os dois espectros.

Na Tabela 7, estão apresentados os valores das razões dicróicas, dada entre a absorção da luz incidida paralelamente a direção do *dipping* e a absorção incidida perpendicularmente ($A_{//}/A_{\perp}$) que é extraída do máximo da banda $\pi - \pi^*$ [96,97].

Tabela 7 – Razão dicróica para os filmes LB P3AT com 43%mol de ácido esteárico.

Número de Camadas	Razão Dicróica ($A_{//}/A_{\perp}$)		
	P3BT/43SA	P3HT/43SA	P3OT/43SA
3	1,12	1,12	1,15
5	1,08	1,03	1,01
9	1,04	1,06	1,01
11	1,17	1,19	1,05

Para todos os filmes a absorção foi maior para a luz polarizada paralelamente à direção do dipping ($A_{//}$). Como a absorção é maior quando o vetor elétrico da luz incidente é paralelo à cadeia principal do polímero conjugado, pode-se concluir que a orientação preferencial da cadeia do polímero em forma de filme LB ocorre ao longo da direção de deposição.

Pela tabela é possível observar que nos filmes LB a razão dicróica não revelou um comportamento regular. Enquanto que a teoria prevista para tanto, seria que essa razão diminuísse, mostrando uma diminuição da organização do filme com o aumento do número de camadas, onde a maior razão dicróica é observada para o filme com três camadas, que deve possuir uma configuração mais próxima ao filme de Langmuir presente na cuba, pois com o aumento do número de camadas diferentes organizações do filme vão se formando no substrato [96].

Medidas de anisotropia para os filmes LB e LS, com 25 camadas, foram realizadas, e não foi observado anisotropia nestes. Resultado esperado para os filmes fabricados pela técnica Spin-coating. Para os filmes LB e LS, provavelmente a sucessão de camadas não promoveu uma superfície organizada numa direção preferencial.

4.6 Medidas de Microscopia de força atômica

Para as medidas de morfologia em escala nanométrica, foram realizadas medidas de AFM com os filmes P3AT/43SA, dos filmes LB e LS com 25 camadas, depositados em eletrodos interdigitados. A imagem topográfica do substrato de IDE 30x30 μm está apresentada na Figura 39, e o valor da rugosidade média rms (*root mean square*), foi da ordem de 2,8nm, revelando uma superfície bastante homogênea.

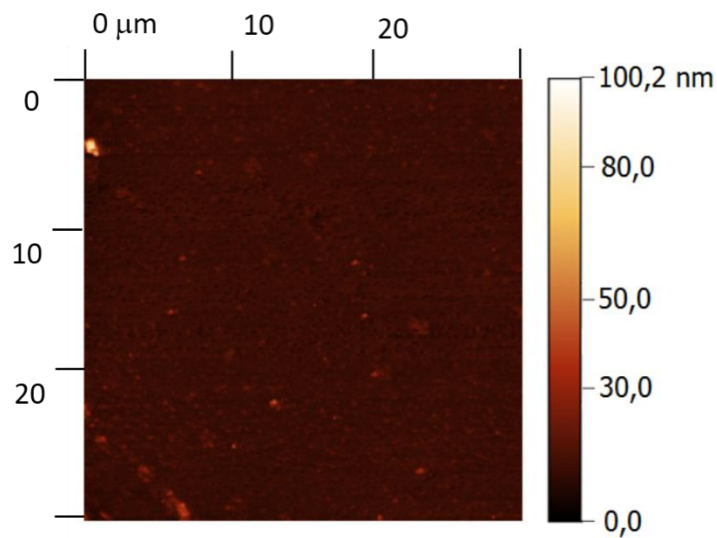
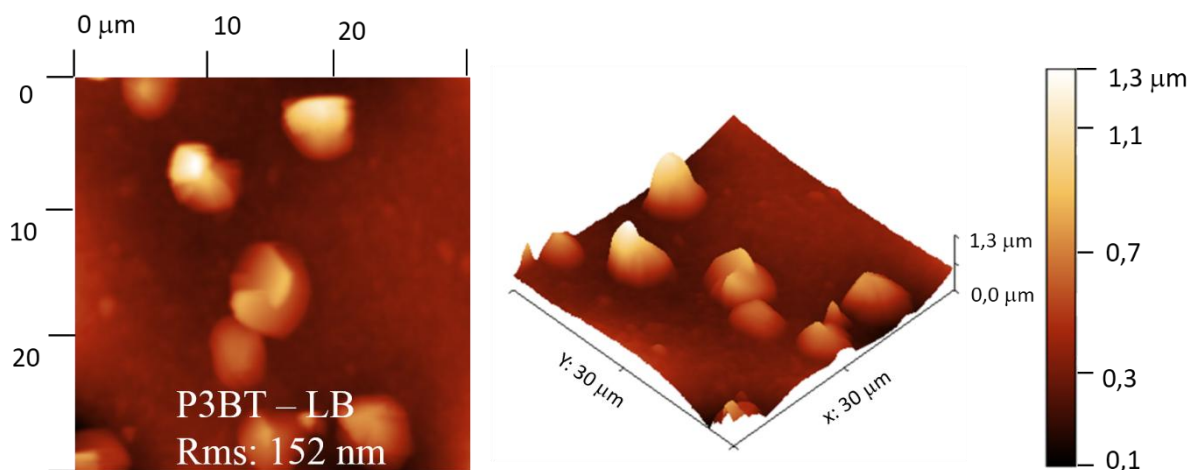


Figura 39 - Imagem de AFM do substrato de IDE onde foram realizadas as deposições dos filmes para análise da morfologia.

A imagem topográfica dos filmes LB, na área e a representação do volume do P3BT, P3HT e P3OT com 43% SA podem ser observados na Figura 40.



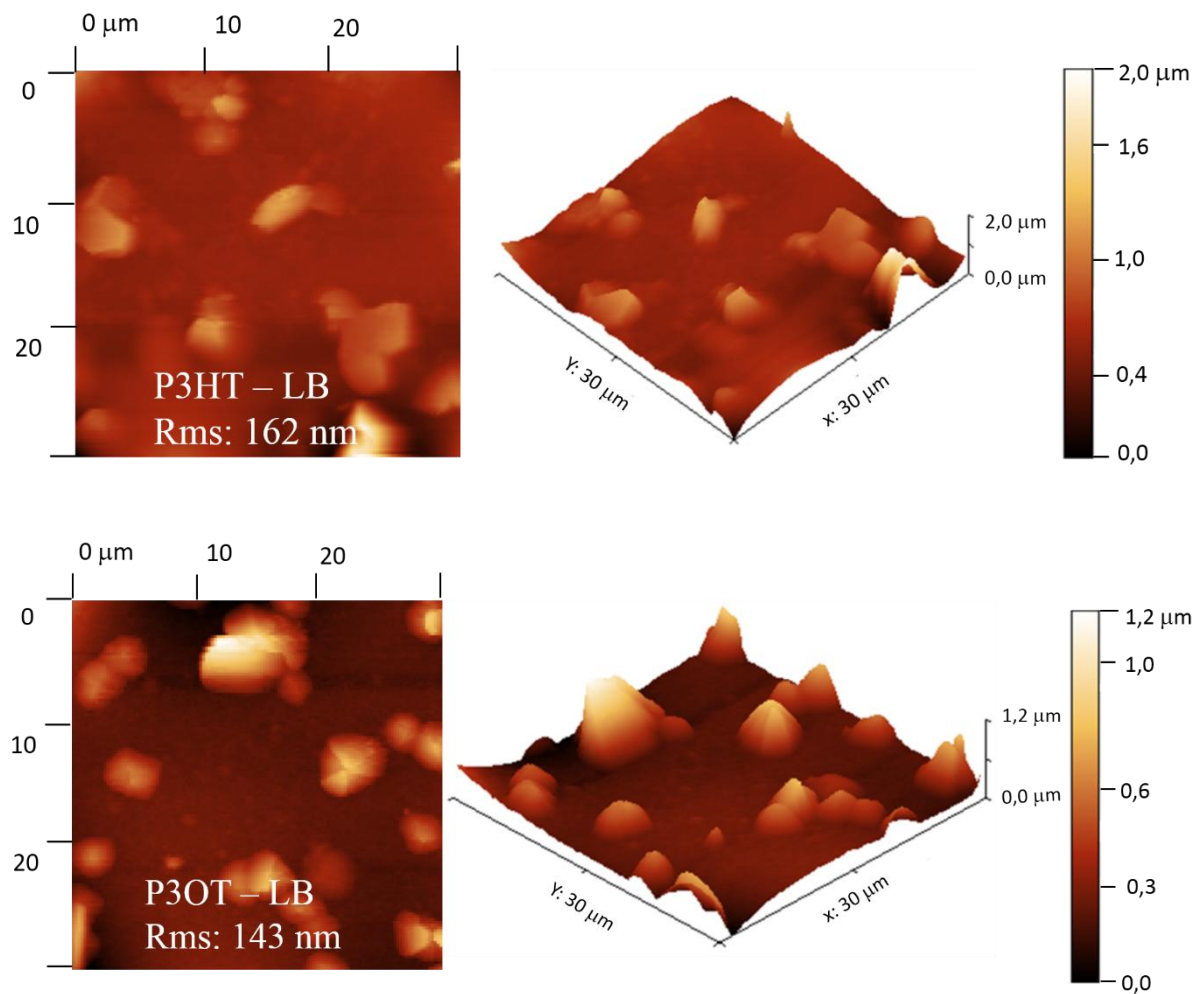


Figura 40 – Imagens de AFM dos filmes LB P3AT/43SA, com 25 camadas depositados via Langmuir-Blodgett.

