



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA



INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Fabricação e caracterização de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de derivados do Politiofeno

Candidato: Bruno Moser Nunes

Orientadora: Prof. ^a Dra. Clarissa de Almeida Olivati

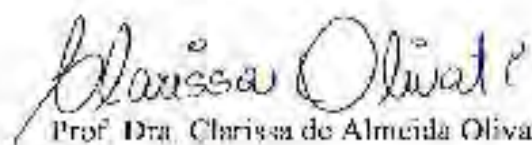
Bruno Moser Nunes

**Fabricação e caracterização de filmes Langmuir e
Langmuir-Blodgett de derivados do Politioleno**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física do Instituto de
Ciência e Ciências Exatas da Unesp de
Rio Claro como requisito à obtenção do
título de Mestre em Física Aplicada

Orientadora: Prof.ª Dra. Clarissa de Almeida Olivati

Comissão Avaliadora



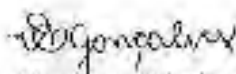
Prof.ª Dra. Clarissa de Almeida Olivati

UNESP – Presidente Prudente



Prof. Dr. Dante Luis Chinglis

UNESP – Rio Claro



Dra. Vanessa Cristina Gonçalves

UNESP – ARARAQUARA

Rio Claro, 06 de março de 2012

547.87 Nunes, Bruno Moser
N972f Fabricação e caracterização de filmes Langmuir e
Langmuir-Blodgett de derivados do Politiofeno / Bruno
Moser Nunes. - Rio Claro : [s.n.], 2012
89 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Clarissa de Almeida Olivati

1. Polímeros. 2. Caracterização. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

Dedico este trabalho à minha mãe, que, praticamente, abdicou de sua vida em função da minha e tem sido o maior incentivador nesta minha jornada de aprendizado. Dedico também à Ana Paula que durante quase toda minha graduação e o mestrado foi uma amiga e uma companheira que esteve sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a toda minha família, por todo o apoio nesses 2 anos.

Agradeço à minha orientadora, Prof^a. Dra. Clarissa de Almeida Olivati, que me apoiou e me auxiliou nesse mestrado.

Aos meus amigos da Física de Rio Claro, em especial: Adriano Otuka Caio Bruno, Carlos Awano, Igor Fier, Luis Felipe, Renato Juliano e Tiago Botari.

Ao Pessoal da rep.: Renato, Rafael, Leandro e Carlos.

Gostaria de agradecer ao Laboratório de Polímeros do IFSC e todos os técnicos.

Gostaria de agradecer ao LNLS(LMF 11325),p por me auxiliar na fabricação dos eletrodos, á FAPESP e o INEO pelo apoio financeiro

“ Não são os mais fortes das espécies que sobrevivem, nem os mais inteligentes, mas aqueles que mais se adaptam às mudanças”

Charles R. Darwin

Resumo

Os politiofenos apresentam algumas vantagens em relação aos demais polímeros conjugados como, por exemplo, a facilidade de síntese química e a relativa facilidade de funcionalização de suas cadeias laterais. A maioria dos derivados do politiofeno são insolúveis em água, o que torna possível o processamento desses na forma de filmes ultrafinos pelas técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) ou de Langmuir-Schaefer, gerando filmes nanoestruturados e com espessura controlada. Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo preparar e investigar a utilização de derivados do politiofeno no preparo de filmes ultrafinos pelo método de Langmuir-Blodgett. A idéia principal foi obter informações em nível molecular dos filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de derivados do politiofeno, uma vez que as estruturas e possíveis arranjos ainda não são bem conhecidos. Neste trabalho, portanto, foi estudada a influência da regioregulariedade (*head-to-tail*, % HT) para quatro diferentes derivados do politiofeno, que são: o poli(3-butiltiofeno) (50 e 85% de HT), o poli(3-hexiltiofeno) (67 e 99 % de HT), o poli(3-octiltiofeno) (50, 75 e 99 % de HT) e o poli(3-dodeciltiofeno) (50 e 67 % de HT). Os polímeros foram solubilizados em dois tipos de solventes orgânicos, que são o clorofórmio e o tetrahidrofurano . Estes materiais formaram filmes de Langmuir estáveis sobre a interface ar/água e foram transferidos para substratos sólidos através da técnica LB. Os filmes Langmuir foram caracterizados através de isothermas (Pressão vs. Área) e medidas de Microscopia Angulo de Brewster. Os filmes LB, que foram transferidos para substratos de vidro e eletrodos interdigitados, foram caracterizados por medidas de absorção UV-vis, anisotropia óptica, Microscopia de Força Atômica e medidas elétricas em corrente contínua.

Abstract

The polythiophenes have some advantages compared to other conjugates polymers, for example, easy syntheses and the relative easy of chemical functionalization of their side chain. Many polythiophene derivatives are insoluble in water that makes it possible to process these polymers in form of films by techniques of Langmuir-Blodgett (LB) or Langmuir-Schaefer, and generating nanostructures films with controlled thickness. So, this work have purpose to prepare and to investigate the use of polythiophene derivatives in the preparation of ultrathin films by LB method. The main idea is to obtain information on the molecular level of Langmuir and LB films of polythiophene derivatives, since the possible arrangements and structures are not yet well known. In this work, we have studied the influence of regioregularity (head-to-tail, HT%) for four different polythiophene derivatives, which are: poly(3-butylthiophene) (50% and 85% for HT), poly(3-hexylthiophene) (67% and 99% for HT), poly(3-octylthiophene) (50%, 75% and 99% for HT) and poly(3-dodecylthiophene) (50% and 67% for HT). All polymers were solubilized on two types of organic solvents, which are chloroform and tetrahydrofuran. Stable monolayers of these materials were formed at the air/water interface and were transferred to solid substrates by LB technique. The Langmuir films were characterized by pressure-area isotherms and BAM (Brewster Angle Microscopy). LB films were characterized by UV-vis absorption measurements, optical anisotropy, Atomic Force Microscopy and direct current electrical measurements.

Lista De Figuras

Figura 1. 1: Ilustração das estruturas químicas de alguns polímeros condutores intrínsecos. -----	11
Figura 1.2: Ilustração dos orbitais HOMO e LUMO .-----	13
Figura 1.3: Ilustração do <i>trans</i> -poliacetileno em seu estado neutro. -----	14
Figura 1.4: (a) Estrutura química do <i>trans</i> -poliacetileno com defeito estrutural (sóliton); (b) nível de energia do sóliton em um estado polimérico degenerado .-----	14
Figura 1.5: (a) Esquema representativo da Cuba de Langmuir, (b) Ilustração da Cuba de Langmuir em três dimensões e (c) foto da Cuba de Langmuir da KSV.-----	18
Figura 1.6: Ilustração de uma molécula anfifílica.-----	18
Figura 1.7: Ilustração das dimensões do sensor Wilhelmy.-----	20
Figura 1.8: Fases da compressão do filme de Langmuir (a) fase gasosa; (b) fase líquida; (c) fase condensada; (d) Isoterma ideal de pressão de superfície com suas respectivas fases.-----	21
Figura 1.9: Representação ilustrativa das deposições (a) Langmuir-Blodgett e (b) Langmuir-Schaefer.-----	23
Figura 1.10: Ilustração dos tipos de deposição (a) tipo X, (b) tipo Y e (c) tipo Z.-----	23
Figura 1.11: Isotermas de pressão do P3HT (regioregular) para diferentes proporções molares de ácido esteárico. ⁴⁸ -----	25
Figura 1.12: (a) Isotermas de pressão do P3HT dissolvido em diferentes solventes onde a - clorofórmio, b - xileno e c - dodecanol/clorofórmio; (b) Espectro de Uv-vis dos filmes LS (a - clorofórmio, b – xileno, c - dodecanol/clorofórmio e d- da solução do PH3T em clorofórmio. ⁴⁹ -----	26
Figura 2. 1: Ilustração dos derivados do politiofeno utilizados neste trabalho.-----	28
Figura 2.2: Ligação cabeça-cauda (<i>HT</i>) entre os meros de um derivado do politiofeno.--	29
Figura 2.3: Ligação cabeça-cabeça (<i>HH</i>) entre os meros de um derivado do politiofeno.-----	29
Figura 2.4: Ilustração do ângulo de Brewster na superfície ar/água e ar/filme/água.---	32

Figura 2.5: Espectro das ondas eletromagnéticas.-----	33
Figura 2.6: Esquema representativo da absorção polarizada (a) horizontal e (b) vertical.-----	35
Figura 2.7: Contatos elétricos interdigitados, sendo e (espessura), L (comprimento) e d (largura) para um total número n de pares (sendo o espaçamento entre os eletrodos do mesmo tamanho que a largura d).-----	36
Figura 2.8: Esquema representativo da linha de nitrogênio utilizada para as medidas elétricas.-----	36
Figura 2.9: Sistema utilizado no controle da atmosfera para a realização das medidas elétricas.-----	37
Figura 2.10: Esquema representativo (I vs. t) para cálculo dos parâmetros x_s e y_s . ⁵⁸ -----	39
Figura 2.11: Ilustração do degrau feito nos filmes para medir a espessura.-----	39
Figura 2.12: Esquema representativo do funcionamento de um microscópio de força atômica .-----	40
Figura 3.1: Isotermas de pressão de por área dos P3ATs (a)50-P3BT-CHCl ₃ , (b) 50-P3BT-THF, (c) 67-P3HT-CHCl ₃ , (d) 67-P3HT-THF, (e) 50-P3OT-CHCl ₃ , (f) 50-P3OT-THF, (g) 50-P3DT-CHCl ₃ e (h) 50-P3DT-THF.-----	44
Figura 3.2: Ilustração gráfica da área por molécula dos politiofenos solubilizados em clorofórmio. As linhas no gráfico somente servem como um guia para os olhos.-----	45
Figura 3.3: Ilustração gráfica da área por molécula dos politiofenos solubilizados em THF. As linhas no gráfico somente servem como um guia para os olhos.-----	45
Figura 3.4: Isotermas de pressão de superfície do ri-P3ATs em Clorofórmio, variando a concentração da solução e o volume espalhando. (a)50-P3BT, (b)67-P3HT, (c)50-P3OT e (d)50-P3DT.-----	47
Figura 3.5: Isotermas de pressão dos P3ATs regioirregular e regioirregular (0,20 mg/ mL e 1.500 μ L), solubilizado em Clorofórmio.(a)P3BT, (b)P3HT, (c)P3OT e (d)P3DT.-----	49
Figura 3.6: (a)50-P3BT (b)85-P3BT solubilizados em Clorofórmio.-----	52
Figura 3.7: (a)67-P3HT (b)99-P3HT solubilizados em Clorofórmio.-----	52
Figura 3.8: (a)50-P3OT (b)75-P3OT e (c) 99-P3OT solubilizados em Clorofórmio.-----	53

- Figura 3.9:** Corrente vs. Tensão dos P3ATs (a)50-P3OT-CHCl₃, (b)50-P3OT-THF, c)50-P3DT-CHCl₃e 50-P3DT-THF.-----**57**
- Figura 3.10:** Imagens obtidas por AFM para os filmes LB (a)50-P3BT (CHCl₃); (b) 50-P3BT (THF); (c) 85-P3BT (CHCl₃); (d) 85-P3BT em THF.-----
--**59**
- Figura 3.11:** Imagens obtidas por AFM para os filmes LB (a)67-P3HT (CHCl₃); (b) 67-P3HT (THF); (c) 99-P3HT (CHCl₃); (d) 99-P3HT em THF.-----**60**
- Figura 3.12:** Imagens obtidas por AFM para os filmes LB (a)50-P3OT (CHCl₃); (b) 50-P3OT (THF); (c) 75-P3OT (CHCl₃); (d) 75-P3OT em THF; (e) 99-P3OT (CHCl₃); (f) 9-P3OT em THF.-----**61**
- Figura 3.13:** Imagens obtidas por AFM para os filmes LB (a)50-P3DT (CHCl₃); (b) 50-P3DT (THF); (c) 67-P3DT (CHCl₃); (d) 67-P3DT em THF.-----
62
- Figura 3.14:** Espectros de Absorção UV-Vis normalizados dos filmes LB do rr-P3ATs e ri-P3ATs (clorofórmio/THF).-----**64**
- Figura 3.15:** Gráfico de absorção óptica com luz polarizada, (a)50-P3BT e (b)67-P3BT ambos solubilizado em clorofórmio.-----**66**
- Figura 3. 16:** Gráficos de absorção óptica com luz polarizada, (a) 67-P3HT e (b) 99-P3HT solubilizado em clorofórmio.-----**67**
- Figura 3.17:** Variação da corrente normalizada versus tempo de exposição dos sensores usando como camada ativa o 50-P3OT (Clorofórmio); (a)VOC: THF e (b) VOC: Metanol.-----**70**

Lista De Tabelas

Tabela 1.1: Algumas aplicações dos polímeros conjugados.-----	12
Tabela 2.1: Nomenclatura usada para designar os polímeros e suas respectivas porcentagens de regioregularidade e massas molares.-----	30
Tabela 2.2: Propriedades dos VOCs utilizados nesse trabalho, onde ϵ é a constante dielétrica e μ o momento de dipolo.-----	38
Tabela 3.1: Valor da área por molécula para os P3ATs com volume de 1500 μ L e concentração de 0,2 mg/mL.-----	50
Tabela 3. 2: Medidas de espessura para os filmes LB.-----	55
Tabela 3.3: Valores da condutividade elétrica do 50-P3OT e do 50-P3DT diluídos em Clorofórmio e THF.-----	58
Tabela 3.4: Valores dos comprimentos de onda de máxima absorção para os filmes dos rr-P3ATs e dos ri-P3ATs obtidos a partir de suas soluções em clorofórmio e em THF.--- -----	65
Tabela 3.5: Fórmula do calculo para a Razão de Dichroic e Parâmetro de ordenamento dos planos e seus respectivos valores para o 50-P3BT e 85-P3BT.-----	68
Tabela 3.6: Formula do calculo para a Razão de Dichroic e Parâmetro de ordenamento dos planos e seus respectivos valores para o 67-P3HT e 99-P3HT.-----	68
Tabela 3.7: Modulo da Variação da resposta dos sensores na presença dos VOCs.----- -----	68

Sumário

Resumo.....	1
Abstract.....	2
Lista De Figuras.....	3
Lista De Tabelas.....	6
CAPÍTULO 1 Introdução.....	9
1.1. Polímeros Conjugados e Aplicações.....	10
1.1.1. Condução em Polímeros Conjugados.....	13
1.1.2. Aplicações do Politiofeno e seus Derivados.....	15
1.2. Filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett.....	16
1.2.1. Filmes Langmuir.....	19
1.2.1.1. Pressão de Superfície.....	19
1.2.2. Filmes Langmuir-Blodgett.....	21
1.2.2.1 Tipos de deposição do filme LB.....	22
1.3. Filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de politiofenos.....	24
CAPÍTULO 2 Materiais e Métodos.....	27
2.1. Materiais	28
2.2 Métodos.....	31
2.2.1 Preparo e caracterização dos filmes Langmuir	31
2.2.2. Microscopia no Ângulo de Brewster (BAM).....	31
2.2.3. Preparo e caracterização dos filmes Langmuir-Blodgett (LB).....	32
2.2.3.1. Caracterização óptica: Absorção UltraVioleta-Visível.....	33
2.2.3.2. Caracterização Elétrica	35

2.2.3.2.1. Sensores elétricos – filmes LB.....	36
2.2.3.3. Medidas de Espessura	39
2.2.3.4. Microscópio de Força Atômica.....	40
CAPÍTULO 3 Resultados e Discussões.....	41
3.1. Filmes Langmuir	42
3.1.1. P3ATs regioirregulares.....	42
3.1.2. P3ATs regioregulares <i>versus</i> P3ATs regioirregulares.....	48
3.1.3. Microscopia do Ângulo de Brewste.....	51
3.2. Filmes LB.....	54
3.2.1. Caracterização dos filmes LB.....	55
3.2.1.1. Medidas de Espessura.....	55
3.2.1.2. Medidas Elétricas.....	56
3.2.1.3. Microscopia de Força Atômica.....	58
3.2.1.4. Medidas Ópticas: Absorção UV-Vis.....	63
3.2.1.4.1. Anisotropia óptica.....	66
3.2.1.5. Estudos dos filmes LB dos P3ATs regioirregulares como sensores elétricos de compostos orgânicos voláteis.....	69
CAPÍTULO 4 Conclusão.....	72
CAPÍTULO 5 Referências.....	75
APÊNDICE: Cálculo da Constante de Cella.....	82

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1. Polímeros Conjugados e Aplicações

Os materiais poliméricos representam uma imensa contribuição da ciência para a indústria do século XX e atualmente, com a chegada da eletrônica orgânica, um grande papel para a indústria do século XXI. A palavra polímeros vem do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição) e foi criada por Berzelius em 1832¹ (Teoria da Força Vital) para designar compostos de pesos moleculares elevado. Em 1920, Staudinger apresentou um trabalho em que considerava, embora sem provas, que a borracha natural e outros compostos de estrutura química até o momento desconhecida eram na verdade estruturas de moléculas de cadeias longas e não agregados coloidais de pequenas moléculas, como eram de senso comum na época². Apenas em 1928, foi possível confirmar que polímeros são realmente compostos de elevado peso molecular, e esta descoberta conferiu ao alemão Hermann Staudinger o Prêmio Nobel de Química em 1953.

Segundo Canevarolo, polímeros são definidos como macromoléculas compostas por muitas unidades de repetição denominadas meros, que estão unidas por ligação covalente³.

A partir de 1937 até o final da década de 80, o Prof. Paul Flory⁴ foi um incansável pesquisador nesse campo estudando a cinética de polimerizações, polímeros em solução, viscosidade de soluções poliméricas e métodos de determinação da massa molecular dos polímeros, entre outros. Em 1974, ele recebeu o Prêmio Nobel de Química como reconhecimento por sua contribuição na área de física e química das macromoléculas.

O desenvolvimento de polímeros sintéticos teve início no século XX ainda sob base empírica. A facilidade e o baixo custo de seu processamento fizeram com que estes materiais logo se tornassem parte de nossa vida cotidiana. Na indústria sua aceitação foi imediata, sendo os mesmos utilizados como substitutos de materiais isolantes de maior valor de processamento como, por exemplo, o papel e as cerâmicas. Apesar da descoberta de inúmeros polímeros sintéticos, a utilização dos mesmos se restringia apenas a isolantes. Foi no início de 1960, quando Fred Wudl⁵ sintetizou pela primeira vez sais de tetratiofulvaleno (TTF), um composto orgânico com propriedades de doador

de elétrons, que a comunidade científica começou a pensar na possibilidade da utilização de compostos orgânicos como condutores.

O primeiro polímero condutor foi descoberto acidentalmente em 1976 no laboratório de Hideki Shirakawa no Instituto de Tecnologia de Tóquio⁶. Esse fato ocorreu quando um estudante ao realizar a síntese do poliacetileno obteve um filme prateado parecido com uma folha de papel alumínio ao invés de obter um pó preto. A revisão do método empregado por este estudante demonstrou que este utilizou uma quantidade 1000 vezes maior de catalisador que o necessário.

Assim, em 1977, o Prof. Shirakawa e seus colaboradores (Prof. MacDiarmid e o Prof. Heeger) descobriram que a condutividade do poliacetileno poderia ser sensivelmente aumentada (até 10 ordens de grandeza) após sua dopagem com ácidos ou base de Lewis; que são definidos como receptores e doadores de pares de elétrons, respectivamente⁷. Tal descoberta revolucionou a ciência dos polímeros condutores e conferiu aos três pesquisadores o Premio Nobel de Química no ano de 2000⁸⁻⁹⁻¹⁰. Com a descoberta da condutividade do poliacetileno começou uma intensa pesquisa e, conseqüentemente, a descoberta de outros polímeros condutores como, por exemplo, o polipirrol, o politiofeno, o polifurano, a polianilina e o poli(*p*-fenileno). Esses polímeros são chamados de “polímeros condutores intrínsecos” (PCI) ou “metais sintéticos”, e suas estruturas químicas estão ilustradas na Figura 1. 1.

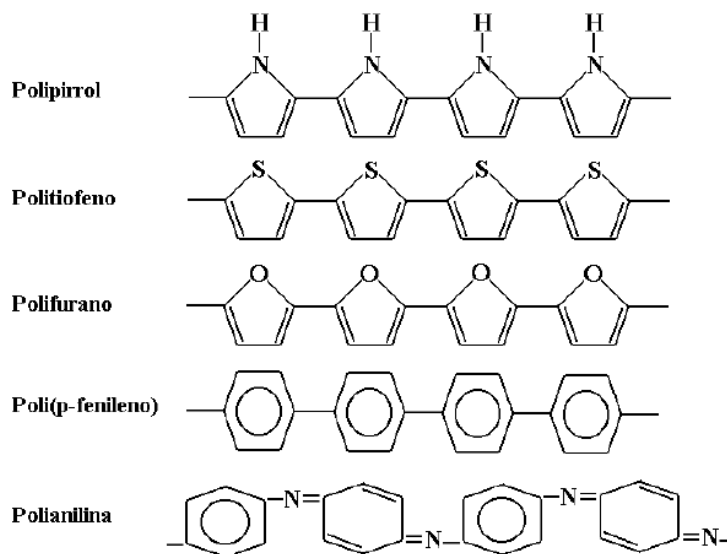


Figura 1. 1: Ilustração das estruturas químicas de alguns polímeros condutores intrínsecos¹¹.

Como pode ser observado na Figura 1. 1, esses polímeros apresentam alternância de ligações simples e duplas (ligações conjugadas) e, por isso, também são conhecidos como polímeros conjugados¹¹. Esses materiais podem apresentar propriedades desde isolantes até condutores. Contudo, se os polímeros conjugados passarem por um processo de dopagem, que consiste em introduzir portadores de carga na cadeia polimérica, os mesmos podem ter suas condutividades aumentadas em várias ordens de grandeza, podendo até ser comparável com a condutividade de alguns metais¹².

A descoberta desses novos materiais possibilitou a utilização de materiais poliméricos em aplicações que antes não eram imagináveis. Na Tabela 1.1 estão listadas algumas aplicações tecnológicas e os respectivos polímeros mais utilizados para essas aplicações.

Tabela 1.1: Algumas aplicações dos polímeros conjugados.

Dispositivos	Polímeros	Aplicações
PLEDs (<i>polymer light emitting diodes</i>)	Poli (<i>p</i> -fenileno vinileno)s	<i>Displays</i> de Luz
Células Solares	Politiofenos	Fontes Alternativas de Energia
Sensores	Polipirrol, Politiofenos	Detecção e Seleção de Substâncias
Eletrodos	Polietilenos, Polianilina,	Baterias Flexíveis
OFETs (<i>Organic Field Effect Transistor</i>)	Politiofenos	Nanotecnologia Flexível

1.1.1. Condução em Polímeros Conjugados

Nos polímeros conjugados a ligação simples (σ) é formada pelos orbitais híbridos sp^2 . A ligação dupla, por sua vez, é construída pelas ligações σ e π . A ligação π se forma a partir da sobreposição dos orbitais p_z , sendo uma ligação lateral mais fraca.

Os orbitais π ocupam o estado logo abaixo da energia de Fermi, enquanto que a banda σ permanece mais abaixo. Os elétrons π desempenham um papel muito importante do ponto de vista das propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados. A configuração dessas ligações acaba gerando uma região proibida (*gap*) na superfície de Fermi devido à dimerização do sistema (instabilidade de Peierls)¹³, onde as ligações simples são mais longas que as ligações duplas, dando uma característica semicondutora ao material (essa diferença de comprimento é da ordem de 0,1 Å). Este *gap* é formado por orbitais ocupados (π) e os orbitais vazios (π^*) que são análogos as bandas de condução e de valência dos semicondutores inorgânicos e que recebem os nomes de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), Figura 1.2.

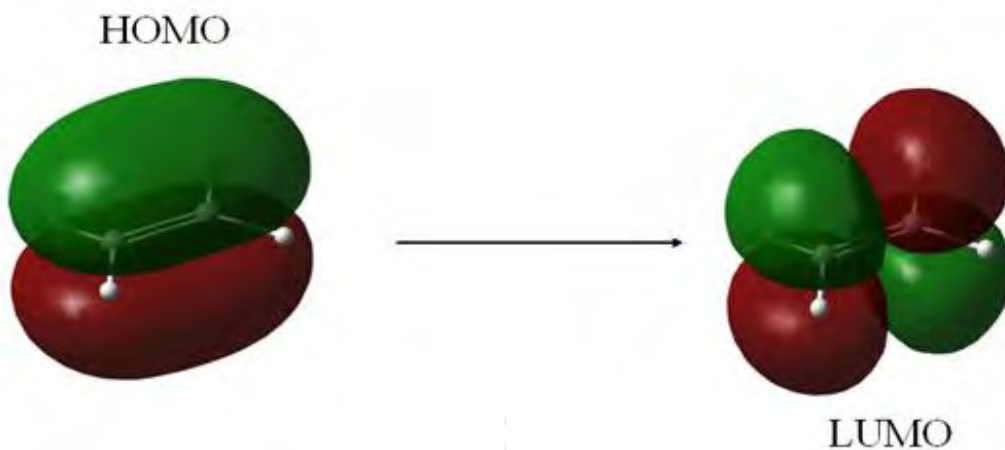


Figura 1.2: Ilustração dos orbitais HOMO e LUMO ¹⁴.

O *trans*-poliacetileno (*t*-PA), ilustrado na Figura 1.3, foi utilizado no desenvolvimento de teorias que explicassem os mecanismos de transporte em polímeros

conjugados. Uma importante característica do *trans*-poliacetileno é que a sua cadeia polimérica no estado fundamental pode apresentar duas sequências de ligações simples e duplas alternadas com a mesma energia, através da introdução de defeitos estruturais na mesma. Estes defeitos são denominados sólitons, devido sua localização e translação sem perda de energia. Os sólitons abrem um nível energético dentro do *gap*¹⁵ do polímero (Figura 1.4), transformando o *trans*-poliacetileno em um semicondutor¹⁶.

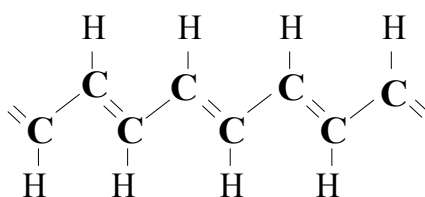


Figura 1.3: Ilustração do *trans*-poliacetileno em seu estado neutro.

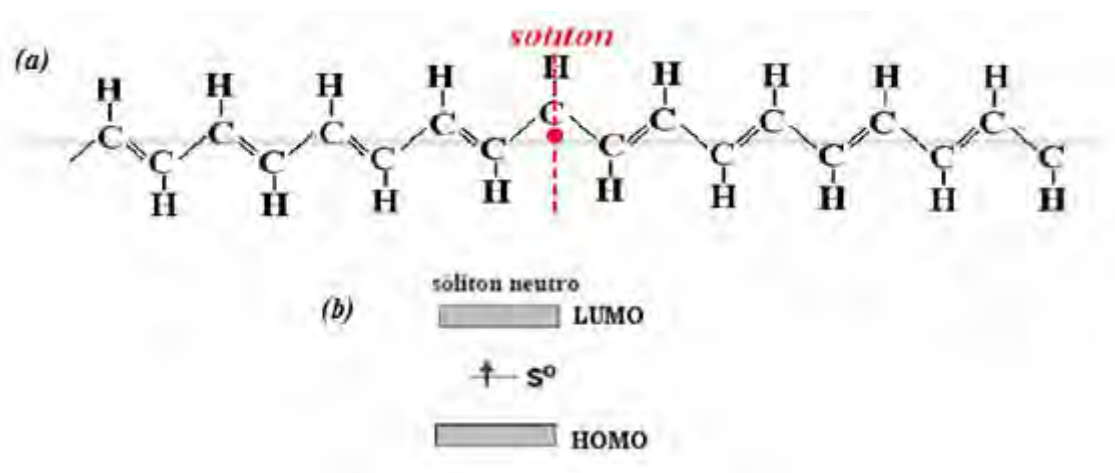


Figura 1.4: (a) Estrutura química do *trans*-poliacetileno com defeito estrutural (sóliton); (b) nível de energia do sóliton em um estado polimérico degenerado¹⁷.

Para os demais polímeros conjugados, quando um defeito é formado também é gerado um anti-defeito para estabilizar a cadeia em termos energéticos. Este par constituído de defeito e anti-defeito pode ser denominado pólaron (pólarons positivos quando carregados positivamente ou pólarons negativos quando carregados negativamente) e sua formação está associada à criação de um estado dentro do *gap*. Se dois pares sóliton-(anti-sóliton) se encontram surge outro tipo de defeito denominado de

bipólaron com spin eletrônico nulo. O bipólaron pode ser negativo, quando 4 elétrons ocupam seus estados ou positivo quando seus estados não são ocupados por elétrons

Portanto, a condução nesses polímeros se deve a existência de portadores de carga que podem se mover dentro das bandas formadas pela ligação π .

Por outro lado, os polímeros apresentam alto nível de desordem, sendo a condutividade do volume não somente consequência do deslocamento da carga pela cadeia polimérica, mas também pela transferência da carga entre as cadeias, através do processo denominado *hopping* eletrônico¹⁸⁻¹⁹.

1.1.2 Aplicações do Politiofeno e seus Derivados

Dentre os polímeros conjugados, os politiofenos formam uma classe de materiais que vêm sendo amplamente estudada, entre estes pode-se destacar como, por exemplo, condutividade e óptica anisotrópica²⁰, dependência da condutividade com a temperatura²¹, síntese e caracterização de derivados²², eletroluminescência²³, propriedades magnéticas²⁴, entre outros.

Os politiofenos são utilizados como camada ativa de células solares devido ao fato de apresentarem uma grande faixa de absorção no máximo da emissão no espectro solar. Tan *et al.*²⁵ estudou a síntese de cinco diferentes derivados do politiofeno, comparando suas propriedades para fabricação de celulares fotovoltaicas, com o intuito de melhorar a eficiência das mesmas. Rait *et al.*²⁶ realizou um estudo com blendas (poli(3-hexiltiofeno):fulereno) para fabricação de células solares.