Os filmes apresentaram aglomerados e mesmo que não seja em grande quantidade possuem tamanhos grandes possuindo um valor relativamente alto de rugosidade com cerca de 150 nm. As imagens da morfologia dos filmes P3ATs com 43% SA depositados pela técnica de Langmuir-Schaefer, são mostradas na Figura 41.

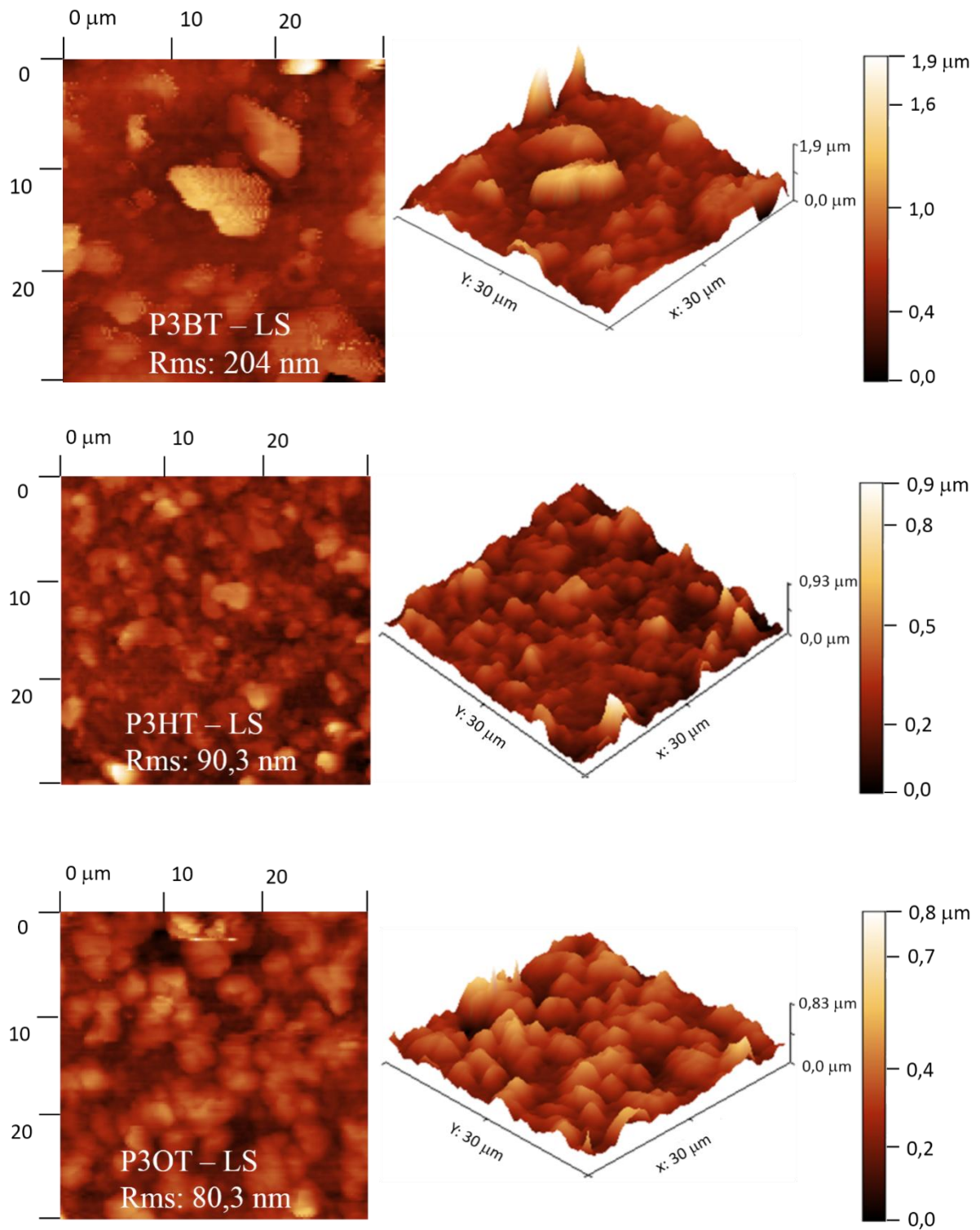


Figura 41 - Imagens de AFM dos filmes LS P3AT/43SA, com 25 camadas, depositados via Langmuir-Schaefer.

As imagens AFM dos filmes revelaram grande quantidade de aglomerados. Enquanto o P3BT mostrou aglomerados com tamanhos maiores e alto valor de rugosidade, os filmes de P3HT e P3OT possuem aglomerados menores e com menor valor de rugosidade.

Vale ressaltar, que os filmes LB (P3OT/P3HT) apresentaram maior rugosidade quando comparados com os filmes LS (P3OT/P3HT). A única exceção ocorreu para o P3BT provavelmente devido à maior dificuldade de deposição dos filmes LB desse material evidenciado pelas TRs (tabela 2).

4.7 Medidas elétricas em corrente contínua

Para as medidas de condutividade elétrica DC foram fabricados filmes LB (25 camadas) de P3BT/SA, P3HT/SA e P3OT/SA, com diferentes proporções, em substratos com eletrodos interdigitados de ouro. As deposições foram feitas em pares e revelou a grande eficácia da técnica, pois os valores de condutividade foram reproduzíveis para as várias deposições. Os gráficos de Corrente versus Tensão (I vs. V) são apresentados na Figura 42.

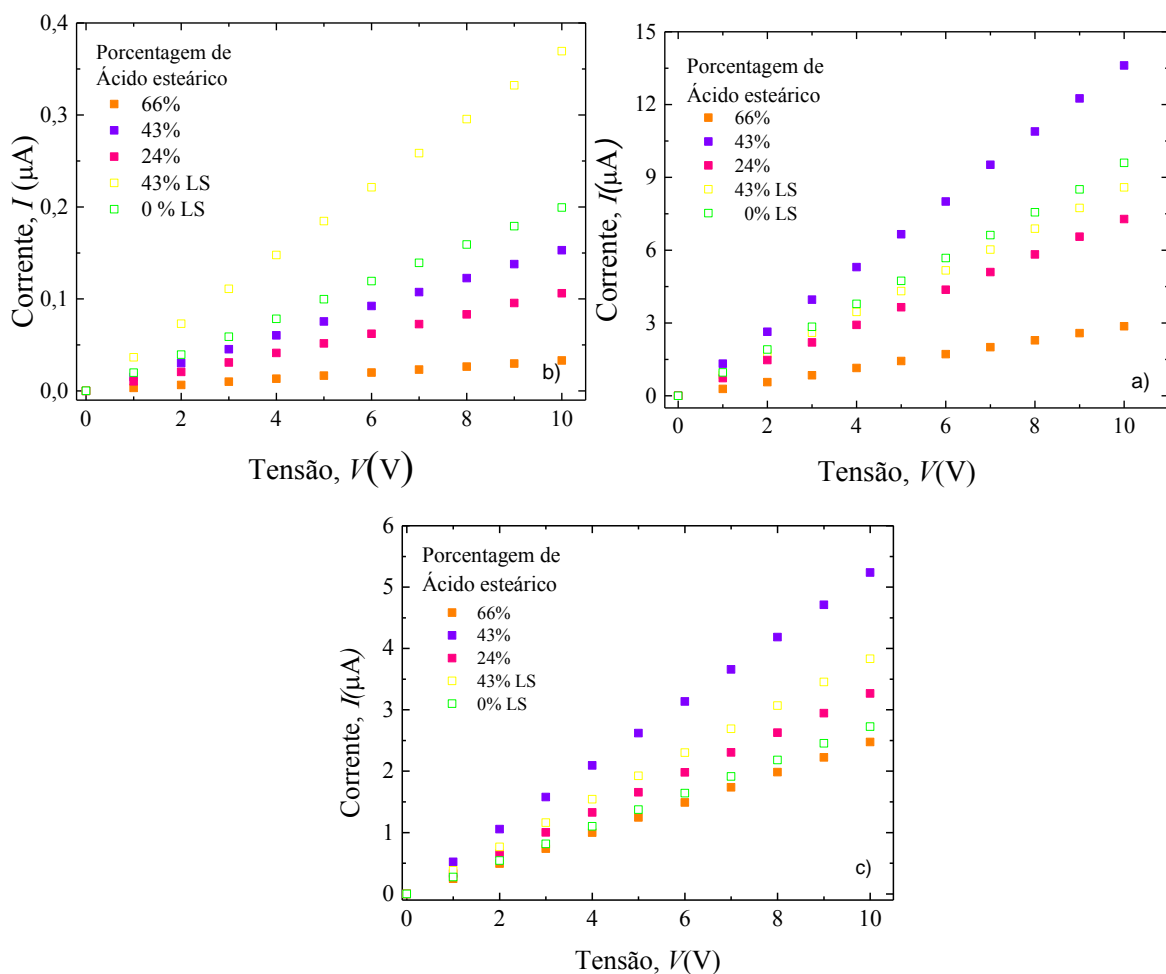


Figura 42 – Curvas de corrente versus tensão para os filmes LB e LS de a) P3BT, b) P3HT e c) P3OT.

Os resultados obtidos para estas medidas mostram comportamento ôhmico [98], devido ao contato Au/polímero/Au. O que pode ser verificado com o comportamento linear mostrado nos gráficos. Estes resultados podem, desta forma, ser ajustados com uma equação linear de primeiro grau ($y=ax+b$), onde $b = 0$. Fazendo o uso da lei de Ohm equações (2) e (3), é possível encontrar o valor da condutividade (σ) do material, sabendo que a condutividade é o inverso da resistividade (ρ), ($\sigma=1/\rho$).

$$V = R \cdot I \quad (2)$$

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (3)$$

Como a fonte de medidas elétricas aplica a tensão, e registra a corrente, com a inclinação das retas é possível obter a resistência, sendo esta inclinação $1/R$. Para encontrar, então, a razão l/A para os eletrodos interdigitados, é utilizada a constante de cela.