Esse materiais, também, são utilizados como elementos de baterias. Wang *et al.*²⁷ utilizou um derivado do politiofeno, para confeccionar eletrodos flexíveis na construção de baterias com uma eficiência de 94% na descarga.

Além disso, o uso dos PTs se estendeu para a obtenção de transistores orgânicos de efeito de campo (*OFETs*)²⁸⁻²⁹. Um exemplo dessa aplicação pode ser encontrado no trabalho de Hsieh *et al.*³⁰ que obteve nanocompósitos a partir de nanotubos de carbono e de um derivado do politiofeno. Nesse trabalho os autores demonstraram que esse material poderia ser uma promissora alternativa para a obtenção de transistores na área de eletrônica orgânica. Já na área de sensores, os politiofenos vêm sendo utilizados como camada ativa na detecção de gases³¹, pH³² e biosensores³³.

1.2. Filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett

Com o desenvolvimento de novos materiais, o interesse em estudar suas organizações moleculares teve um aumento significativo nas últimas décadas visando, principalmente, a otimização de suas propriedades óticas, magnéticas, elétricas entre outras. Assim, o desenvolvimento de técnicas que permitam a obtenção de materiais altamente organizados e estruturados é de grande interesse científico e tecnológico. Dentre estas técnicas destacam-se as técnicas Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB), que permitem o estudo de monocamadas de determinadas substâncias, tais como materiais orgânicos, e a transferência organizada e controlada dessas monocamadas para substratos sólidos³⁴⁻³⁵.

Tal técnica tem sua origem no século 18 a.C. onde os babilônios espalhavam uma gota de óleo sobre a superfície da água para a formação de um filme fino de óleo, e esse fato foi à primeira evidência observada da possibilidade de fabricação de filmes sobre a água. Muito tempo depois, os japoneses passaram a utilizar esta prática para o espalhamento e a transferência do padrão formado por proteínas e outras moléculas orgânicas para algum tipo de papel, tal técnica é chamada de *suminagashi*³⁴⁻³⁵.

Os primeiros relatos científicos sobre este fenômeno foram feitos por Benjamin Franklin em 1774. Muito tempo depois, Agnes Pockels (1890) desenvolveu a primeira máquina capaz de medir a área ocupada por certo volume de óleo e calcular a espessura da camada formada, sendo que este equipamento foi o precursor de todos os equipamentos utilizados atualmente nessa área de pesquisa³⁴⁻³⁵.

Lord Jonh William Rayleigh foi o primeiro a propor que este tipo de filme era muito fino e que uma gota de óleo ao se espalhar em uma superfície de água atingiria a espessura de uma única molécula. Em 1917, Irving Langmuir, que trabalhava em uma indústria nos Estados Unidos da América (EUA) iniciou uma intensa pesquisa sobre a técnica de fabricação de filmes sobre a superfície de água. Essa pesquisa foi continuada pela assistente de Langmuir, Katharine Blodgett (1930), que estudou o desenvolvimento de uma técnica para a transferência do filme formado sobre a água para um substrato sólido, imergindo e emergindo o substrato da água. Por este trabalho, Langmuir recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1932³⁴⁻³⁵.

A técnica Langmuir-Blodgett tem se mostrado promissora para a obtenção de filmes finos, podendo ser destacadas algumas vantagens sobre as técnicas mais comuns,

tais como: o alto controle da espessura dos filmes obtidos, obtenção de filmes nanoestruturados e a possibilidade de ordenamento estrutural. Sua utilização na fabricação de nanofilmes é de extrema importância na confecção de dispositivos eletrônicos moleculares, onde é necessário o controle molecular para atingir melhores desempenhos³⁴⁻³⁵.

Filmes de Langmuir são filmes produzidos a partir do espalhamento de uma pequena quantidade de material sobre uma subfase. Os materiais geralmente utilizados para a fabricação desses filmes são moléculas anfifílicas constituídas de uma parte hidrofílica e de uma parte hidrofóbica, que são diluídas em um solvente volátil e espalhadas sobre a subfase aquosa. Filmes Langmuir-Blodgett (LB) são obtidos a partir da transferência dos filmes de Langmuir da superfície aquosa para um substrato sólido.

As técnicas mais comuns para a caracterização dos filmes de Langmuir são as medidas de pressão de superfície (Π), que é a mudança na tensão superficial da subfase aquosa devido à presença das moléculas espalhadas, e do potencial de superfície (ΔV), onde é medida a diferença de potencial entre a subfase aquosa e a subfase mais as moléculas, gerada pelos dipolos moleculares.

A fabricação dos filmes é feita em um equipamento conhecido como Cuba de Langmuir, que é basicamente constituída de um recipiente denominado “cuba” confeccionada em politetrafluoretileno (Teflon), onde é colocada a subfase (água ultrapura). O Teflon é usado por ser um material inerte, que facilita sua limpeza e garante que as moléculas espalhadas não interajam com a cuba.

A cuba de Langmuir possui duas barreiras móveis que podem ser precisamente controladas, cuja principal função é reduzir a área do volume espalhado para a formação dos filmes de Langmuir. Esse equipamento também possui sensores que monitoram a área formada entre as barreiras e, consequentemente, a área do filme. Geralmente, possui dois sensores, um para medir a pressão de superfície e outro para medir a diferença de potencial. O equipamento, também, permite a utilização de um motor com a função de imergir e emergir o substrato sólido da subfase líquida, com velocidade controlada pelo usuário, para a fabricação de filmes Langmuir-Blodgett.

A Figura 1.5 apresenta esquemas representativos da Cuba de Langmuir em duas e três dimensões e uma foto da Cuba de Langmuir da KSV.

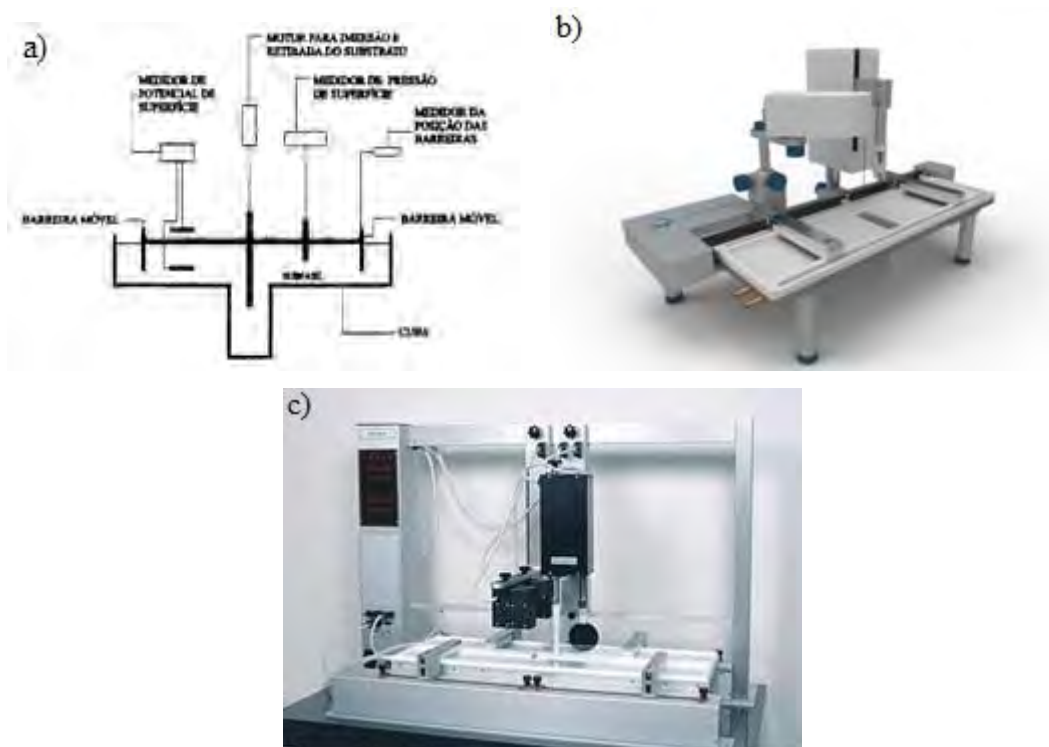


Figura 1.5: (a) Esquema representativo da Cuba de Langmuir, (b) Ilustração da Cuba de Langmuir em três dimensões e (c) foto da Cuba de Langmuir da KSV³⁶.

Como dito anteriormente, para a formação de filmes Langmuir são geralmente utilizadas moléculas anfifílicas, ou seja, que tenham uma parte hidrofóbica (apolar) e uma parte hidrofílica (polar), como ilustra a Figura 1.6.

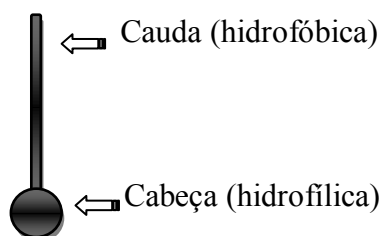


Figura 1.6: Ilustração de uma molécula anfifílica.

Para a fabricação dos filmes utiliza-se uma solução onde o composto desejado é solubilizado em um solvente apropriado. A solução é espalhada sobre a subfase líquida,

com o auxílio de uma microseringa, e após a evaporação do solvente o filme de Langmuir é obtido.

Para a fabricação de filmes nanoestruturados utilizando a técnica Langmuir-Blodgett são necessárias algumas providências: como instalar a cuba em salas limpas onde o nível de materiais particulados no ar seja mínimo, controlar a qualidade dos solventes utilizados para solubilizar os compostos e a água utilizada como subfase. No caso da utilização de água como subfase, não basta que ela seja apenas destilada e/ou deionizada, é imprescindível que também esteja livre de compostos orgânicos, colóides e bactérias. Tal água é chamada de ultrapura e há equipamentos específicos para sua geração. O controle do grau de pureza da água é essencial como mostra alguns trabalhos³⁷⁻³⁸, pois a introdução de íons e/ou particulados até mesmo em quantidades mínimas podem alterar consideravelmente os resultados.

1.2.1. Filmes Langmuir

Os filmes de Langmuir são caracterizados através das medidas de pressão de superfície e de potencial de superfície *versus* a área média da molécula. Aparentemente estas medidas são simples, mas podem conter informações relevantes como, o grau de ionização das moléculas, a orientação durante a compressão das barreiras, o empacotamento e o ordenamento molecular.

1.2.1.1. Pressão de Superfície

Em contato com a água as moléculas anfifílicas têm a propriedade de diminuir a tensão superficial. Portanto, a pressão de superfície (Π) a ser medida será a diferença na tensão superficial entre a água e o filme formado sobre a mesma. Esta diferença de pressão pode ser vista como a resistência das moléculas de serem comprimidas pelas barreiras.

Para realizar estas medidas utiliza-se normalmente o método de Wilhelmy, que consiste basicamente de um sensor em contato com a água (Figura 1.7), sendo este feito de material hidrofílico suspenso por um braço mecânico ligado a uma balança.

As forças que agem sobre o sensor de Wilhelmy são a força gravitacional, a tensão superficial (ambas no sentido ar- água) e o empuxo (sentido água-ar). Para o caso de uma placa de dimensões l (comprimento), s (espessura), d (largura) e ρ (densidade), imersa na água até uma altura h , como pode ser observado na Figura 1.7, a equação das forças sobre a placa pode ser escrita como sendo:

$$F = \rho g l s d - p g h s d + 2\gamma(d + s) \cos \theta, \quad 1.1$$

onde ρ é a densidade da subfase, γ é a tensão superficial, g é a aceleração da gravidade e θ é o ângulo de contato da placa com o líquido (neste trabalho, θ é igual a zero).

Inicialmente a balança é zerada quando a força gravitacional se equilibra com o empuxo se cancelando, sobrando na equação apenas o terceiro termo. A diferença de força entre a água pura (γ) e água com filme (γ') é dada pela equação:

$$\Delta F = 2\Delta\gamma(d + s), \quad 1.2$$

desprezando a espessura s , em relação a largura d temos:

$$\Delta F = 2(\gamma - \gamma')d, \quad 1.3$$

Assim, a força sentida pela placa é a diferença das tensões superficiais ($\Delta\gamma$), chamada de pressão de superfície, Π .

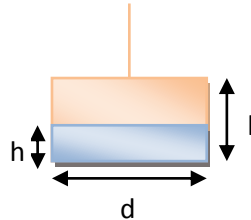


Figura 1.7: Ilustração das dimensões do sensor Wilhelmy.

A partir da compressão do filme de Langmuir, pode-se observar nas isotermas de pressão de superfície três fases características, que são: a fase gasosa, em que as moléculas não interagem entre si; a fase líquido-expandida, onde as moléculas apresentam uma maior interação, conseqüentemente, começam a se organizar; e a fase condensada, onde as moléculas estão dispostas de forma organizada formando um filme de espessura monomolecular (Figura 1.8). Se a compressão continuar além da fase condensada ocorrerá o desordenamento da monocamada. Esse fenômeno é geralmente marcado por uma queda abrupta da pressão de superfície do filme e é denominado “colapso” do filme.

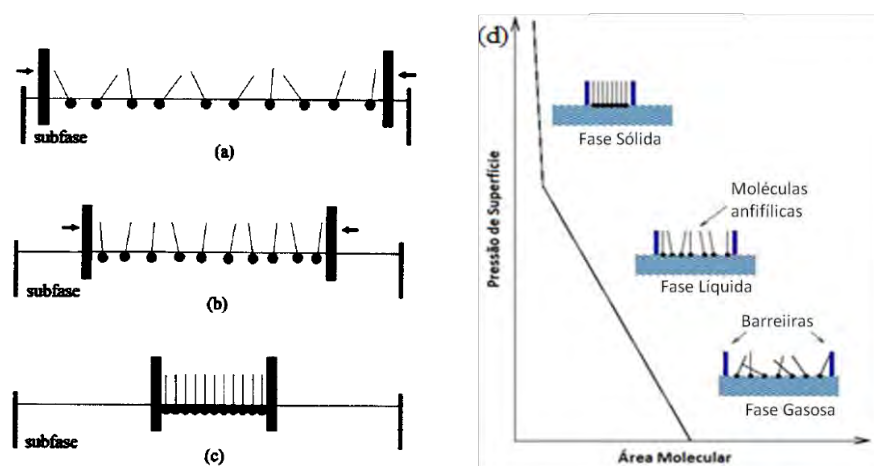


Figura 1.8: Fases da compressão do filme de Langmuir (a) fase gasosa; (b) fase líquida; (c) fase condensada; (d) Isoterma ideal de pressão de superfície com suas respectivas fases.

1.2.2. Filmes Langmuir-Blodgett

Algumas características importantes dos filmes LB são o nível de controle de espessura, o controle do ordenamento e a uniformidade do filme quando comparado com outras técnicas de fabricação de filmes.

Filmes com alta organização molecular tais como os LB, são de grande interesse científico e tecnológico como, por exemplo, na construção de dispositivos ópticos, foto/eletroluminescentes, no desenvolvimento de sensores³⁹ e biosensores⁴⁰, no estudo de membranas e mecanismo “chave-fechadura”⁴¹, ordenamento estrutural de estruturas em

filmes finos⁴², na pesquisa de células fotovoltaicas⁴³, na fabricação de transistores, memórias⁴⁴ e na eletrônica orgânica em geral (OFETs⁴⁵, OLEDs⁴⁶, etc.).