A constante de cela κ [cm^{-1}] de um eletrólito sensor de condutividade é definido como fator de proporcionalidade entre a resistência específica do eletrólito e a resistência medida. Esta constante é determinada pela geometria do sensor. A equação usada para o cálculo de κ pode ser vista na equação (4) [99]. Para o eletrodo utilizado neste trabalho o valor da constante de cela é $5,1 \text{ m}^{-1}$. Os valores encontrados para as condutividades podem ser conferidos na Tabela 8.

$$\kappa = \frac{1}{(N-1)L} \frac{2K(k)}{K\left[\left(1-k^2\right)^{1/2}\right]} \quad (4)$$

Onde têm-se o módulo k , o número de dígitos N , o comprimento dos dígitos L , e a integral elíptica $K(k)$, que pode ser observada na equação (5).

$$K(k) = \int_{t=0}^1 \frac{dt}{\left[\left(1-t^2\right)\left(1-k^2t^2\right)\right]^{1/2}} \quad (5)$$

Tabela 8 – Valores da condutividade elétrica dos filmes LB e LS com diferentes porcentagens de ácido esteárico

Porcentagem molecular de ácido esteárico (%)	Condutividade σ (S/m)		
	P3BT	P3HT	P3OT
66	$1,69 \cdot 10^{-8}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$
43	$7,83 \cdot 10^{-8}$	$6,97 \cdot 10^{-6}$	$2,66 \cdot 10^{-6}$
24	$5,39 \cdot 10^{-8}$	$3,71 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$
0 LS	$1,02 \cdot 10^{-7}$	$4,85 \cdot 10^{-6}$	$1,39 \cdot 10^{-6}$
43 LS	$1,88 \cdot 10^{-7}$	$4,38 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$

Através da Tabela 8 é possível observar que o valor da condutividade elétrica apresenta um máximo pra o filme LB com 43%mol e mínimo para 66%mol de SA, para todos os derivados do politiofeno estudados. Do ponto de vista dos filmes LB pode-se observar que dois fatores influenciaram no valor da condutividade elétrica: a) o caráter isolante do ácido esteárico [100,101] e b) melhora na deposição [102]. Portanto, os resultados demonstram que existe um ponto em que esses dois fatores são otimizados, o que ocorre para os filmes LB com 43%mol.

Com o intuito de comparação, filmes LS com 43%mol e puros foram fabricados e analisados. Vale ressaltar, que não foi possível a fabricação de filmes LB puros dos materiais (P3BT, P3HT e P3OT). Para o filme P3HT(P3OT)/SA, pôde ser visto que a técnica LB forneceu um maior valor de condutividade elétrica quando comparado com LS, decorrente da possibilidade de organização que a técnica fornece, uma vez que esses filmes revelaram qualidade de deposição satisfatória, observadas pela TR e pelo crescimento UV-Vis.

Por outro lado, para o P3BT/SA, a técnica LS revelou um maior valor de condutividade quando comparado com o LB. O que pode ser atribuído a uma baixa taxa de transferência (Tabela 2) observada para a deposição do filme 43%. Estes resultados podem ser, também, relacionados com o fator rugosidade. Filmes com maior rugosidade apresentaram maior condutividade. Esta relação condutividade/rugosidade já foi observada em trabalhos anteriores [103,104].

Como os passos foram relativamente grandes, foi feito um filme LB no intervalo com 36% de ácido esteárico para que o valor do máximo de condutividade obtido para esses filmes fosse o mais preciso possível. Mesmo com esse procedimento, o filme LB com 43% de ácido esteárico ainda apresentou maior valor da condutividade. Possivelmente a qualidade do filme foi prejudicada ao diminuir a quantidade de ácido esteárico. Os filmes depositados via LB nos

IDEs utilizados para a caracterização elétrica do P3BT, do P3HT e do P3OT podem ser visualizados na Figura 43.

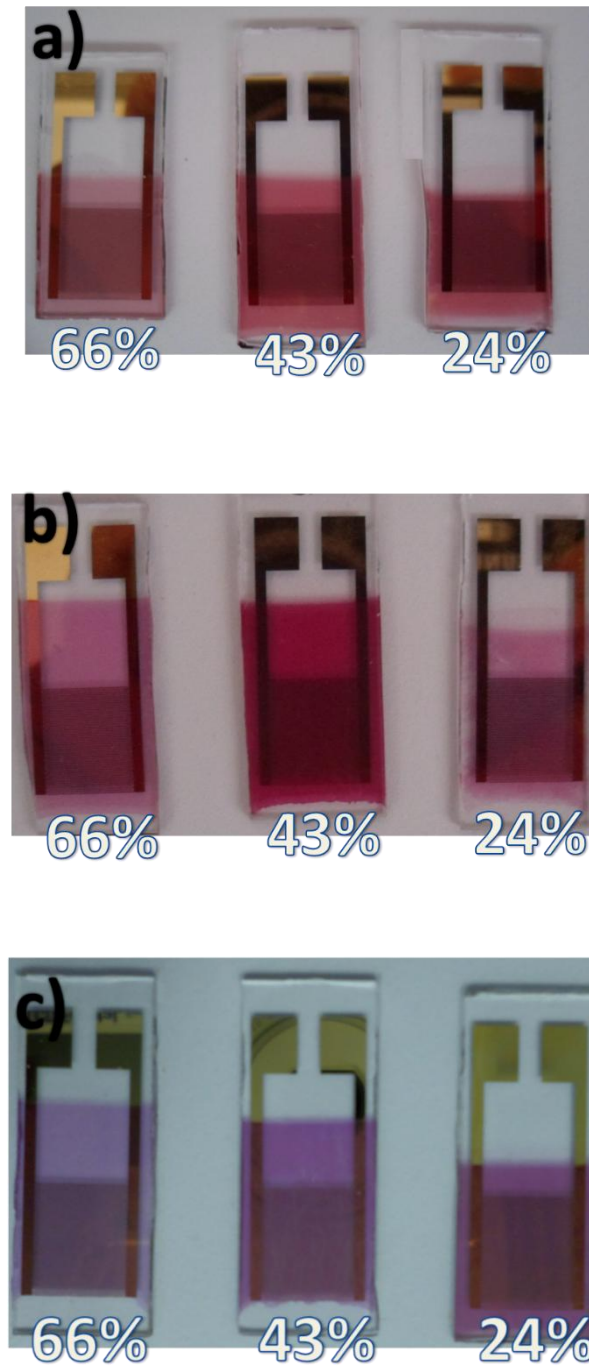


Figura 43 - Filmes LB do a) P3BT/SA, b) P3HT/SA e c) P3OT depositados no IDE com diferentes porcentagens de ácido esteárico.

Os politiofenos alquilados regiorregulares são geralmente fabricados pela técnica Spin-coating [80,92,105], portanto, com o intuito de comparação da condutividade com o material puro e com a técnica mais comumente utilizada, foram fabricados filmes via Spin-coating. Onde, os filmes apresentaram uma condutividade de $2,3 \cdot 10^{-6}$, $1,4 \cdot 10^{-6}$ e $1,2 \cdot 10^{-6}$ S/m, para o P3BT, P3HT e P3OT respectivamente. É possível notar que os filmes de P3HT/SA e P3OT/SA depositados por LB superam, então, a condutividade dos filmes quando fabricados por Spin-coating, no entanto, o filme P3BT/SA por LB sofreu um decréscimo considerável. Mais um indicativo de que os filmes fabricados deste polímero pela técnica LB não obtiveram boa deposição nem organização favorável.

Comparando as condutividades obtidas para os filmes dos três derivados de politiofeno, existe uma notável diferença entre eles, sobretudo do P3BT em relação aos outros dois. Ao que tudo indica essa diferença, se deve ao distinto arranjo molecular desses polímeros na forma de filme decorrentes do tamanho da cadeia lateral e da organização do filme [15]. O filme com menor cadeia lateral (P3BT), mostrou um valor de condutividade com ordem de grandeza menor que a dos outros dois, senso que o P3HT revelou o melhor valor de condutividade dentre todos, enquanto que o P3OT (maior cadeia lateral), apesar de não apresentar o maior valor de condutividade, revela a mesma ordem de grandeza do P3HT. A condutividade não está, então, diretamente relacionada numa ordem linear com o tamanho da cadeia lateral.

4.8 Caracterização elétrica dos filmes regiorregulares de polialquiltiofenos como sensor de gás

Dentre as diversas aplicações dos politiofenos, uma delas é o seu uso como sensores para a detecção de compostos orgânicos voláteis (VOCs), sobretudo devido à necessidade de monitoração ambiental, exploração espacial, agricultura, aplicações medicinais entre outras [15,21,75].

A ação dos VOCs (analitos) sobre os filmes poliméricos pode acontecer de diversas maneiras, fazendo com que haja diferentes mecanismos de detecção. As mudanças conformacionais, o inchamento e formação de complexos de transferência de cargas estão entre os principais tipos de mecanismos [23]. Todavia, as características específicas dos filmes e

analitos determinarão quais desses mecanismos irão contribuir de forma mais significativa no processo de condução. Características essas que podem ser notadas pelas diferentes respostas e pela fração que cada uma delas apresentou.

Nos sensores elétricos, no inchamento as moléculas do analito interagem com o filme polimérico provocando espaçamento (swelling) entre as cadeias poliméricas causado pela presença dos analitos. Este espaçamento causaria uma diminuição no transporte por hopping, diminuindo assim a corrente no sensor [106].

Dentro deste contexto, os filmes LB foram fabricados e foram testados com aplicação em sensores de VOCs. Onde foram feitos ensaios dinâmicos conforme descrito no item 3.8.

Os gráficos das medidas de Corrente versus Tempo (I vs. t), para os filmes de P3BT, P3HT e P3OT, quando expostos aos VOCs estão ilustrados nas Figuras 44, 45 e 46. Por apresentar o maior valor de condutividade elétrica para a técnica LB, os filmes com 43% mol dos P3ATs foram utilizados para a realização dessas medidas.

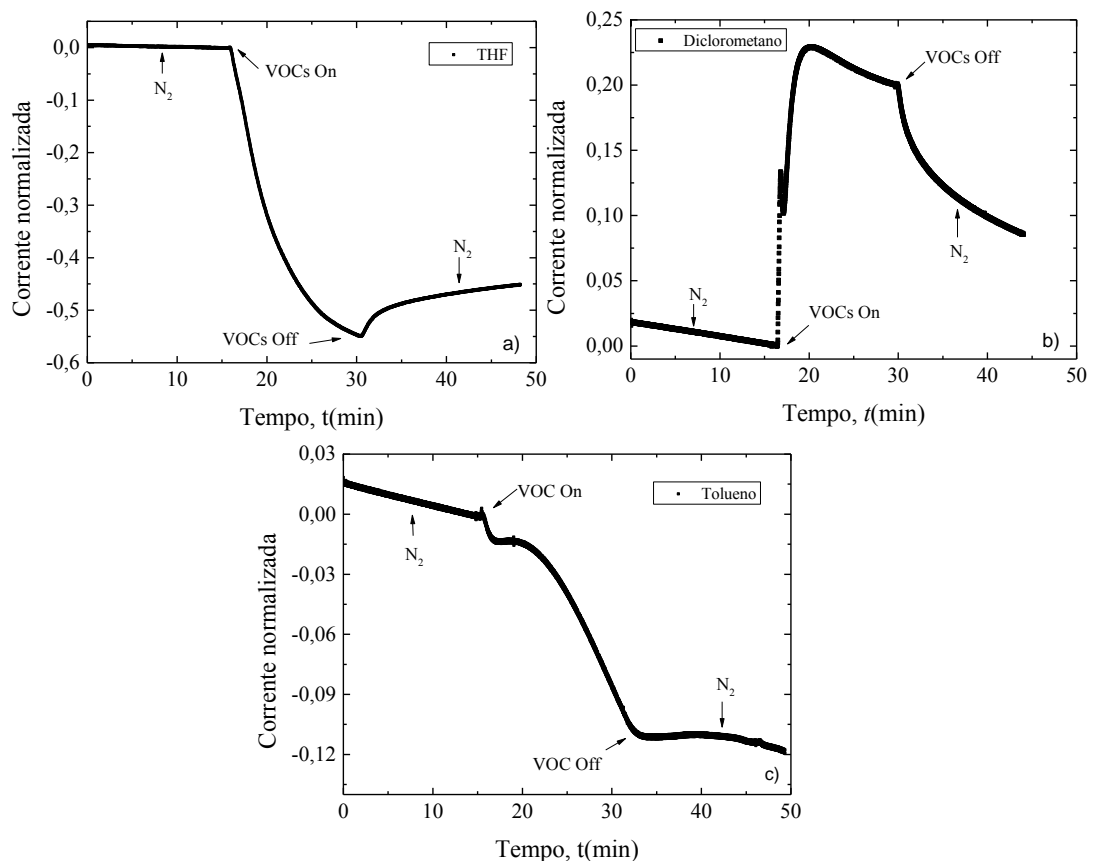


Figura 44 - Correntes normalizadas em função do tempo do P3BT/43SA na presença do fluxo dos vapores de a) THF, b) Diclorometano, c) Tolueno.

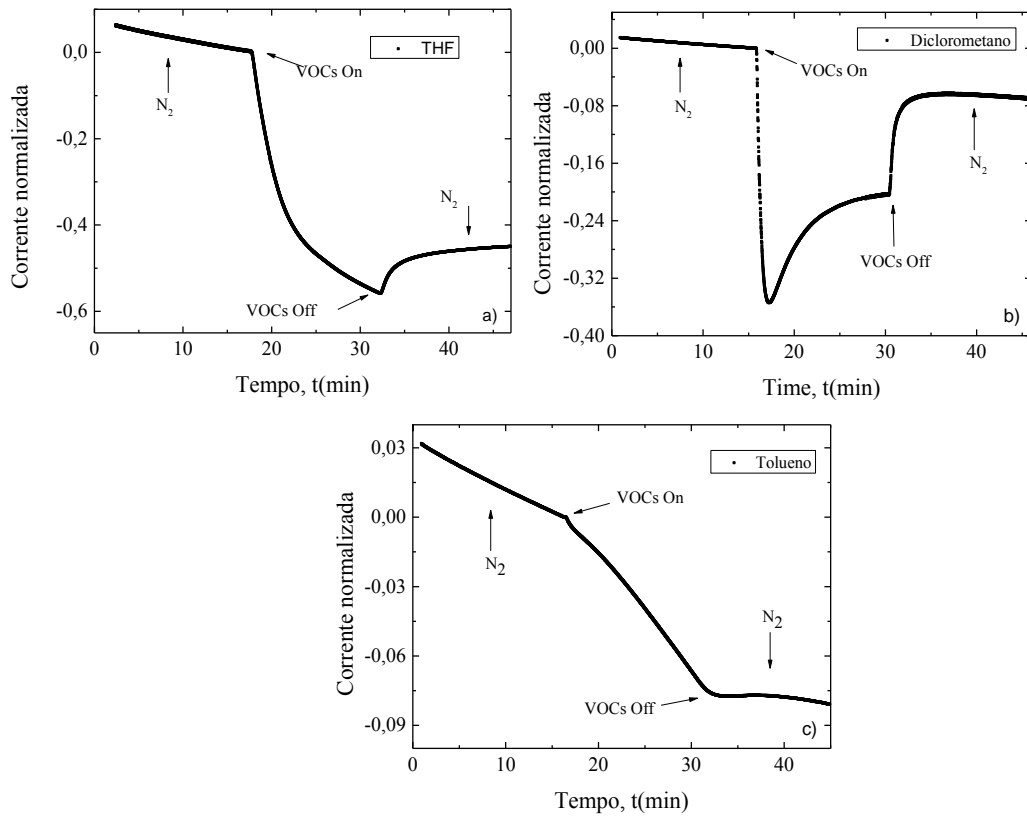


Figura 45 - Correntes normalizadas em função do tempo do P3HT/43SA na presença do fluxo dos vapores de a) THF, b) Diclorometano e c) Tolueno

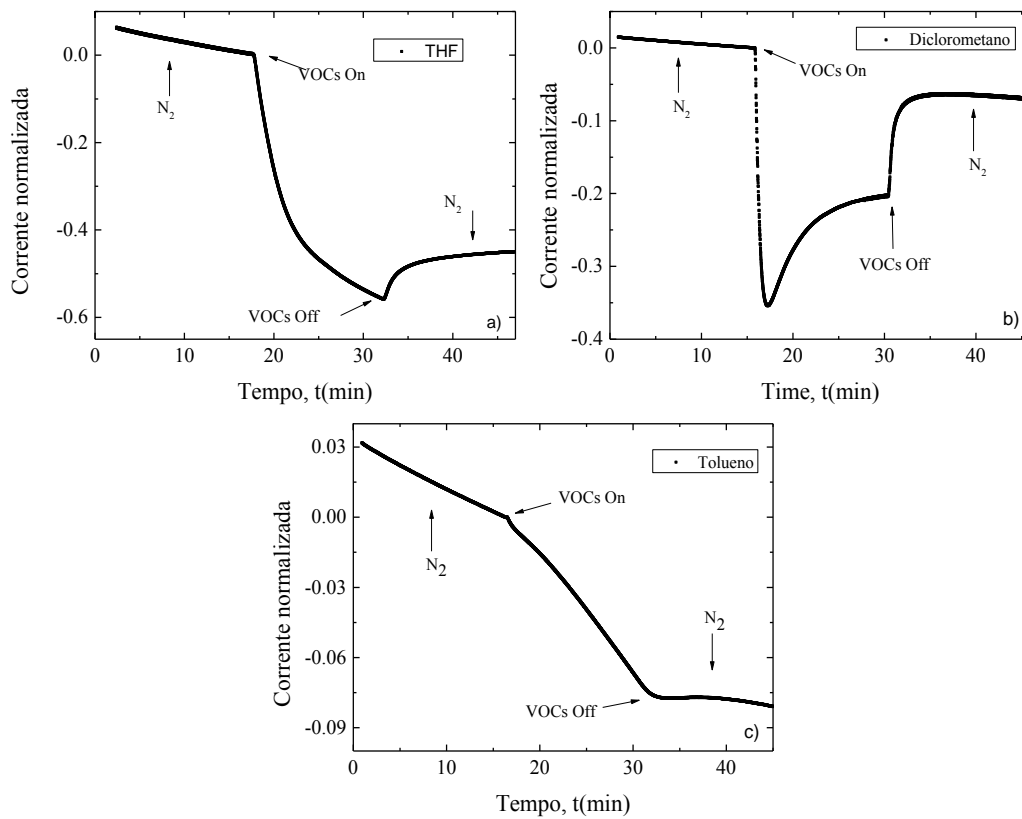


Figura 46 - Correntes normalizadas em função do tempo do P3OT/43SA na presença do fluxo dos vapores de a) THF, b) Diclorometano, c) Tolueno