Dentro deste contexto, alguns parâmetros devem ser analisados para que seja feita uma boa deposição do material na forma de filme LB. Esses parâmetros são os seguintes:

- O caráter hidrofóbico e hidrofílico do substrato sólido.
- As propriedades da molécula a ser depositada (polaridade, tamanho, etc.).
- A estabilidade do filme Langmuir (uma monocamada estável é aquela que apresenta pequena variação da área restrita pelas barreiras em um longo período de tempo).
- Parâmetros utilizados na deposição (pressão de superfície da fase condensada e velocidade de imersão/emersão do substrato).

A pressão de superfície da fase condensada é obtida de forma empírica através do gráfico $\Pi \times \text{\AA}^2$ (pressão de superfície *versus* área da molécula) onde geralmente o filme está organizado. A velocidade de imersão e emersão também é definida empiricamente através de diversas tentativas nas quais as taxas de transferências são monitoradas.

A taxa de transferência (TR, *transfer ratio*) é utilizada para o monitoramento da deposição do filme sobre o substrato sólido, pois mostra a razão entre a área do filme Langmuir removido da subfase e a área do substrato sólido recoberto pelo mesmo. Além disso, filmes LB podem ser caracterizados utilizando outras técnicas como, por exemplo, medidas elétricas e espectroscópicas.

1.2.2.1. Tipos de deposição do filme LB

Os tipos mais comuns de transferência de filmes Langmuir para o substrato são o vertical (Langmuir-Blodgett) e o horizontal (Langmuir-Schaefer). A Figura 1.9 ilustra os dois métodos. O método horizontal consiste em abaixar o substrato com a superfície a ser depositada paralelo ao filme Langmuir. Este método é mais utilizado para deposição de filmes Langmuir mais rígidos, mas tem a desvantagem da ausência de controle da quantidade de material depositado. No método vertical (LB), o substrato é imerso na água com a face a ser depositada perpendicular a superfície do filme.

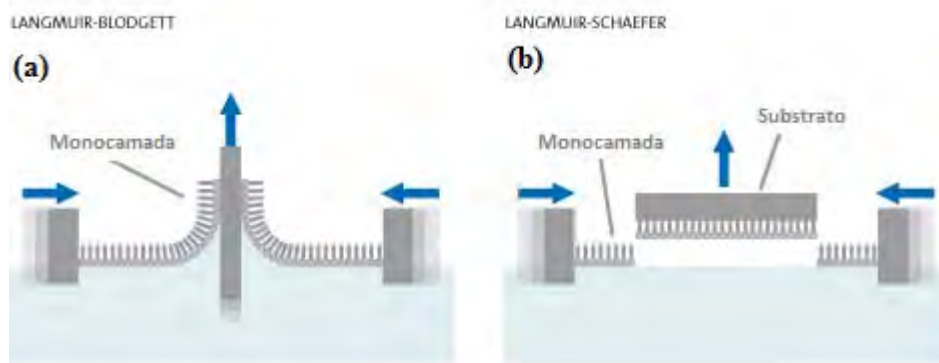


Figura 1.9: Representação ilustrativa das deposições (a) Langmuir-Blodgett e (b) Langmuir-Schaefer.

Em termos ideais, a transferência é favorável no sentido do menisco que a água faz com o substrato. Se o substrato for hidrofílico o menisco aponta para cima facilitando a deposição durante a emersão. Se o substrato for hidrofóbico o menisco apontará para baixo, tornando favorável a deposição na imersão.

Para moléculas anfifílicas, depois da primeira deposição o caráter hidrofóbico ou hidrofílico pode mudar. Por exemplo, quando se tem o substrato hidrofílico já imerso em água e ocorre sua retirada, depositando as moléculas; a cabeça (hidrofílica) fica em contato com o substrato e a cauda (hidrofóbica) forma uma nova camada atribuindo a propriedade hidrofóbica ao substrato e vice-versa, como ilustrado na Figura 1.10.

Na deposição de filmes LB podem ser formados filmes dos tipos X, Y e Z. O tipo Y acontece quando a deposição é feita na imersão e na emersão do substrato, no tipo Z a deposição se dá apenas na retirada do substrato e o tipo X é feito na imersão do substrato; todos os tipos estão ilustrados na Figura 1.10.

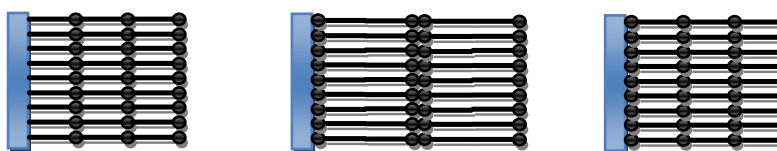


Figura 1.10: Ilustração dos tipos de deposição (a) tipo X, (b) tipo Y e (c) tipo Z.

Como dito anteriormente, para controlar a transferência usamos a quantidade chamada de taxa de transferência (TR). A TR é um parâmetro que fornece informações sobre a transferência do filme Langmuir para o substrato e é calculada através da seguinte equação,

$$TR = \frac{\Delta A}{A_s}, \quad 1.4$$

onde ΔA é a área removida da superfície da água e A_s é a área do substrato.

A área do substrato é fornecida pelo usuário e a superfície removida da água é calculada pela variação das barreiras. Uma boa deposição ocorre quando temos a TR igual a 1, que significa que toda a área do substrato foi recoberta pela mesma área do filme Langmuir em água. A TR pode apresentar valor negativo, que representa uma perda do filme já depositado no substrato para a subfase aquosa.

1.3. Filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de politiofenos

Os derivados de politiofeno são de grande interesse tecnológico como dito anteriormente, e utilizando a técnica Langmuir-Blodgett para a fabricação de filmes finos, as possibilidades de estudo apenas aumentam.

Todavia, existem dificuldades relacionadas à fabricação de filmes LB de determinados derivados do politiofeno. Estas se devem à formação de uma monocamada rígida do material na subfase aquosa. A formação de filmes Langmuir rígidos, principalmente de derivados alquilados do politiofeno, torna a transferência destes para substratos sólidos um desafio.

Com o intuito de viabilizar a fabricação de filmes LB dos derivados alquilados do politiofeno (P3ATs), alguns pesquisadores, adicionam moléculas anfifílicas, como no caso de Niu *et al.*⁴⁷ que utilizou o poli(3-dodeciltiofeno) misturado com ácido esteárico para melhorar a transferência de filme de Langmuir para o substrato sólido, mas tal inserção prejudicou a aplicação desse filme misto em dispositivos eletrônicos orgânicos.

No trabalho feito por Rikukawa *et al.*⁴⁸ cujas isotermas de pressão de superfície estão ilustradas na Figura 1.11 foi, também, adicionado ácido esteárico ao P3HT para facilitar a deposição, mas em contrapartida houve uma diminuição da condutividade do material.

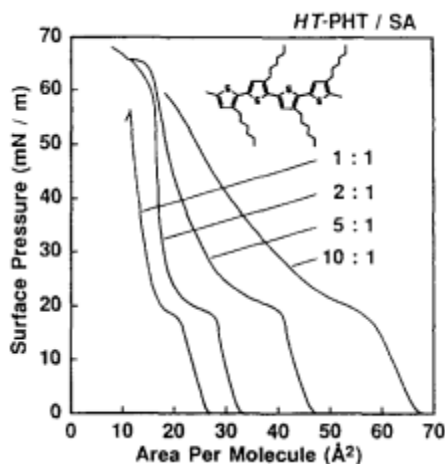


Figura 1.11: Isotermas de pressão do P3HT (regioregular) para diferentes proporções molares de ácido esteárico.⁴⁸

Alguns autores, mostram como alternativa a fabricação de filmes de P3AT pela técnica Langmuir-Schaeffer. Por exemplo, filmes do LS-P3HT regioregular foram utilizados como transistor de efeito de campo. Nesse estudo⁴⁹ o material foi dissolvido em três solventes diferentes (clorofórmio, xileno e 1-dodecanol) e essas soluções foram utilizadas no preparo de filmes de Langmuir. As isotermas de pressão obtidas neste estudo estão reproduzidas na Figura 1.12 (a). Os espectros de absorção dos filmes transferidos sobre substratos sólidos também estão reproduzidos na Figura 1.12 (b).

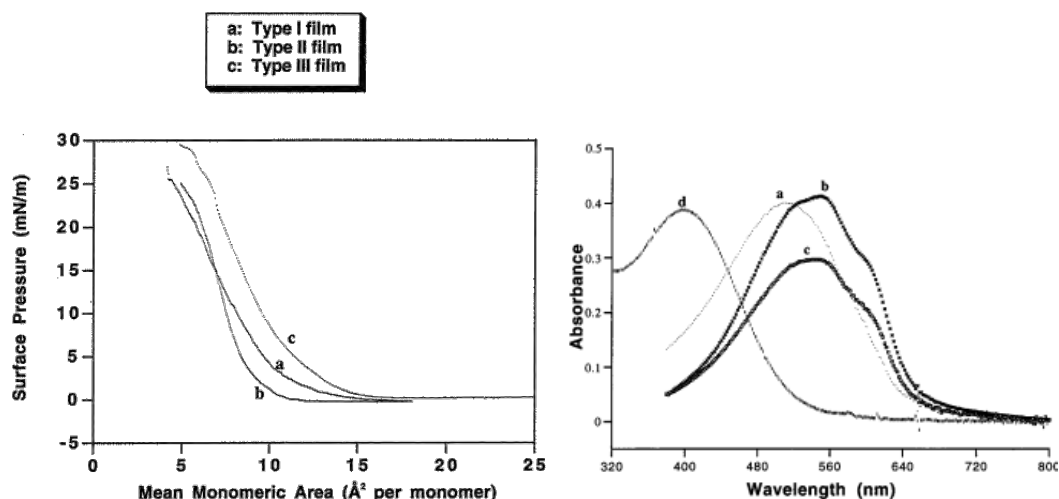


Figura 1.12: (a) Isotermas de pressão do P3HT dissolvido em diferentes solventes onde a - clorofórmio, b - xileno e c - dodecanol/clorofórmio; (b) Espectro de Uv-vis dos filmes LS (a - clorofórmio, b – xileno, c - dodecanol/clorofórmio e d- da solução do PH3T em clorofórmio.⁴⁹

Outros filmes de derivados não alquilados do PT são fabricados por LB, possibilitando a orientação das cadeias poliméricas. Por exemplo, Mattu *et al.*⁵⁰ estudou um derivado de politiofeno, que apresenta uma cadeia lateral alquilada com um anel aromático no final, esse material foi caracterizado através de isotermas de pressão, sendo estabelecido que 35 mN/m era a pressão de superfície da fase líquida condensada necessária para a transferência. Mattu *et al.* utilizou-se as técnicas de UV-vis e raios-X e assim foi confirmado a presença de anisotropia óptica no filme LB desse material.

Vale ressaltar que além dos estudos feitos com os derivados alquilados do politiofenos, outros derivados são utilizados em forma de filmes fabricados por LB e LS para o desenvolvimento de dispositivos: células solares⁵¹ e transistor⁵², biosensores de lactose⁵³ e colesterol⁵⁴.

CAPÍTULO 2

Materiais e Métodos

2.1. Materiais

O objetivo geral deste trabalho é o estudo de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de diferentes derivados do politiofeno, explorando a influência das suas cadeias laterais sobre as características de formação e propriedades dos filmes obtidos. Posteriormente, esses filmes serão explorados como sensores elétricos de gases.

Neste trabalho foram utilizados, quatro derivados alquilados do politiofeno (P3ATs): o poli(3-butiltiofeno)(P3BT), o poli(3-hexiltiofeno)(P3HT), o poli(3-octiltiofeno)(P3OT) e o poli(3-dodeciltiofeno)(P3DT), cujas estruturas químicas estão apresentadas na Figura 2. 1.



Figura 2. 1: Ilustração dos derivados do politiofeno utilizados neste trabalho.

Os materiais diferem entre si pelo tamanho da cadeia lateral, variando de 4 a 12 carbonos na cadeia. Além desse fato, um ponto importante nesses materiais é a regioregularidade. O grau de regioregularidade de um determinado polímero é uma medida da quantidade de ligações do tipo cabeça-cauda (*head-tail* ou *HT*, Figura 2.2) formada entre os meros durante a síntese de cadeia polimérica. As demais ligações são do tipo cabeça-cabeça (*head-head* ou *HH*, Figura 2.3).

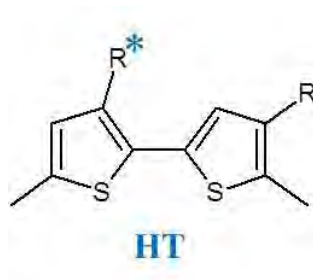


Figura 2.2: Ligação cabeça-cauda (*HT*) entre os meros de um derivado do politiofeno.

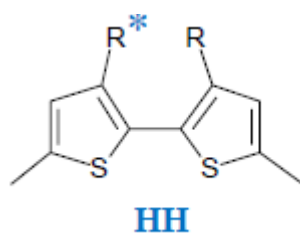


Figura 2.3: Ligação cabeça-cabeça (*HH*) entre os meros de um derivado do politiofeno.

Foram utilizados polímeros com diferentes porcentagens de ligação *HT*, ou seja, diferentes graus de regioregularidades. Os materiais 50-P3BT, 67-P3HT, 50-P3OT e 50-P3DT serão considerados regioirregulares (ri) e os 85-P3BT, 99-P3HT e 99-P3OT serão considerados regioregulares (rr). A Tabela 2.1 apresenta a nomenclatura usada para cada um dos polímeros, o grau de regioregulariedade e suas respectivas massas moleculares das unidades repetitivas.

Tabela 2.1: Nomenclatura usada para designar os polímeros e suas respectivas porcentagens de regioregularidade e massas molares.

Nomenclatura	Regioregularidade (%HT)	Massa molar da unidade repetitiva
50-P3BT*	50	134
85-P3BT*	85	134
67-P3HT	67	164
99-P3HT*	99	164
50-P3OT*	50	192
75-P3OT	75	192
99-P3OT*	99	192
50-P3DT*	50	250
67-P3DT	67	250

* Polímeros adquiridos comercialmente da Sigma-Aldrich e seus respectivos dados fornecidos pelo fabricante.

Derivados regioregulares do politiofeno são sintetizados a partir de reações extremamente controladas nas quais são utilizadas monômeros com funcionalizações especiais nas posições 2 e 5 do anel tiofênico, alguns reagentes utilizados nesses processos são altamente perigosos e tem alto custo financeiro. Por isso, o 85-P3BT, 99-P3HT, 99-P3OT foram adquiridos comercialmente da Sigma-Aldrich.

Por sua vez, os derivados regioirregulares foram sintetizados¹⁹ pela Dra. Vanessa C. Gonçalves (IQ-UNESP-Araraquara) em colaboração com a Dra. Debora T. Balogh no laboratório do Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” do IFSC/ USP, sendo esta síntese acompanhada pelo aluno.