Através da análise dos gráficos I vs. t os sensores apresentaram respostas para todos os VOCs analisados. O analito (THF) apresentou a maior mudança no valor da corrente elétrica. De acordo com a análise das figuras acima se pode inferir que os sensores apresentam dois tipos de respostas: positiva e negativa. Para o diclorometano (P3BT/SA) observa-se um aumento da corrente (condutividade) e para o THF (P3HT/SA, P3BT/SA e P3OT/SA), diclorometano (P3HT/SA e P3OT/SA) e tolueno (P3HT/SA, P3BT/SA e P3OT/SA) uma diminuição da corrente. Na tentativa de explicar os resultados far-se-á o uso de algumas hipóteses:

1. Resposta negativa: utiliza-se neste caso a teoria do espaçamento das cadeias poliméricas o que tem coerência devido ao fato de que os VOCs estudados são solventes do P3ATs. A presença das moléculas do analito entre as cadeias poliméricas também são capazes de modificar (aumentando ou diminuindo) as interações π - π entre as moléculas dos polímeros conjugados. Essas interações ocorrem devido ao fenômeno de agregação, tendência dos cromóforos conjugados permanecerem juntos em solução e principalmente na forma de filme [107]. No caso de interações fracas ou não específicas geralmente os analitos provocam uma diminuição dessas interações π - π .

2. Resposta positiva: teoria de aproximação das cadeias devido à interação do VOC (diclorometano) com o polímero e aumento da condução por hopping [75]. Uma hipótese para este efeito ter ocorrido somente no P3BT pode ser devido ao menor tamanho da cadeia lateral o que diminuiria o grau de solubilidade do polímero neste solvente. Os filmes com diferentes porcentagens de ácido esteárico também foram testados como sensores dos VOCs, por apresentarem respostas similares mudando somente na intensidade, o filme com maior condutividade foi usado para um aprofundamento dos estudos.

Vale ressaltar a reversibilidade parcial do processo, onde o valor da corrente após a passagem dos VOCs não retorna ao seu valor inicial. As medidas I vs. V realizadas logo após a medida, e 24h após a medida mostraram que as correntes não retornam a posição inicial, indicando que o efeito que ocorre após a passagem do analito do VOC selecionado, seja de caráter permanente. Este tipo de resposta é similar a sensores de P3HT(spin-coating) [108] e de outras técnicas relatados na literatura [21].

A adsorção é um processo que ocorre quando um gás se acumula na superfície de um sólido. Desta forma, uma outra possível explicação para o comportamento apresentado pelos gases é a quimisorção (que acontece em virtude de interações químicas específicas e cuja energia de adsorção é alta o suficiente para que ocorra a formação de ligações químicas entre o analito e o polímero [23], pois este é um processo que resulta em baixa reversibilidade, apesar da alta seletividade [109].

Com o intuito de estudar a seletividade dos sensores, os filmes que haviam anteriormente detectado um dos VOCs, também foi testado para detecção dos demais. Estes filmes, então, ficaram na presença de um dos VOCs (THF, diclorometano ou Tolueno) sendo realizado o mesmo procedimento descrito anteriormente, e após esse processo foi passado um segundo VOC, em seguida o terceiro até que um mesmo sensor respondesse a todos os compostos. Este método foi realizado em todas as possíveis sequências de passagem dos VOCs para os três polímeros. Independente da sequência de exposição sobre o fluxo do, a detecção se mostrou possível em todas opções. A Figura 47 mostra para os três filmes LB com 43% de SA, o comportamento ao passar consecutivamente os diferentes vapores. Foi escolhida somente uma sequência de cada filme, pois as demais sequências mostraram alterações praticamente insignificantes.

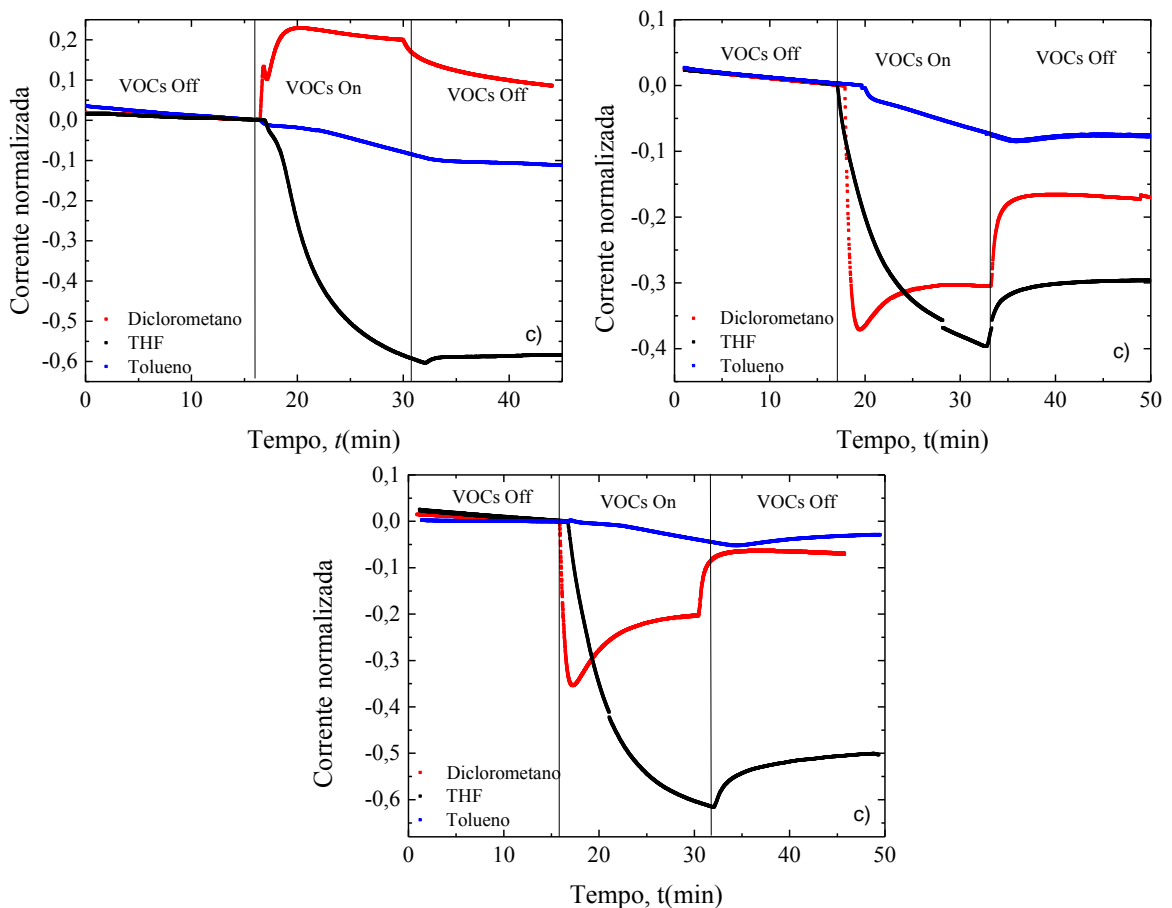


Figura 47 – Correntes normalizadas sob a presença de todos os VOCs num mesmo filme LB (43%) de a) P3BT, b) P3HT e c) P3OT.

Para verificar se o filme possui a capacidade de saturação aos VOCs, os sensores foram mantidos alternadamente na presença do fluxo de nitrogênio, e fluxo de VOCs. Na Figura 48

são apresentados os gráficos do P3BT sob o fluxo dos vapores do THF, tolueno e diclorometano.

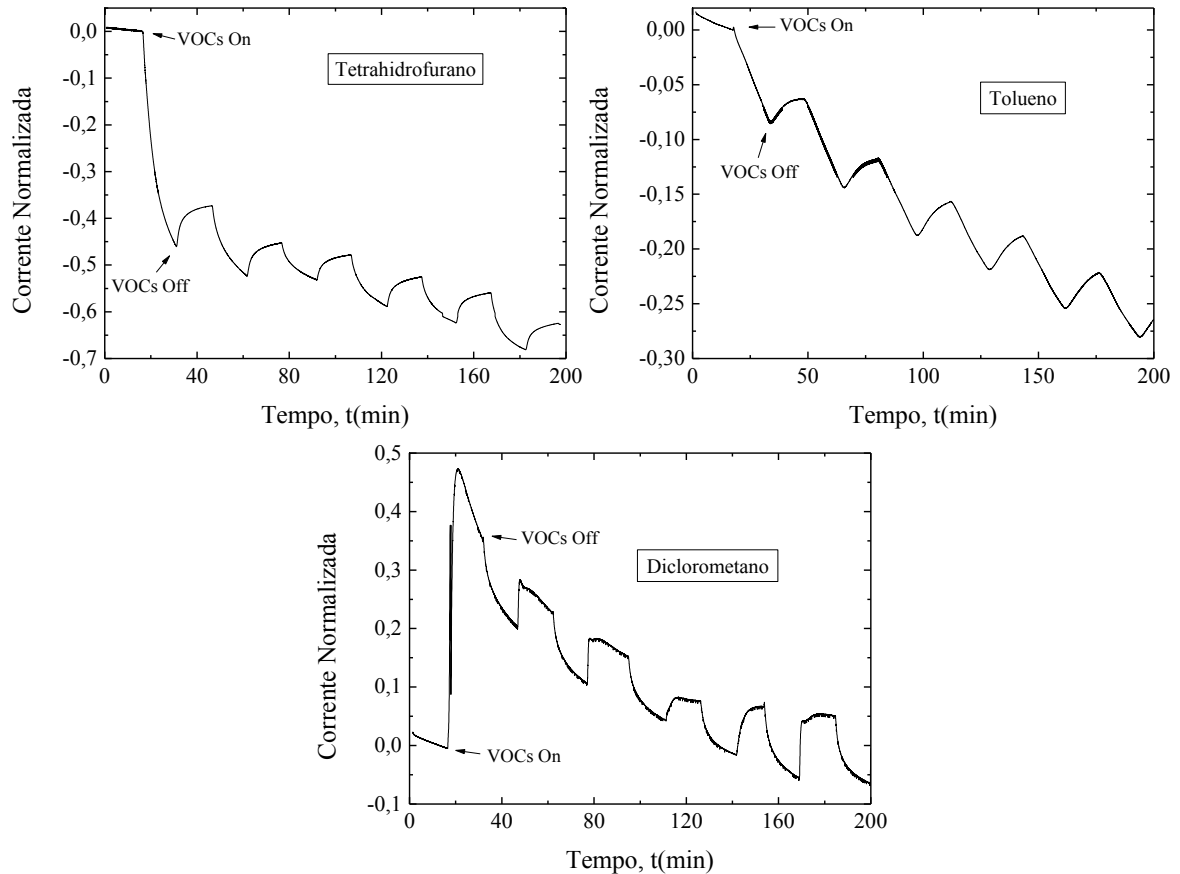


Figura 48 – Correntes normalizadas para o P3BT/43SA de saturação dos filmes LB na presença dos VOCs.

Para THF, os filmes de P3BT revelaram uma queda brusca nos primeiros 15 min sob o fluxo do vapor, e retornaram minimamente sob o fluxo de nitrogênio, e com a passagem do THF novamente a intensidade do decréscimo na corrente diminuiu bastante, porém continua detectando a presença dos VOCs. O tolueno decresce aproximadamente a mesma intensidade de corrente elétrica do sensor na presença do vapor, e de regresso da corrente quando na presença do nitrogênio. O diclorometano demonstrou aumento da corrente, e antes de mudar para o fluxo de nitrogênio, a corrente começa a decrescer sem regressar ao valor inicial, sob o fluxo de gás novamente, a corrente volta a aumentar, no entanto numa menor intensidade, e mantém esse comportamento em cada alternância dos VOCs e nitrogênio.

Os comportamentos do THF e tolueno para o P3HT e P3OT, mostraram um comportamento similar ao apresentado para o P3BT (Figura 48), resultados não apresentados. Por outro lado, o diclorometano ocasiona uma resposta distinta. Portanto, para comparar as

diferenças entre os polímeros, na Figura 49, podem ser observados os gráficos para o diclorometano dos polímeros P3HT e P3OT.

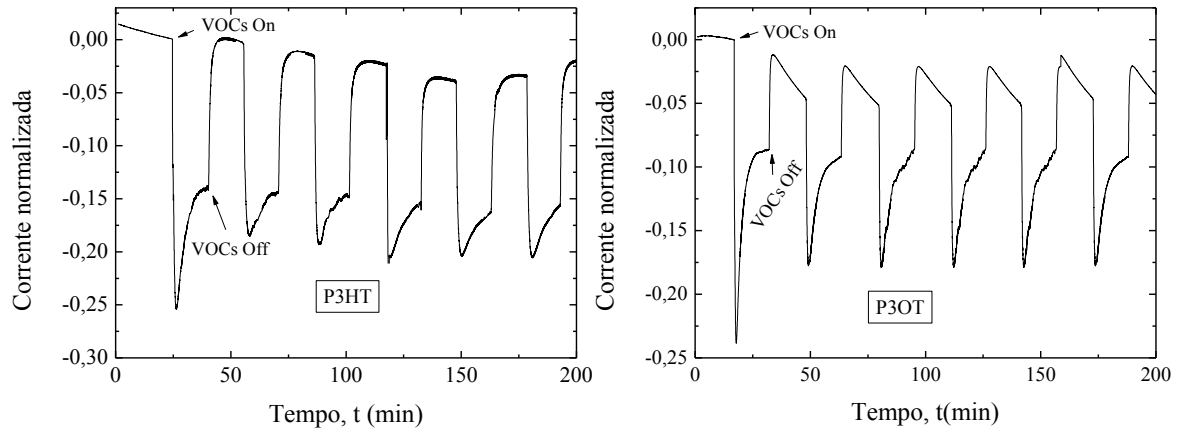


Figura 49 - Correntes normalizadas de saturação sob o fluxo de Diclorometano, dos filmes P3HT(P3OT)/43SA.

Para estes filmes, o diclorometano revelou comportamento distinto do P3BT. Onde sob o fluxo do vapor de diclorometano, o valor da corrente apresenta um decréscimo e apresenta certo grau de reversibilidade. Processo que se repete, conforme ocorre a alternância da passagem do VOC e do nitrogênio.

5 CONCLUSÃO

A metodologia para obtenção dos filmes que se dá pela mistura dos derivados alquilados do politiofeno com ácido esteárico mostrou-se uma técnica bastante satisfatória para a obtenção de filmes finos poliméricos a partir da técnica LB, e de alta reprodutibilidade.

As propriedades de absorção revelaram ser altamente relacionadas com o tamanho da cadeia lateral ligada ao anel tiofênico. Para a anisotropia a luz polarizada paralelamente à direção do dipping revelou maior valor de absorção para os filmes LB com 43% de SA, mostrando a orientação preferencial da cadeia na direção da deposição. E não houve uma ordem regular da anisotropia relacionado ao número de camadas.

Os valores da condutividade elétrica dos filmes fabricados revelaram um ponto ótimo relacionando propriedades de condução e deposição destes por Langmuir-Blodgett. Esse efeito, provavelmente, se dá devido a relação P3AT/SA. Sendo que com a maior porcentagem de ácido esteárico, o caráter isolante do mesmo predomina sobre o caráter semicondutor do P3AT. Por outro lado, a menor porcentagem de SA compromete a qualidade do filmes devido ao caráter rígido da monocamada de filmes Langmuir de P3ATs puros. Com a observação, de que a mudança na organização do filme LB com as diferentes porcentagens de SA, também pode ser um dos fatores que contribuem para este resultado.

Os filmes finos LB dos polímeros P3HT e P3OT resultaram em filmes com condutividades da ordem de 10^{-6} S/m, enquanto que para o P3BT a condutividade ficou em torno de 10^{-8} S/m. Foi possível utilizar esses filmes como sensores elétricos dos VOCs, o que revela a possibilidade de sua fabricação para detecção dos VOCs. Os sensores responderam de maneira bastante característica para cada VOC, e com exceção do diclorometano para o P3BT, essas respostas foram bastante similares. Como sensores, estes filmes possuem seletividade e têm capacidade de detecção dos VOCs, mesmo após tendo ficado sob o fluxo dos vapores anteriormente.

Este trabalho contribuiu para o estudo e obtenção dos filmes de politiofenos alquilados regiorregulares preparados pela técnica LB, pois permitiu uma discussão a respeito da adição de ácidos graxos de cadeia longa, otimizando a resposta elétrica destes filmes. E demonstrou que, todos os derivados podem ser utilizados como base para sensores elétricos de VOCs. Como sugestão de trabalho futuro, seria a investigação quantitativa desses filmes como sensores, para implementação e obtenção de resultados mais específicos dos sensores elétricos. Além da utilização destes filmes como camada ativa de dispositivos orgânicos (células solares, transistores, etc.).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FORREST, S. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. **Nature**, v. 428, p. 911–918, 2004.
- [2] MALLIARAS, G. e FRIEND, R. An Organic Electronics Primer. **Physics Today**, v. 58, n. 5, p. 53, doi:10.1063/1.1995748, 2005.
- [3] BURROUGHES, JH; BRADLEY, DDC; BROWN, A. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, p. 539–541, 1990.
- [4] SOYLEMEZ, S. et al. Development of a novel biosensor based on a conducting polymer. **Talanta**, v. 118, p. 84–9, doi:10.1016/j.talanta.2013.10.007, 2014.
- [5] NAMBIAR, S. e YEOW, J. T. W. Conductive polymer-based sensors for biomedical applications. **Biosensors & bioelectronics**, v. 26, n. 5, p. 1825–32, doi:10.1016/j.bios.2010.09.046, 2011.
- [6] HSU, YU-CHEN; TSENG, LIN-CHIEH; LEE, R.-H. Graphene oxide sheet-polyaniline nanohybrids for enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 4, p. 321–332, doi:10.1002/polb.23416, 2014.
- [7] BIJLEVELD, J. C. et al. Small band gap copolymers based on furan and diketopyrrolopyrrole for field-effect transistors and photovoltaic cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 5, p. 1600, doi:10.1039/c0jm03137b, 2011.
- [8] LIN, P. e YAN, F. Organic thin-film transistors for chemical and biological sensing. **Advanced materials**, v. 24, n. 1, p. 34–51, doi:10.1002/adma.201103334, 2012.
- [9] GENTILE, F. et al. Microtexturing of the Conductive PEDOT:PSS Polymer for Superhydrophobic Organic Electrochemical Transistors. **BioMed Research International**, v. 2014, p. 1–10, doi:10.1155/2014/302694, 2014.
- [10] TALLMAN, D. e SPINKS, G. Electroactive conducting polymers for corrosion control. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, p. 73–84, doi:10.1007/s100080100212, 2002.
- [11] MCCULLOUGH, R. D. et al. Regioregular Polythiophene Nanowires and Sensors. **Proc. of SPIE**, v. 5940, p. 594005/1–7, doi:10.1117/12.619609, 2005.
- [12] REITZEL, NIELS; GREVE, DR; KJAER, K. of conjugated polymers at the air/water interface. Structure and properties of Langmuir and Langmuir-Blodgett films of amphiphilic regioregular polythiophenes. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 347, n. 6293, p. 5788–5800, 2000.
- [13] MATTOSO, LUIZ H. C.; FERREIRA, MARYSILVIA; JUNIOR, O. O. Filmes Langmuir-Blodgett de Polímeros Condutores. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, p. 23–34, 1994.