Dois solventes orgânicos foram utilizados para a solubilização dos P3ATs, que são o tetrahidrofurano (THF) e o clorofórmio (CHCl₃).

2.2. Métodos

2.2.1. Preparo e caracterização dos filmes Langmuir

Para a fabricação de filmes Langmuir e filmes LB, foi utilizado uma cuba de Langmuir KSV modelo 5000. Para a obtenção desses filmes é imprescindível que a cuba esteja em boas condições de limpeza, por isso, essa foi limpa com clorofórmio antes de qualquer manuseio. O clorofórmio é utilizado para retirar qualquer resíduo que possa ter permanecido de experimentos anteriores. Após essa limpeza, a cuba é preenchida com água ultrapura e o procedimento de preparo do filme de Langmuir é iniciado.

Soluções dos P3ATs em THF e em clorofórmio foram preparadas nas concentrações de 0,10 mg/mL, 0,20 mg/mL e 0,40 mg/mL. Para a caracterização dos filmes de Langmuir os volumes espalhados das soluções foram de 1000 μ L, 1500 μ L e 2000 μ L.

As soluções foram espalhadas sobre a subfase aquosa com auxílio de uma microseringa de 250 μ L (Hamilton) previamente limpa com clorofórmio. O espalhamento dessas soluções foi executado lentamente para evitar qualquer precipitação e melhorar o espalhamento do material. Após o espalhamento do volume desejado, esperou-se 15 minutos para que o solvente evaporasse para dar início a compressão das barreiras.

2.2.2. Microscopia no Ângulo de Brewster (BAM)

Quando uma luz *p*-polarizada incide em um meio, existe um ângulo específico de incidência onde não ocorre reflexão da luz, ou seja, toda luz é refratada dentro do meio. Um detector bem posicionado observa a intensidade da luz refletida pela água e quando não há reflexão desse meio para o detector, temos o ângulo de Brewster que foi descoberto por Sir David Brewster em 1815. O ângulo de Brewster está relacionado com os dois índices de refração dos meios óticos que a luz atravessa, que em nosso caso é a interface ar/água cujo valor teórico é 53,1°.

Quando algumas moléculas são espalhadas na superfície da água para a formação de um filme de Langmuir, ocorre uma mudança no índice de refração e, consequentemente, no ângulo de Brewster, possibilitando uma reflexão que é capturada por um sensor. O sensor neste caso é uma câmera CCD, a Figura 2.4 ilustra os diferentes processos descritos anteriormente. O equipamento utilizado nesse experimento foi o Microscópio de Ângulo de Brewster, Modelo BAM2Plus do fabricante Nanofilm Technologies (NFT - Germany).

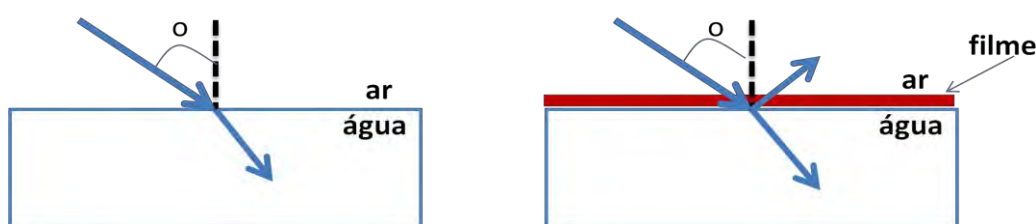


Figura 2.4: Ilustração do ângulo de Brewster na superfície ar/água e ar/filme/água.

Inicialmente o ângulo de incidência do feixe do laser foi ajustado empiricamente até não haver reflexão do laser para a câmera de CCD, em seguida foi espalhado o material sobre a superfície da água na concentração de 0,2 mg/mL e volume de 1500 μL .

A microscopia no ângulo de Brewster (BAM) possibilita o estudo da organização bi-dimensional do material que compõe a monocamada, incluindo o tamanho e a forma dos domínios, as características morfológicas, o processo de formação dos domínios, a agregação, entre outros⁵⁵.

2.2.3. Preparo e caracterização dos filmes Langmuir-Blodgett (LB)

Filmes Langmuir-Blodgett dos P3ATs foram transferidos para diferentes substratos utilizando a concentração de 0,2 mg/mL, com um volume espalhado de 1500 μL . A pressão variou de 20 mN/m a 40 mN/m.

Dois tipos de substratos foram utilizados para a deposição desses filmes, que são: lâminas de vidro (BK7) e lâminas de vidro (BK7) contendo microeletrodos de ouro interdigitados.

Antes de serem utilizados, ambos substratos foram limpos com acetona e álcool isopropílico a temperatura de 60°C, para retirar qualquer resíduo, e lavados com água ultrapura. Após esse procedimento de limpeza, os substratos de vidro passaram por um processo para deixá-los hidrofóbicos, que consiste basicamente em expor as lâminas ao vapor do hexametildisilazano (HMDS) por 24 horas. Os filmes LB fabricados foram caracterizados através de medidas elétricas e ópticas.

2.2.3.1 Caracterização óptica: Absorção no UltraVioleta-Visível

Apesar do espectro eletromagnético ser muito amplo, nossos olhos podem detectar apenas uma pequena fração dele. Essa parte do espectro é conhecida como espectro visível (Figura 2.5). No estudo das propriedades ópticas dos materiais é utilizada a espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-vis) que corresponde as regiões de comprimento de onda entre 200 a 400 nm para o UV e 380 a 800 nm para visível. Esta região é utilizada devido a sua energia que compreende as transições dos elétrons de ligações moleculares.

A espectroscopia óptica é uma medida da capacidade do material em absorver, espalhar e/ou emitir a energia eletromagnética em certas regiões do espectro eletromagnético, ou seja, estudar como a matéria interage com a radiação eletromagnética em função da sua frequência.

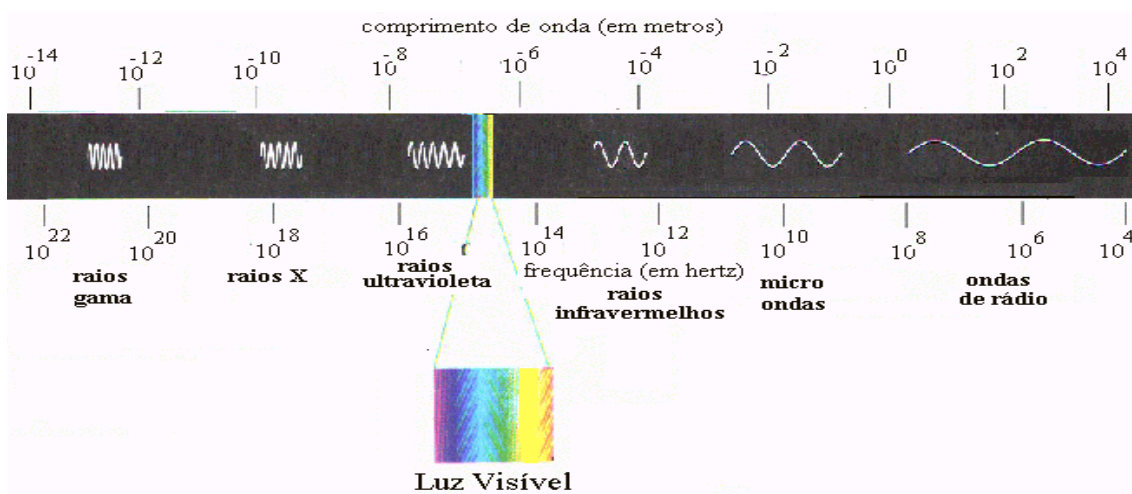


Figura 2.5: Espectro das ondas eletromagnéticas⁵⁶.

Quando a molécula se encontra no estado fundamental seus elétrons ocupam o estado de menor energia, podendo assim absorver radiação e se deslocar para algum nível de maior energia, chamado de estado excitado (transição eletrônica). Esta energia absorvida vai depender da diferença de energia entre o estado inicial e o final. Essa energia pode ser emitida novamente, fazendo o elétron voltar ao estado inicial.

A Lei de Beer-Lambert governa este processo de absorção através da seguinte equação:

$$\text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \alpha c l, \quad 2.1$$

onde, I_0 é a intensidade da luz incidente, I é a intensidade da luz transmitida, l é distância que a luz atravessa o material, c é a concentração da substância absorvente no meio, α é ao coeficiente de absorção ou absortividade molar da substância.

Normalmente os dados são apresentados em termos de absorbância (A), como:

$$A = \log (I_0/I) \Rightarrow A = \alpha c l . \quad 2.2$$

As características principais de uma banda de absorção são a sua posição e a sua intensidade. A posição de absorção corresponde aos comprimentos de onda da radiação cujas energias são iguais à diferença entre os níveis em que a transição eletrônica ocorre. A intensidade de absorção depende das propriedades no material, tal como a espessura em amostras sólidas, por exemplo, na forma de filme. Assim, a partir de medidas de absorbância é possível acompanhar o crescimento de filmes LB de um determinado material. O espectrofotômetro utilizado nestas medidas foi da marca Varian Cary, que funciona basicamente utilizando uma lâmpada com vapor de mercúrio que produz vários comprimentos de ondas, que podem ser selecionadas por uma rede de difração e incididas sobre a amostra. O espectro que o aparelho pode gerar varia de 190 nm a 1100 nm com erro de 0,1 nm. Um detector posicionado atrás da amostra registra a intensidade que a atravessa para cada comprimento de onda incidido, fornecendo a absorção da luz por comprimento de onda.

Utilizando o mesmo espectrofotômetro descrito anteriormente e um polarizador comprado na Edmundoptics (Cod.: 45669), foi possível realizar as medidas de anisotropia, onde o procedimento consiste em primeiramente fazer uma linha de base para o vidro + polarizador (horizontal) e vidro + polarizador (vertical), e em seguida o filme é depositado no vidro sendo a ordem vidro + filme + polarizador (horizontal ou vertical).

A Figura 2.6 apresenta um esquema representativo da configuração das medidas de absorção polarizada.

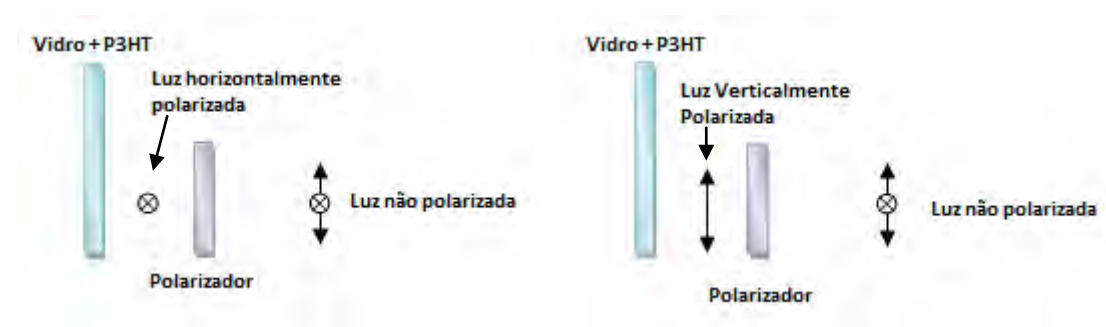


Figura 2.6: Esquema representativo da absorção polarizada (a) horizontal e (b) vertical.

2.2.3.2. Caracterização Elétrica

Medidas de condutividade elétrica dc foram realizadas com os diferentes filmes LB fabricados. Para a obtenção deste parâmetro, realizou-se medidas I vs. V das amostras estudadas. Como os materiais estudados tinham baixa condutividade foi preciso adotar um procedimento que permitisse amplificar a corrente através das amostras. Por isso, utilizou-se eletrodos interdigitados (Figura 2.7). Estes foram fabricados pela técnica de fotolitografia, que é um processo de transferência de um padrão de uma máscara para o substrato, no Laboratório de Microfabricação (LMF) no LNLS (projeto LMF- 11325)⁵⁷. Com tal artifício, a corrente pôde ser amplificada. O total de pares de eletrodos utilizados foi de 25 pares com dimensões de 100 nm de espessura, 8 mm de comprimento e 100 µm de largura.

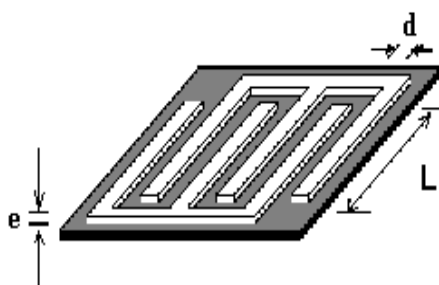


Figura 2.7: Contatos elétricos interdigitados, sendo e (espessura), L (comprimento) e d (largura) para um total número n de pares (sendo o espaçamento entre os eletrodos do mesmo tamanho que a largura d).

2.2.3.2.1. Sensores elétricos – filmes LB

Os sensores foram inicialmente submetidos a uma análise de corrente em função da diferença de potencial elétrico aplicada no intervalo de -20 a 20 volts. Durante essa análise, as amostras que apresentaram problemas foram descartadas. Esses problemas são resultados da ausência da cobertura completa dos eletrodos interdigitados ou devido à presença de curto circuito ocorrido na fabricação do eletrodo.

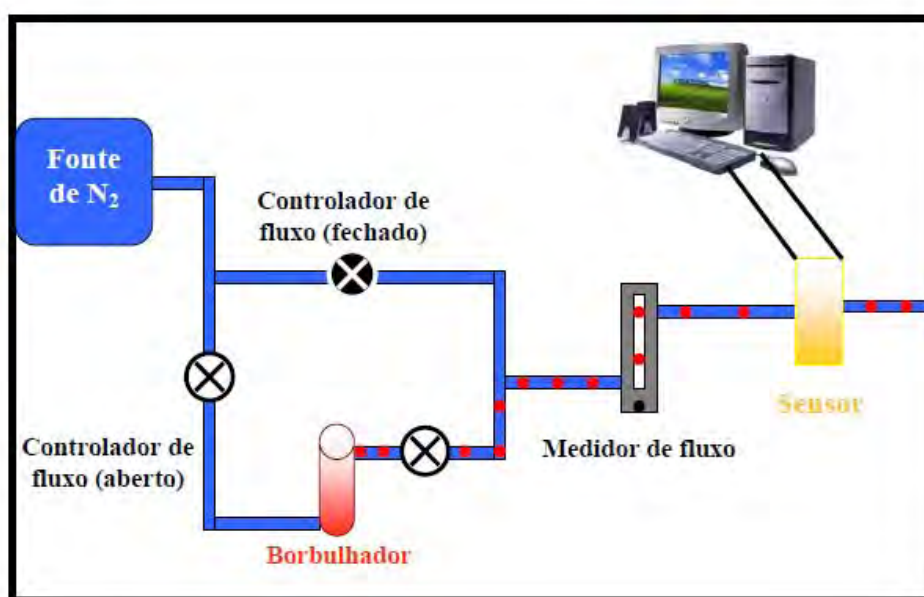


Figura 2.8: Esquema representativo da linha de nitrogênio utilizada para as medidas elétricas.