- [14] BROWN, V. M. e CRUMP, D. R. An investigation into the performance of a multi-sorbent sampling tube for the measurement of VVOC and VOC emissions from products used indoors. **Analytical Methods**, v. 5, n. 11, p. 2746, doi:10.1039/c3ay40224j, 2013.
- [15] GONÇALVES, V. C. e BALOGH, D. T. Optical VOCs detection using poly(3-alkylthiophenes) with different side-chain lengths. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 142, n. 1, p. 55–60, doi:10.1016/j.snb.2009.08.009, 2009.
- [16] STRIKE, D. J.; MEIJERINK, M. G. H. e KOUDELKA-HEP, M. Electronic noses - A mini-review. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 364, n. 6, p. 499–505, doi:10.1007/s002160051375, 1999.
- [17] BAI, H. e SHI, G. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. **Sensors**, v. 7, n. 3, p. 267–307, doi:10.3390/s7030267, 2007.
- [18] FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, v. 11, p. 13–18, 2000.
- [19] SKOTHEIM, T. e REYNOLDS, J. **Handbook of conducting polymers**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [20] PRON, A.; RANNOU, P. e SYNTHE, Â. Processible conjugated polymers : from organic semiconductors to organic metals and superconductors. v. 27, p. 135–190, 2002.
- [21] LI, B. et al. Inkjet printed chemical sensor array based on polythiophene conductive polymers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 123, n. 2, p. 651–660, doi:10.1016/j.snb.2006.09.064, 2007.
- [22] AMEER, Q. e ADELOJU, S. B. Polypyrrole-based electronic noses for environmental and industrial analysis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 106, n. 2, p. 541–552, doi:10.1016/j.snb.2004.07.033, 2005.
- [23] GONÇALVES, V. C. **Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores**. 2010. 160f. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.
- [24] SHIRAKAWA, H. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 1977.
- [25] BLYTHE, T. e BLOOR, D. **Electrical Properties of Polymers**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2005. p. 480
- [26] NICOLINI, C.; NARIZZANO, R. e BAVASTRELLO, V. New materials by organic nanotechnology and their applications. **Recent Research Developments in Materials Science**, v. 661, n. 2, p. 1–24, 2005.
- [27] **Basic bonding concepts in organic chemistry**. Disponível em: <<http://www.introorganicchemistry.com/basic.html>>. Acesso em: 9 set. 2013.

- [28] CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2007. p. 832
- [29] LONGUET-HIGGINS, H. C. e SALEM, L. The Alternation of Bond Lengths in Long Conjugated Chain Molecules. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 251, n. 1265, p. 172–185, doi:10.1098/rspa.1959.0100, 1959.
- [30] FARIA, Gregório Couto. **Estudo da estrutura e dinâmica molecular em filmes de polifluorenos e correlações com a fotoluminescência**. 2008. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- [31] BIANCHI, Rodrigo Fernando. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- [32] SU, W.; SCHRIEFFER, J. e HEEGER, A. Solitons in polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 42, n. 25, p. 1698–1701, 1979.
- [33] HEEGER, A. et al. Solitons in conducting polymers. **Reviews of Modern Physics**, v. 60, n. 3, p. 781–850, 1988.
- [34] MA, J.; LI, S. e JIANG, Y. A time-dependent DFT study on band gaps and effective conjugation lengths of polyacetylene, polyphenylene, polypentafulvene, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran. **Macromolecules**, v. 35, p. 1109–1115, 2002.
- [35] BRAZOVSKII, S. e KIROVA, N. Excitons, polarons, and bipolarons in conducting polymers. **JETP letters**, v. 33, n. 1, p. 6–10, 1981.
- [36] FALEIROS, Marcelo Meira. **Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímeros conjugados**. 2007. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- [37] BOUDREAUX, D. et al. Solitons and polarons in polyacetylene: Self-consistent-field calculations of the effect of neutral and charged defects on molecular geometry. **Physical Review B**, v. 28, n. 12, p. 6927–6936, 1983.
- [38] KUHN, C. Solitons, polarons, and excitons in polyacetylene: Step-potential model for electron-phonon coupling in π -electron systems. **Physical Review B**, v. 40, n. 11, p. 7776–7787, 1989.
- [39] BREDAS, J. e STREET, G. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 1305, n. 4, p. 309–315, 1985.
- [40] SCIENCE, P.; EDITION, P. C. e WILEY, J. Synthesis and Properties of Poly(2,5-Thienylene). v. 18, p. 2869–2873, 1980.
- [41] LI, C. e SHI, G. Polythiophene-based optical sensors for small molecules. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 11, p. 4503–10, doi:10.1021/am400009d, 2013.

- [42] LEE, M.; CHEN, Z. e PIETRO, R. Electrooptical Spectroscopy of Uniaxially Aligned Polythiophene Films in Field-Effect Transistors. **Chemistry of Materials**, v. 25, p. 2075–2082, 2013.
- [43] SIRRINGHAUS, H. Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. **Advanced Materials**, v. 17, n. 20, p. 2411–2425, doi:10.1002/adma.200501152, 2005.
- [44] WU, P.-T. et al. Regioregular Poly(3-pentylthiophene): Synthesis, Self-Assembly of Nanowires, High-Mobility Field-Effect Transistors, and Efficient Photovoltaic Cells. **Macromolecules**, v. 42, n. 22, p. 8817–8826, doi:10.1021/ma901829d, 2009.
- [45] AYDIN, A. e KAYA, İ. Synthesis and characterization of yellow and green light emitting novel polymers containing carbazole and electroactive moieties. **Electrochimica Acta**, v. 65, p. 104–114, doi:10.1016/j.electacta.2012.01.028, 2012.
- [46] PEI, J. et al. Thiophene-Based Conjugated Polymers for Light-Emitting Diodes: Effect of Aryl Groups on Photoluminescence Efficiency and Redox Behavior. **Macromolecules**, v. 34, n. 21, p. 7241–7248, doi:10.1021/ma0107051, 2001.
- [47] CUTLER, C. a. et al. Alkoxysulfonate-Functionalized PEDOT Polyelectrolyte Multilayer Films: Electrochromic and Hole Transport Materials. **Macromolecules**, v. 38, n. 8, p. 3068–3074, doi:10.1021/ma047396+, 2005.
- [48] YANG, X. et al. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. **Nano letters**, v. 5, n. 4, p. 579–83, doi:10.1021/nl048120i, 2005.
- [49] SUN, Y. et al. Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency. **Nature materials**, v. 11, n. 1, p. 44–8, doi:10.1038/nmat3160, 2012.
- [50] YIP, H.-L. e JEN, A. K.-Y. Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 3, p. 5994, doi:10.1039/c2ee02806a, 2012.
- [51] ANDERSSON, M. R. et al. Substituted polythiophenes designed for optoelectronic devices and conductors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, p. 1933–1940, 1999.
- [52] JEN, K.-Y.; MILLER, G. G. e ELSENBAUMER, R. L. Highly conducting, soluble, and environmentally-stable poly(3-alkylthiophenes). **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 5, n. 17, p. 1346, doi:10.1039/c39860001346, 1986.
- [53] ELSENBAUMER, R.; JEN, K. e OBOODI, R. Processible and environmentally stable conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 15, p. 169–174, 1986.
- [54] BJØRNHOLM, T.; HASSENKAM, T. e REITZEL, N. Supramolecular organization of highly conducting organic thin films by the Langmuir-Blodgett technique. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, p. 1975–1990, 1999.

- [55] OCHIAI, K.; RIKUKAWA, M. e SANUI, K. Novel highly ordered Langmuir–Blodgett films of regioregular poly(3-substituted thiophene). **Chemical Communications**, n. 10, p. 867–868, doi:10.1039/a901617a, 1999.
- [56] ROBITAILLE, L. e LECLERC, M. Synthesis, Characterization, and Langmuir-Blodgett Films of Fluorinated Polythiophenes. **Macromolecules**, v. 27, n. 7, p. 1847–1851, doi:10.1021/ma00085a028, 1994.
- [57] NIU, J. Z. et al. Poly (3-dodecylthiophene) Langmuir–Blodgett films: Preparation and characterization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 330, n. 1, p. 62–66, doi:10.1016/j.colsurfa.2008.07.041, 2008.
- [58] CONSTANTINO, C. J. **Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Ligninas**. 85f. 1995. Dissertação (Mestrado em Ciências - Física aplicada). Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.
- [59] PAVINATTO, Felipe José. **Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) de azopolímeros com controle do tamanho da cadeia e posição dos cromóforos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [60] ROBERTS, G. **Langmuir-Blodgett Films**. New York: Plenum Press, 1990. p. 425
- [61] RIKUKAWA, M. et al. Electrical properties of conductive Langmuir-Blodgett films comprised of head-to-tail poly (3-hexylthiophene). **Thin Solid Films**, v. 284-285, p. 636–639, doi:10.1016/S0040-6090(95)08409-6, 1996.
- [62] RIKUKAWA, M.; NAKAGAWA, M. e TABUCHI, Y. Self-organization and electrical properties of Head-to-Tail in Langmuir-Blodgett films poly(3-hexylthiophene). **Synthetic Metals**, v. 84, p. 233–234, 1997.
- [63] ÇAYCI, D. et al. The influence of the surface morphologies of Langmuir Blodgett (LB) thin films of porphyrins on their gas sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 158, n. 1, p. 62–68, doi:10.1016/j.snb.2011.05.033, 2011.
- [64] FRADEN, J. **Handbook of modern sensors**. 3. ed. San Diego: Springer, 2003. p. 589
- [65] MCMURRY, J. **Fundamentals of organic chemistry**. 5. ed. [S.l.]: Thomson-Brooks/Cole, 2003. p. 616
- [66] PERSAUD, K. Polymers for chemical sensing. **Materials Today**, n. April, p. 38–44, 2005.
- [67] ADHIKARI, B. e MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 7, p. 699–766, doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002, 2004.
- [68] NUNES, B. M. **Fabricação e caracterização elétrica de dispositivos poliméricos: aplicação em sensores**. 36f. 2009. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual paulista “Júlio Mesquita Filho”, Rio Claro, 2009.