Para a caracterização dos filmes LB como sensores, as amostras foram primeiramente caracterizadas eletricamente através de medidas I vs. V , na presença de nitrogênio e em seguida foi aplicado uma tensão constante de 5 V para as medidas I x t . As medidas foram sempre feitas de forma dinâmica, ou seja, sob fluxo de nitrogênio (N_2) puro ou do analito arrastado pelo fluxo de nitrogênio através de um borbulhador. Para isso criou-se uma linha semelhante à representada esquematicamente na Figura 2.8, na qual os fluxos eram regulados com o auxílio de torneiras, de forma que o fluxo que chegou ao porta amostra fosse sempre de 60 NI/h (normal litro por hora, normal litro é uma unidade de massa de gases igual à massa de 1 litro na pressão de 1 atm a 0°C), medido com o auxílio de um rotâmetro calibrado para CO (monóxido de carbono). Para análise dos resultados obtidos considerou-se que qualquer alteração na corrente seria uma resposta ao analito em relação ao nitrogênio, isso porque o erro do equipamento de medidas é extremamente pequeno ($\sim 10^{-12}\text{A}$).

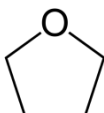
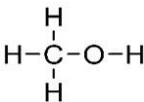
O sistema utilizado no controle da atmosfera para realização das medidas elétricas pode ser observado a seguir (Figura 2.9).



Figura 2.9: Sistema utilizado no controle da atmosfera para a realização das medidas elétricas.

Os analitos utilizados para a caracterização dos sensores foram dois compostos orgânicos voláteis (VOCs), que são: THF e Metanol. Algumas das propriedades desses VOCs estão descritas na Tabela 2.2. Os VOCs são compostos que apresentam alta pressão de vapor, sendo possível sua evaporação para a atmosfera a pressão ambiente. A identificação desses VOCs é importante devido à elevada periculosidade que apresentam para a saúde humana.

Tabela 2.2: Propriedades dos VOCs utilizados nesse trabalho, onde ϵ é a constante dielétrica e μ o momento de dipolo.

VOCs	Estruturas Químicas e Fórmula Molecular	Pressão de Vapor a 25°C (KPa)	E	μ (D)
THF	 <chem>C4H8O</chem>	21,6	7,52	1,75
Metanol	 <chem>CH3OH</chem>	16,9	33,6	1,7

A técnica empregada, neste caso, é do tipo fracional, onde a linha de base é subtraída e então dividida pela resposta do sensor como mostra a equação 2⁵⁸⁻⁵⁹⁻⁶⁰. A resposta $y_s(t)$, dada pela equação 2.3, cujos parâmetros são obtidos a partir da Figura 2.10, é adimensional e normalizada, sendo $x_s(t)$ a resposta do sensor.

$$y_s(t) = \frac{x_s(t) - x_s(0)}{x_s(0)} \quad 2.3$$

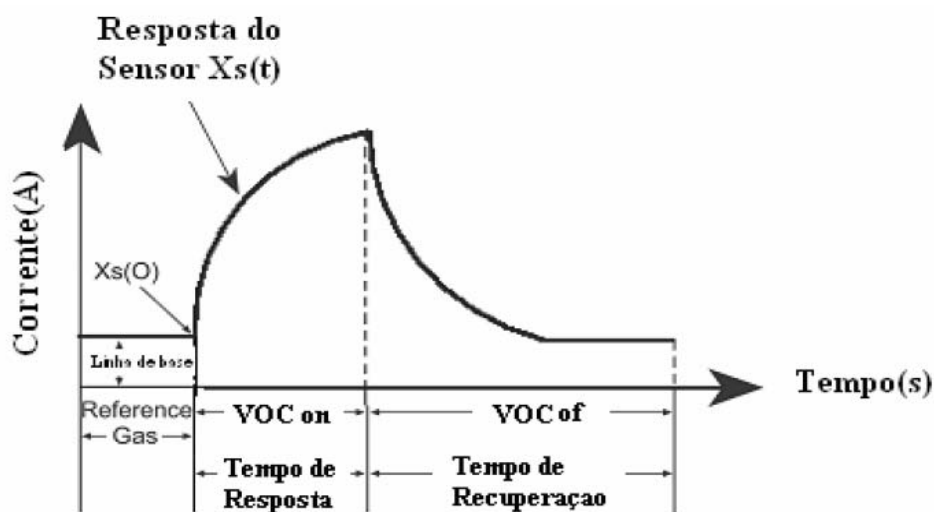


Figura 2.10: Esquema representativo (I vs. t) para cálculo dos parâmetros x_s e y_s .⁵⁸

2.2.3.3. Medidas de Espessura

As espessuras dos filmes LB dos derivados do politiofeno foram determinadas utilizando-se um perfilômetro da marca DEKTAK, que consiste basicamente de uma ponta que ao entrar em contato com os filmes traça uma reta, medindo a variação do relevo no filme. Para a realização dessas medidas, os filmes foram previamente riscados com o auxílio de uma ponta de alumínio para a criação de um degrau como ilustra a Figura 2.11.

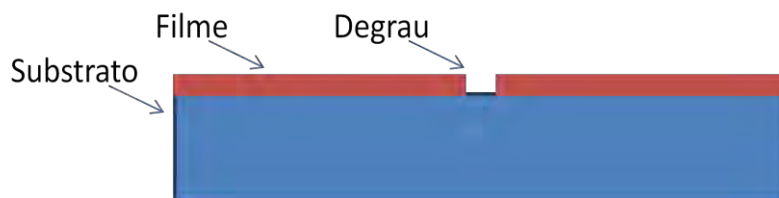


Figura 2.11: Ilustração do degrau feito nos filmes para medir a espessura.

O programa do equipamento gera um gráfico de comprimento percorrido pela ponta do equipamento (mm) vs. deslocamento vertical da ponta (mm), assim sendo estimar a espessura dos filmes.

2.2.3.4. Microscópio de Força Atômica

O microscópio de força atômica possui uma sonda ou ponta fina na escala de nanômetros que varre uma superfície desejada. Através de um material piezelétrico é possível aplicar uma força constante a sonda. As sondas podem ser feitas de silício ou nanotubos de carbono. O suporte onde está fixada a ponta é denominado de *cantilever*. O modo utilizado neste trabalho é o de contato, que consiste em fixar uma força à ponta e varrer a superfície desejada e, através de um laser incidente sobre o *cantilever* é possível medir a variação de elevação ou depressão por onde a ponta passa. Essa diferença de intensidade do laser é facilmente convertida em variação de deflexão do *cantilever*, possibilitando a geração de figuras onde é possível visualizar como é o relevo da superfície. A Figura 2.12 apresenta um esquema representativo dos princípios básicos de funcionamento de um microscópio de força atômica.

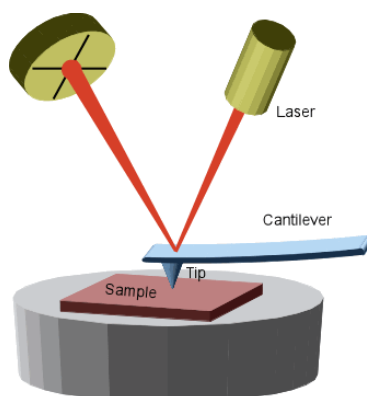


Figura 2.12: Esquema representativo do funcionamento de um microscópio de força atômica ⁶¹.

O microscópio de força atômica é um equipamento capaz de medir estruturas na escala manométrica, em diferentes superfícies, desde materiais metálicos até polímeros. O microscópio de força atômica utilizado foi da marca Liquid Ready, com o sistema Nanosurf easyScan 2AFM System.

CAPÍTULO 3

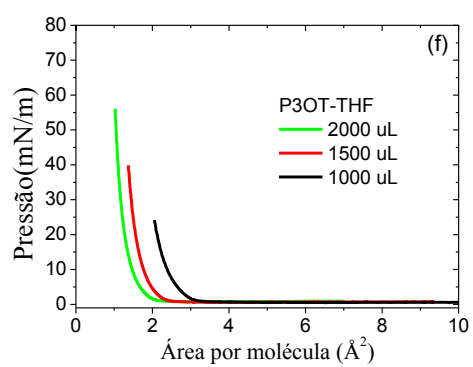
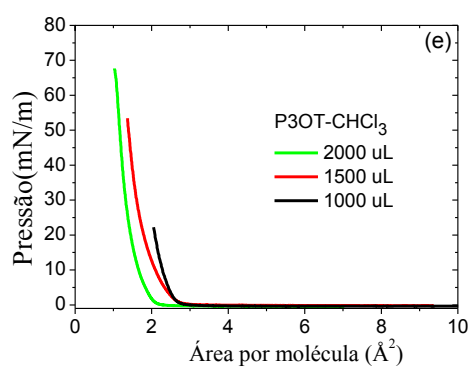
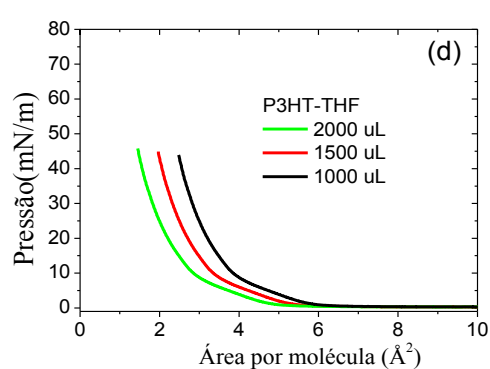
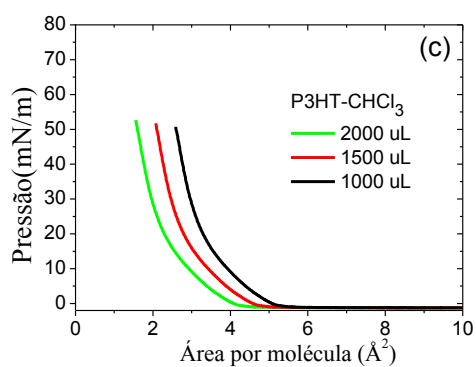
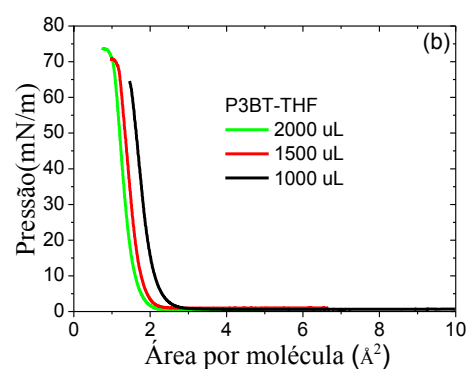
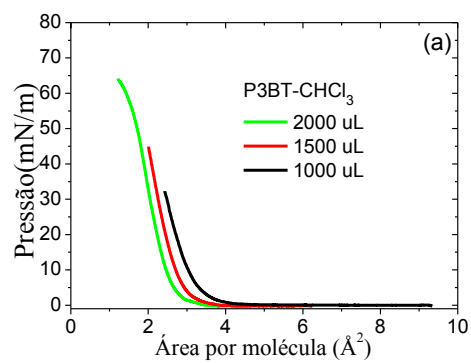
Resultados e Discussões

3.1. Filmes Langmuir

3.1.1. P3ATs regioirregulares

Há diversos fatores que influenciam a formação de filmes Langmuir como, por exemplo, a concentração da solução a ser espalhada, a velocidade das barreiras na compressão, o solvente utilizado, o volume espalhado na subfase, entre outros. Por essas razões diferentes concentrações (0,10, 0,20 e 0,40 mg/mL) e quantidades de volume espalhado (1000, 1500 e 2000 μ L) de soluções dos P3ATs em clorofórmio e em THF foram estudadas. O tempo de espera para a evaporação dos solventes após o espalhamento dessas soluções foi de aproximadamente 15 minutos para o clorofórmio e 45 minutos para o THF. O maior tempo de espera para o THF se deve a instabilidade da tensão superficial durante o espalhamento da solução (P3AT/THF), pode-se inferir este fato ocorre devido a afinidade água/THF.

Após o espalhamento da solução polimérica sobre a subfase aquosa, é necessário que a pressão de superfície medida inicialmente seja igual a zero, o que significa que não há interações entre as moléculas dos polímeros. Contudo, isso não ocorreu para as soluções em clorofórmio e em THF na concentração de 0,4 mg/mL. Assim, entre as concentrações de 0,1 mg/mL e 0,2 mg/mL foi escolhido a concentração 0,2 mg/mL pelo maior número de informações na literatura como base dos estudos, a Figura 3.1 apresenta as isotermas de pressão de superfície para os P3ATs regioirregulares solubilizados em clorofórmio e em THF na concentração de 0,2 mg/mL.



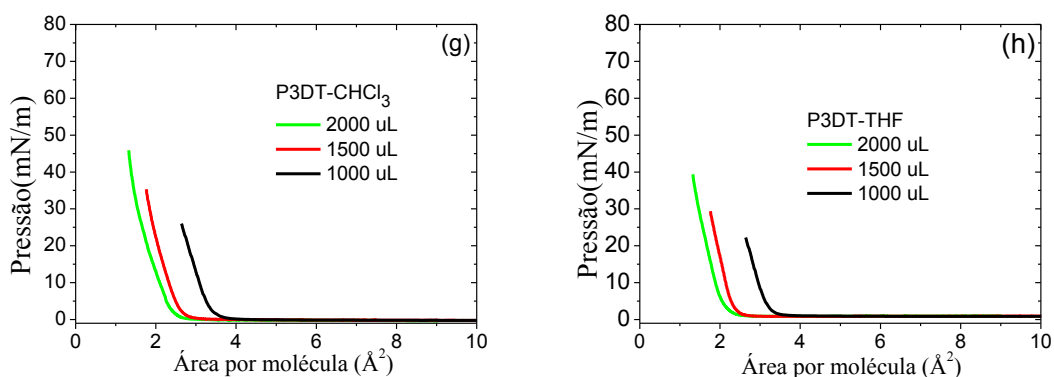


Figura 3.1: Isotermas de pressão de por área dos P3ATs (a) 50-P3BT-CHCl₃, (b) 50-P3BT-THF, (c) 67-P3HT-CHCl₃, (d) 67-P3HT-THF, (e) 50-P3OT-CHCl₃, (f) 50-P3OT-THF, (g) 50-P3DT-CHCl₃ e (h) 50-P3DT-THF.

A partir das isotermas acima pode-se estimar a área por molécula dos filmes Langmuir-P3ATs, Figura 3.2 e Figura 3.3. Esta área é calculada através de uma reta tangente à fase condensada. Pode-se observar que o valor desta área se altera com o volume espalhado da solução, ou seja, foi constatado que a área média das moléculas diminui quanto maior é o volume espalhado da solução. Tal fato pode ser atribuído à formação de domínios entre as moléculas enquanto elas são espalhadas e comprimidas. Estes domínios podem ser pequenos agregados de moléculas ligadas por interações fracas³⁴.

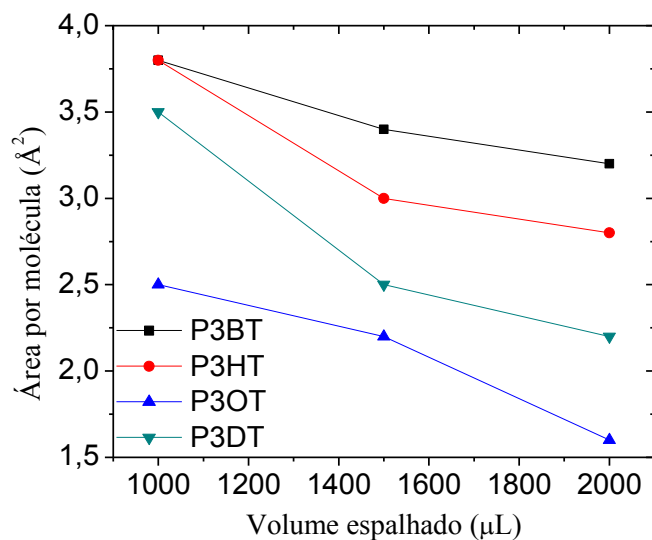


Figura 3.2: Ilustração gráfica da área por molécula dos politiofenos solubilizados em clorofórmio. As linhas no gráfico somente servem como um guia para os olhos.

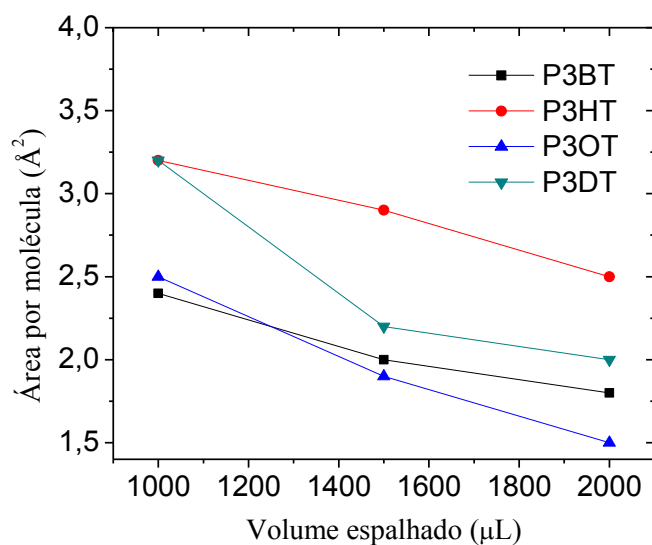


Figura 3.3: Ilustração gráfica da área por molécula dos politiofenos solubilizados em THF. As linhas no gráfico somente servem como um guia para os olhos.

A Figura 3.2 mostra que existe uma relação entre o tamanho da cadeia lateral e a área por molécula, ou seja, quando menor a cadeia lateral maior a área por molécula. A única exceção fica por conta do P3DT que apresentou maior área por molécula do que o P3OT, o que pode ser devido ao fato das interações do tipo estéricas começam a ganhar

importância indo contra as do tipo de Van der Waals. Por outro lado, as curvas área por molécula vs. volume espalhado (Figura 3.3) apresentam um comportamento aleatório, não sendo possível inferir uma relação entre a cadeia lateral vs. área por molécula, esse fato possivelmente se deve pela ida do THF para água, que será descrito abaixo.

Quando se compara os diferentes solventes, os ri-P3ATs-CHCl₃ apresentaram uma área média por molécula maior do que os ri-P3ATs-THF como, por exemplo, o 50-P3BT (volume 1500 µL) apresenta uma área por molécula de 3,5 Å² (clorofórmio) e uma área de 2,0 Å² (THF). Isso se deve provavelmente a maior afinidade do THF com a água. Portanto, quando a solução é espalhada o THF vai para a água e consequentemente há uma maior formação de agregados. Por outro lado, quando solubilizado em clorofórmio (menor afinidade com a água) há uma menor formação de agregados evidenciando um melhor espalhamento do material sobre a subfase aquosa⁶².

Com o intuito de observar o efeito da concentração da solução na formação dos filmes Langmuir, fez-se um estudo do comportamento das isotermas de pressão com diferentes valores de concentração. Para a realização deste estudo é necessário que a quantidade de material espalhada na subfase aquosa seja constante. Portanto, é preciso haver uma relação entre os valores de concentração e volume espalhado: 0,1 mg/mL (3000 µL), 0,2 mg/mL (1500 µL) e 0,4 mg/mL (750 µL).

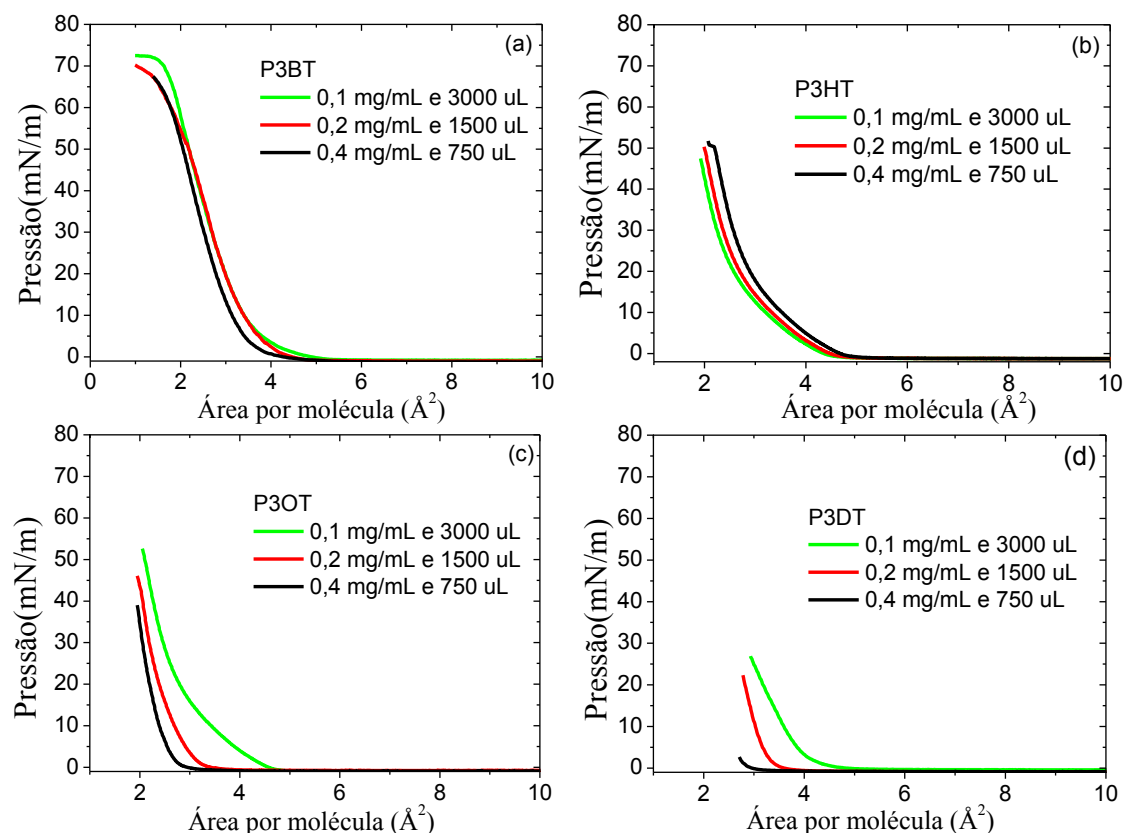


Figura 3.4: Isotermas de pressão de superfície do ri-P3ATs em Clorofórmio, variando a concentração da solução e o volume espalhando. (a)50-P3BT, (b)67-P3HT, (c)50-P3OT e (d)50-P3DT.

A Figura 3.4 apresenta as isotermas de pressão de superfície variando a concentração e o volume espalhado, mas mantendo a quantidade de material espalhado constante, para os polímeros 50-P3BT, 67-P3HT, 50-P3OT e 50-P3DT. As isotermas de pressão de superfície do 50-P3BT e do 67-P3HT não apresentaram praticamente variações, indicando que a concentração das soluções e os volumes espalhados praticamente não influenciam na formação dos filmes Langmuir, obtendo a área por molécula de $3,5 \text{ Å}^2$ (50-P3BT) e $2,8 \text{ Å}^2$ (67-P3HT).

Por outro lado, os polímeros 50-P3OT e 50-P3DT, apresentaram uma variação da área por molécula com o uso de diferentes concentrações de solução, para o 50-P3OT de $3,1 \text{ Å}^2$ a $2,5 \text{ Å}^2$ e para o 50-P3DT de $3,9 \text{ Å}^2$ a $2,8 \text{ Å}^2$. Nesses casos o aumento da concentração resultou em uma diminuição da área por molécula, o que pode ser

devido à presença de uma maior interação entre as cadeias laterais, resultando em uma maior formação de aglomerados tal comportamento foi observado para ambos os solventes*.

Para determinar a influência da velocidade das barreiras sobre as isotermas de pressão a velocidade de compressão dos filmes de Langmuir foi alterada com os seguintes parâmetros 5 mm/mim, 10 mm/mim e 15 mm/mim. As isotermas não sofreram alteração devido a variação da velocidade da barreira, portanto este parâmetro não influencia a formação dos filmes.

Assim, a partir destas análises, foram estabelecidos como condições ótimas os seguintes parâmetros: volume espalhado (1500 μ L), velocidade da barreira (10 mm/mim) e concentração da solução (0,2 mg/mL); que serão utilizadas para a obtenção dos filmes LB dos ri-P3ATs e rr-P3ATs, conforme será visto nas próximas seções.

3.1.2 P3ATs regioregulares *versus* P3ATs regioirregulares

Os P3ATs regioregulares adquiridos comercialmente da Sigma-Aldrich são materiais bem caracterizados na literatura e utilizados em diversas aplicações, como descrito anteriormente. Todavia, sua deposição na forma de filmes LB ainda se encontra em fase de estudo. Por essa razão, os filmes de Langmuir dos rr-P3ATs também foram estudados e comparados com os resultados obtidos para o ri-P3ATs.

A Figura 3.5 apresenta as isotermas de pressão de superfície obtidas para os rr-P3ATs em clorofórmio (concentração de 0.2 mg/mL e volume espalhado 1500 μ L). Em caráter comparativo, as isotermas de pressão obtidas para os ri-P3ATs (clorofórmio) nas mesmas condições de fabricação, são novamente apresentadas*.

*Isotermas ri-P3ATs não apresentadas devido ao comportamento semelhante.

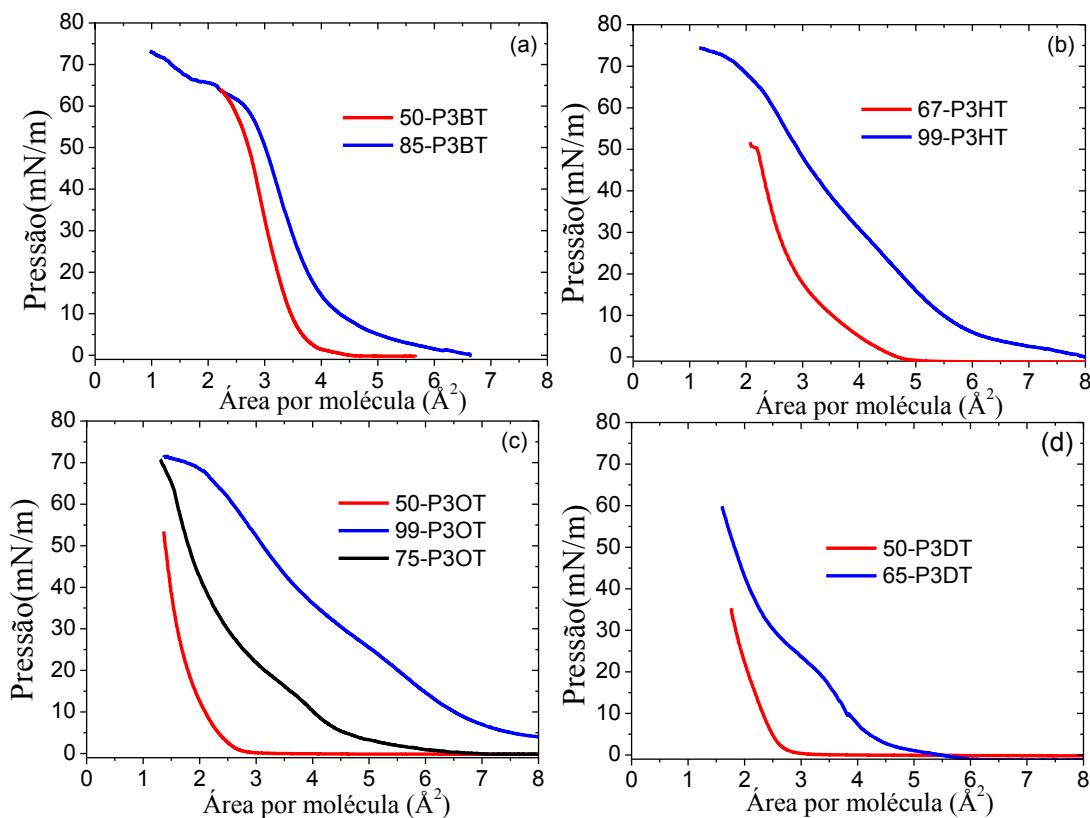


Figura 3.5: Isotermas de pressão dos P3ATs regioregular e regioirregular (0,20 mg/ mL e 1.500 μ L), solubilizado em Clorofórmio. (a) P3BT, (b) P3HT, (c) P3OT e (d) P3DT.

Na Figura 3.5 estão apresentadas as isotermas de pressão de superfície dos regioregulares e regioirregulares solubilizados em clorofórmio. A Tabela 3.1 apresenta os valores para a área por molécula dos polímeros dissolvidos em clorofórmio e THF.

Tabela 3.1: Valor da área por molécula para os P3ATs com volume de 1500 uL e concentração de 0,2 mg/mL.

Área Por molécula		
	Clorofórmio	THF
50-P3BT	3,4	2,0
85-P3BT	4,3	4,1
67-P3HT	3,0	2,9
99-P3HT	5,5	5,2
50-P3OT	2,2	1,9
75-P3OT	3,0	2,7
99-P3OT	6,2	5,5
50-P3DT	2,5	2,2
67-P3DT	3,2	2,9

Como pode ser observado, a área média por molécula dos rr-P3ATs são maiores que as dos regioirregulares, isso ocorre provavelmente devido a linearidade das cadeias dos regioregulares, ao contrário dos ri-P3ATs que apresentam maiores números de defeitos, gerando um maior enovelamento.

Pela Tabela 3.1 fica nítido observar que o arranjo das moléculas na subfase aquosa é distinto para os dois tipos dos P3ATs (**ri** ou **rr**). A maior área por molécula ($6,2 \text{ \AA}^2$) foi obtida para o 99-P3OT, que é até três vezes maior que na forma regioirregular. Esse resultado indica que a forma regioregular apresenta menor formação de agregados na subfase, tal suposição será confirmada com os resultados apresentados nas medidas de BAM. Alguns trabalhos relatam que há uma variação de área por monômero em derivados do politiofeno de $28 \text{ \AA}^2$ a $14,7 \text{ \AA}^2$ dependendo do ângulo do anel tiofênico com a subfase aquosa, sendo que a maior área seria para o caso em que o anel estivesse paralelo (0°) à subfase e a menor perpendicular (90°)⁶³. Isto evidencia que há formação de agregados nos filmes Langmuir dos P3ATs fabricados

nesse trabalho, pois a maior área obtida foi de $6,2 \text{ \AA}^2$, ou seja, não há uma monocamada verdadeira.