- [69] **Ficha de Informação de Produto Químico.** Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=DICLOROMETANO>. Acesso em: 11 jan. 2014.
- [70] CETESB. **Ficha de Informação de Produto Químico.** Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=TETRAHIDROFURANO>. Acesso em: 11 jan. 2014.
- [71] CETESB. **Ficha de Informação de Produto Químico.** Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=TOLUENO>. Acesso em: 11 fev. 2014.
- [72] AMES, R.; BROWN, J. e WANG, Y. **Public Health Goals for Chemicals in Drinking Water.** Los Angeles: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.oehha.ca.gov/water/phg/pdf/dcm.pdf>>, 2000.
- [73] **Tetrahydrofuran: Health Information Summary.** Disponível em: <<http://des.nh.gov/organization/commissioner/pip/factsheets/ard/documents/ard-ehp-23.pdf>>. Acesso em: 11 fev. 2014.
- [74] **Canadian Centre for Occupational Health and Safety.** Disponível em: <http://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/chem_profiles/toluene.html>. Acesso em: 11 jan. 2014.
- [75] LI, B. et al. Volatile organic compound detection using nanostructured copolymers. **Nano Letters**, v. 6, n. 8, p. 2006, 2006.
- [76] SINGHAL, R. et al. Immobilization of glucose oxidase onto Langmuir–Blodgett films of poly-3-hexylthiophene. **Current Applied Physics**, v. 3, n. 2-3, p. 275–279, doi:10.1016/S1567-1739(02)00215-8, 2003.
- [77] MENEZES, T. A. V. **Manual Resumido de Langmuir-Blodgett e Operação da Cuba.** [S.l: s.n.], 2011.
- [78] GARDNER, J. W. Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition Part 1. Principal component and cluster analysis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 4, n. 1-2, p. 109–115, doi:10.1016/0925-4005(91)80185-M, 1991.
- [79] ARSHAK, K. et al. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. **Sensor Review**, v. 24, n. 2, p. 181–198, doi:10.1108/02602280410525977, 2004.
- [80] NAGANO, S.; KODAMA, S. e SEKI, T. Ideal spread monolayer and multilayer formation of fully hydrophobic polythiophenes via liquid crystal hybridization on water. **Langmuir**, v. 24, n. 18, p. 10498–504, doi:10.1021/la801899f, 2008.
- [81] PAWLICKA, A. et al. Effect of polymer molecular weight on Langmuir monolayers and the deposition of Langmuir-Blodgett films of poly (3-butylthiophene) and stearic acid. **Thin solid films**, v. 244, p. 723–727, 1994.

[82] WATANABE, I.; HONG, K. e RUBNER, M. Fabrication of novel electrically conductive Langmuir-Blodgett thin films of the poly (3-alkylthiophenes). **Thin Solid Films**, v. 179, p. 199–206, 1989.

[83] CHYLA, A.; KUCHARSKI, S. e JANIK, R. -component Langmuir and Langmuir-Blodgett films containing monomeric and polymeric alkylheteroaromates: surface plasmon resonance and electrical conductivity. **Thin solid films**, v. 285, n. 95, p. 0–3, 1996.

[84] XU, Y. U. et al. Preparation and Electrical Conductivity of Langmuir – Blodgett Films of Poly (3-alkylthiophene) s. **Journal of applied polymer science**, v. 69, n. January 1997, p. 1–6, 1998.

[85] OCHIAI, K. et al. Fabrication of chiral poly(thiophene) Langmuir–Blodgett films. **Thin Solid Films**, v. 327-329, p. 454–457, doi:10.1016/S0040-6090(98)00685-3, 1998.

[86] LOGSDON, P.; PFLEGER, J. e PRASAD, P. Conductive and optically non-linear polymeric Langmuir-Blodgett films of poly (3-dodecylthiophene). **Synthetic metals**, v. 26, p. 369–381, 1988.

[87] MEYER, E. et al. Friction force microscopy of mixed Langmuir-Blodgett films. **Thin Solid Films**, v. 220, p. 132–137, 1992.

[88] SOLLETTI, J. M. Characterization of mixed miscible and nonmiscible phospholipid Langmuir–Blodgett films by atomic force microscopy. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 14, n. 2, p. 1492, doi:10.1116/1.589125, 1996.

[89] PAVIA, D. et al. **Introduction to spectroscopy**. 4. ed. Belmont: Brook/scole, 2009. p. 656

[90] DICKER, G. et al. Photoconductivity enhancement of poly(3-hexylthiophene) by increasing inter- and intra-chain order. **Synthetic Metals**, v. 137, n. 1-3, p. 863–864, doi:10.1016/S0379-6779(02)01092-5, 2003.

[91] CHEN, T.; WU, X. e RIEKE, R. Regiocontrolled synthesis of poly (3-alkylthiophenes) mediated by Rieke zinc: their characterization and solid-state properties. **Journal of the American Chemical Society**, n. 117, p. 233–244, 1995.

[92] MOTAUNG, D. E. et al. Structural and photo-physical properties of spin-coated poly(3-hexylthiophene) thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 116, n. 1, p. 279–283, doi:10.1016/j.matchemphys.2009.03.028, 2009.

[93] BROWN, P. et al. Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene). **Physical Review B**, v. 67, n. 6, p. 064203, doi:10.1103/PhysRevB.67.064203, 2003.

[94] MCCULLOUGH, R. e LOWE, R. Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly (3-alkylthiophenes). **The Journal of Organic Chemistry**, v. 58, p. 904–912, 1993.

- [95] JIN, S. et al. Anisotropic polythiophene films with high conductivity and good mechanical properties via a new electrochemical synthesis. **Advanced Materials**, v. 210008, n. 20, p. 1492–1496, 2002.
- [96] OLIVATI, C. a.; GONÇALVES, V. C. e BALOGH, D. T. Optically anisotropic and photoconducting Langmuir–Blodgett films of neat poly(3-hexylthiophene). **Thin Solid Films**, v. 520, n. 6, p. 2208–2210, doi:10.1016/j.tsf.2011.10.032, 2012.
- [97] OLIVATI, C. a. et al. Anisotropy in the optical properties of oriented Langmuir–Blodgett films of OC10C6-PPV. **Chemical Physics Letters**, v. 381, n. 3-4, p. 404–409, doi:10.1016/j.cplett.2003.10.010, 2003.
- [98] SZE, S. M. e NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. p. 832
- [99] OLTHUIS, W.; STREEKSTRA, W. e BERGVELD, P. Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 24-25, p. 252–256, 1995.
- [100] BERTRAND, Y. e HOANG, L. Vegetable oils as substitute for mineral insulating oils in medium-voltage equipments. **Session CIGRE**, p. 1–6, 2004.
- [101] SPOHNER, M. A Study of the properties of electrical insulation oils and of the components of natural oils. **Acta Polytechnica**, v. 52, n. 5, p. 100–105, 2012.
- [102] PETTY, M. C. **Langmuir-Blodgett Films: an introduction**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. p. 256
- [103] FERREIRA, M. et al. Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Poly[2-methoxy-5-(n-hexyloxy)-p-phenylenevinylene]. **Langmuir**, v. 19, n. 21, p. 8835–8842, 2003.
- [104] OLIVATI, Clarissa de Almeida. **Estudo das propriedades elétricas e ópticas de dispositivos eletroluminescentes poliméricos**. 2004. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- [105] KUMAR, J. et al. Dc Electrical Conduction and Morphology of Poly(3-Octylthiophene) Films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 1, p. 196–202, doi:10.1088/0022-3727/39/1/029, 2006.
- [106] JACZEWSKA, J. et al. Swelling of poly(3-alkylthiophene) films exposed to solvent vapors and humidity: Evaluation of solubility parameters. **Synthetic Metals**, v. 157, n. 18-20, p. 726–732, doi:10.1016/j.synthmet.2007.07.015, 2007.
- [107] NGUYEN, T.-Q. e SCHWARTZ, B. J. Ionomeric control of interchain interactions, morphology, and the electronic properties of conjugated polymer solutions and films. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 18, p. 8198, doi:10.1063/1.1468215, 2002.
- [108] GONÇALVES, V. C. et al. Detection of volatile organic compounds using a polythiophene derivative. **Physica Status Solidi (a)**, v. 207, n. 7, p. 1756–1759, doi:10.1002/pssa.200983723, 2010.

[109] JAMES, D. et al. Chemical Sensors for Electronic Nose Systems. **Microchimica Acta**, v. 149, n. 1-2, p. 1–17, doi:10.1007/s00604-004-0291-6, 2004.