Comparando o formato das isotermas de pressão entre os regioiregulares e regioirregulares pode-se relatar uma similaridade no caso do P3BT e P3HT, que ao ser transferido para o substrato sólido apresenta grande semelhança entre suas duas formas como será apresentado nas figuras de AFM. Este formato similar entre as isotermas se perde com o aumento da cadeia lateral, possivelmente devido ao aumento dos aglomerados para os regioirregulares.

Portanto para os politofenos com 8 e 12 carbonos na cadeia lateral é possível observar a formação de “patamares” nas isotermas de pressão dos regioiregulares. Esses “patamares” são regiões de transição, alguns autores identificam esses patamares como o colapso da monocamada, porém nesse caso pode-se considerar que há uma maior formação de aglomerados no filme Langmuir a partir desse patamar. Tal fato não pôde ser observado para os regioirregulares por esses apresentarem maior enovelamento da cadeia.

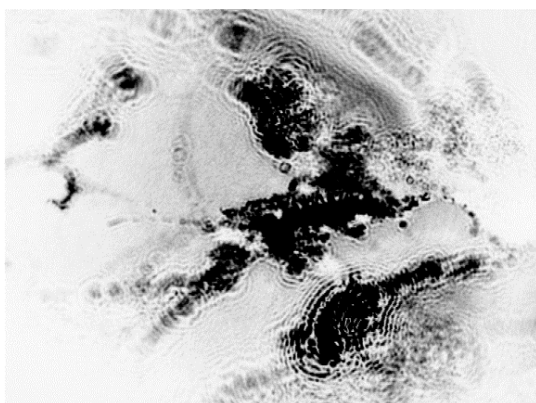
A estabilidade dos filmes de Langmuir é um parâmetro importante na fabricação dos filmes LB desses materiais, assim, filmes preparados nas mesmas condições dos apresentados na Figura 3.1 foram deixados por cerca de 2 horas sob a pressão de 20 mN/m. Foi constatada uma perda de área no início do processo (5 minutos), mas ao longo desse processo a área se manteve aproximadamente constante com apenas 7% de perda para todos os polímeros em ambos solventes. Também foram feitas medidas da pressão de colapso para os dois polímeros. Os rr-P3ATs colapsaram em $\sim 70 \text{ mN/m}$, enquanto os ri-P3ATs em $\sim 60 \text{ mN/m}$. A maior pressão de colapso dos rr-P3ATs pode ser devido às diferenças no empacotamento de ambos os polímeros, sugerindo uma arquitetura mais sólida dos filmes do rr-P3ATs.

3.1.3. Microscopia do Ângulo de Brewster

Foram realizadas medidas de BAM com o intuito de observar os filmes de Langmuir na fase gasosa. Os experimentos foram realizados na fase gasosa, pois o volume da cuba e o software não permitiam volumes maiores para alcançar a fase condensada. Estas medidas foram realizadas com os seguintes parâmetros: solução de

P3ATs: concentração: 0,2 mg/mL (clorofórmio) e volume espalhado - 1500 μ L. Como explicado na seção 2.2.2, as fotos obtidas pela câmera de CCD do equipamento registram a intensidade do laser refletido sobre a água, sendo a parte escura a água e as partes mais claras o material espalhado, o aumento da intensidade da parte branca sugere uma maior espessura do filme no local. Essa medida foi realizada nos materiais: P3BT, P3HT e P3OT para caracterizar e investigar como a regioregulariedade influencia do arranjo molecular da monocamada interface ar/água.

a)50-P3BT



b)85-P3BT

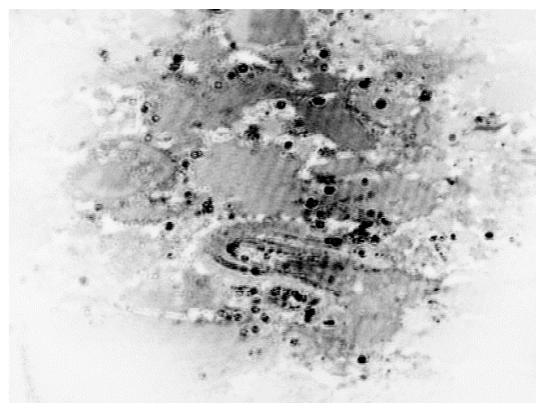
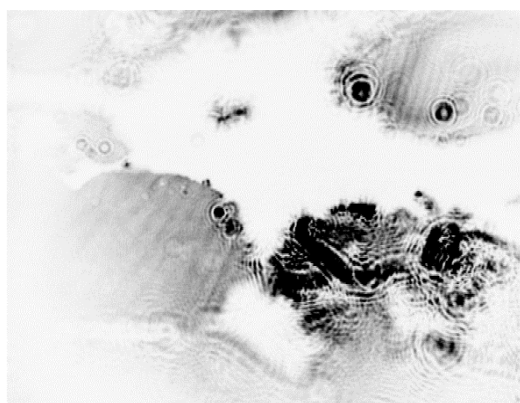


Figura 3.6:(a)50-P3BT (b)85-P3BT solubilizados em Clorofórmio

a)67-P3HT



b)99-P3HT

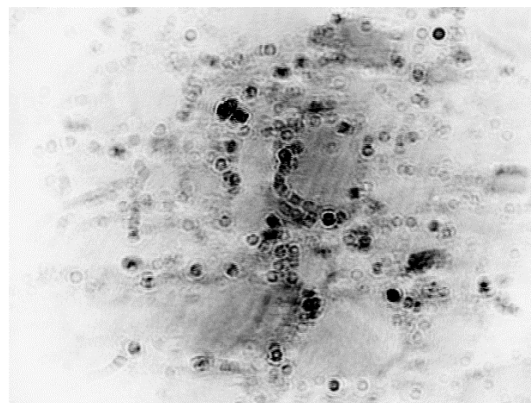


Figura 3.7:(a)67-P3HT (b)99-P3HT solubilizados em Clorofórmio.

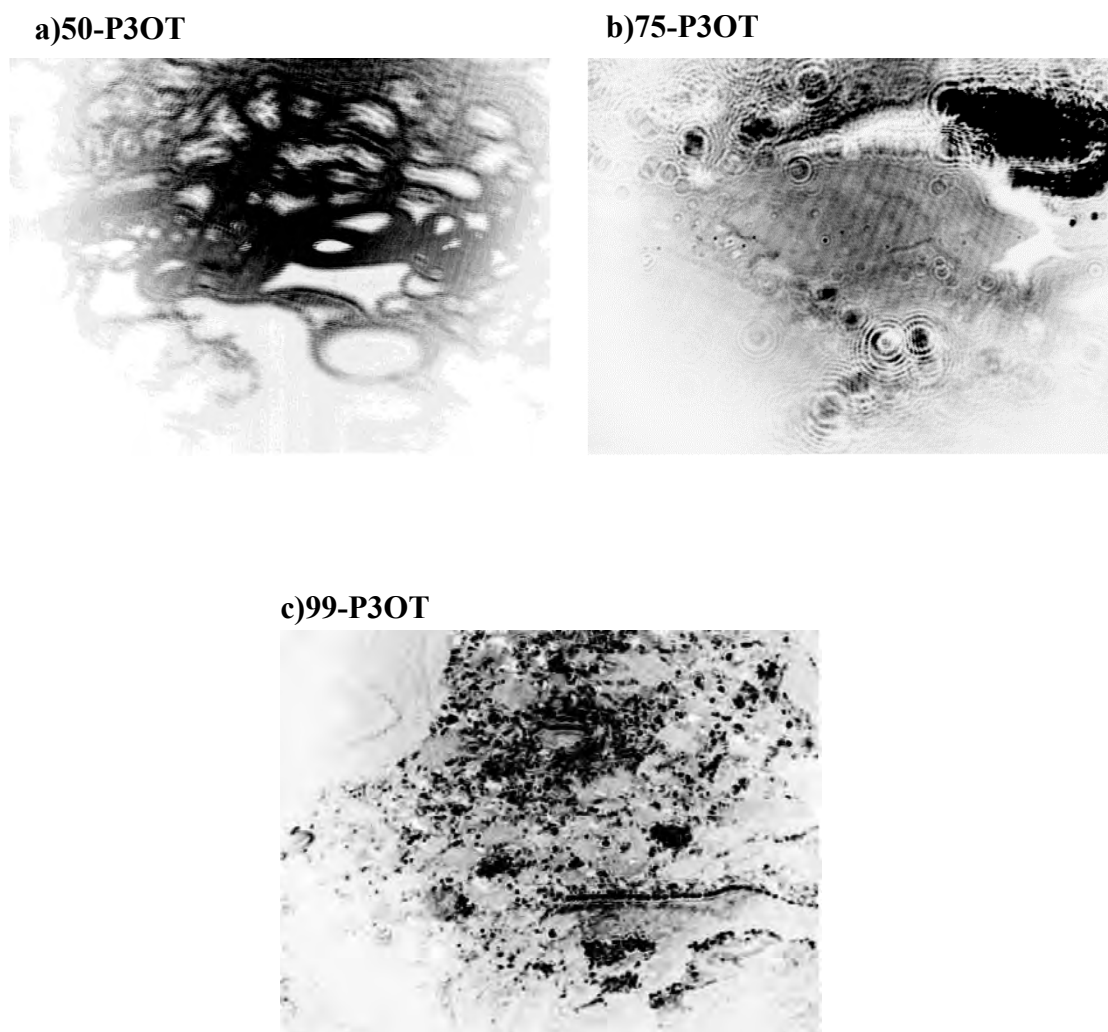


Figura 3.8: (a)50-P3OT (b)75-P3OT e (c) 99-P3OT solubilizados em Clorofórmio.

As imagens apresentadas na Figura 3.6, Figura 3.7 e Figura 3.8 ilustram uma maior formação de agregados quanto menor o grau de regioregularidade, evidenciando uma maior homogeneidade nos filmes regioregulares (85-P3BT, 99-P3HT e 99-P3OT), corroborando com os resultados obtidos nas isotermas de pressão (item 3.1.2, Figura 3.5).

Outro fato é a relação entre a formação de aglomerados e o aumento da cadeia lateral para os regioirregulares, essa diferença fica evidente quando comparado o 50-P3OT(regiões de grande aglomeração) e o 50-P3BT(regiões de pequena aglomeração). As medidas utilizando o P3DT não foram possíveis pelo seu alto nível de aglomeração e pela capacidade da cuba.

3.2 Filmes LB

O processo de fabricação dos filmes LB é controlado por computador e o processo ocorre em três estágios. Na primeira fase, o filme Langmuir é feito como discutido anteriormente, sendo inseridos no computador alguns parâmetros como: concentração da solução, peso molecular do monômero, volume espalhado e as dimensões do substrato onde o filme LB será transferido. As dimensões do substrato serão utilizadas para o cálculo da taxa de transferência (TR).

As compressões dos filmes, nesse trabalho, foram realizadas com velocidade constante de 10 mm/mim, à pressão de deposição de 20 mN/m. Ao alcançar tal pressão, o sistema passa para a segunda etapa do processo que consiste no movimento vai e vem das barreiras para manter a pressão de superfície do filme constante.

A velocidade das barreiras nesse movimento não é a mesma da compressão inicial, mas um valor que proporciona a menor variação de pressão dos filmes. Nos experimentos realizados neste trabalho, este valor variou de 1 a 5 mm/mim.

Este processo para alcançar a estabilidade dos filmes levou de 15 a 30 minutos. Com a estabilidade alcançada, é dado início a terceira fase do processo que consiste na transferência do filme Langmuir para o substrato. A imersão ou a emersão do substrato da água é feita de modo controlado, as velocidades do “dipper” e os tempos de espera, também, são controlados pelo computador.

Neste trabalho foram feitos diversos experimentos para determinar qual o melhor valor para essas velocidades analisando os valores da TR. Para ambos os P3ATs (**rr** ou **ri**) em ambos solventes (clorofórmio e THF) foi obtido o mesmo valor de velocidade: 0,5 mm/mim para a retirada do substrato, sendo todos os filmes LB apresentados neste trabalho são constituídos de uma única camada.

3.2.1. Caracterização dos filmes LB

3.2.1.1. Medidas de Espessura

Com o auxílio do perfilômetro descrito no item 2.2.3.3 foi possível medir as espessuras dos filmes LB, cujos valores estão apresentados na Tabela 3. 2.

Tabela 3. 2: Medidas de espessura para os filmes LB.

Regioirregulares	Espessura (nm)		Regioregulares	Espessura (nm)	
	Clorofórmio	THF		Clorofórmio	THF
50-P3BT	24	25	85-P3BT	23	24
67-P3HT	33	38	99-P3HT	23	33
			75-P3OT	46	52
50-P3OT	68	72	99-P3OT	25	28
50-P3DT	87	97	67-P3DT	49	55

As medidas foram feitas em lugares distintos da amostra, sendo a média dessas apresentadas na Tabela 3. 2. Como pode ser observado os materiais solubilizados em THF apresentam uma maior espessura, devido a maior formação de agregados, confirmando o que foi relatado nos itens 3.1.2 e 3.1.3. Vale ressaltar, que para os materiais regioirregulares a espessura aumentou com o aumento da cadeia lateral, tal fato era esperado devido a maior aglomeração entre as cadeias gerada pelas forças de Van der Waals. Para os regioregulares houve menor variação da espessura em função do aumento da cadeia lateral, Por outro lado, o 67-P3DT e o 75-P3OT, apresentaram maior espessura devido ao menor grau de regioregularidade.

3.2.1.2 Medidas Elétricas

Para as medidas de condutividade elétrica dc utilizou-se somente os filmes LB com espessuras acima de 60 nm, para assegurar o recobrimento total dos eletrodos interdigitados. Portanto, para esse estudo, utilizou-se filmes LB (uma monocamada) do

50-P3OT e do 50-P3DT. Os filmes LB 50-P3OT foram depositados com diferentes pressões de deposição (20, 30 e 40 mN/m). No caso dos filmes LB do 50-P3DT os filmes foram depositados a 20 mN/m. Todas as deposições foram feitas em pares, mas foram apresentados apenas os maiores valores de condutividade para cada pressão de deposição, os gráficos Corrente vs. Tensão dos materiais estão apresentados na Figura 3.9.

Como era esperado as curvas obtidas são lineares evidenciando um comportamento ôhmico. Dessa forma através de um ajuste linear ($y=ax$) das curvas pode-se identificar o valor da resistência do material em questão. A partir da relação $\rho = \frac{l}{A} \cdot a$ é possível estimar o valor para a condutividade elétrica (ρ) de do material. A razão l/A para os eletrodos interdigitados é calculada através da constante de cela, utilizando o método desenvolvido por Olthuis et al⁶⁴(Apêndice). Para o eletrodo interdigitado em questão com as dimensões descritas no item 2.2.3.2, o valor da constante de cela é $5,1 \text{ m}^{-1}$.

Através da inclinação dessas retas foi possível calcular as condutividades desses materiais, como discutido anteriormente na seção 2.2.3.2, que estão apresentadas na Tabela 3.3.

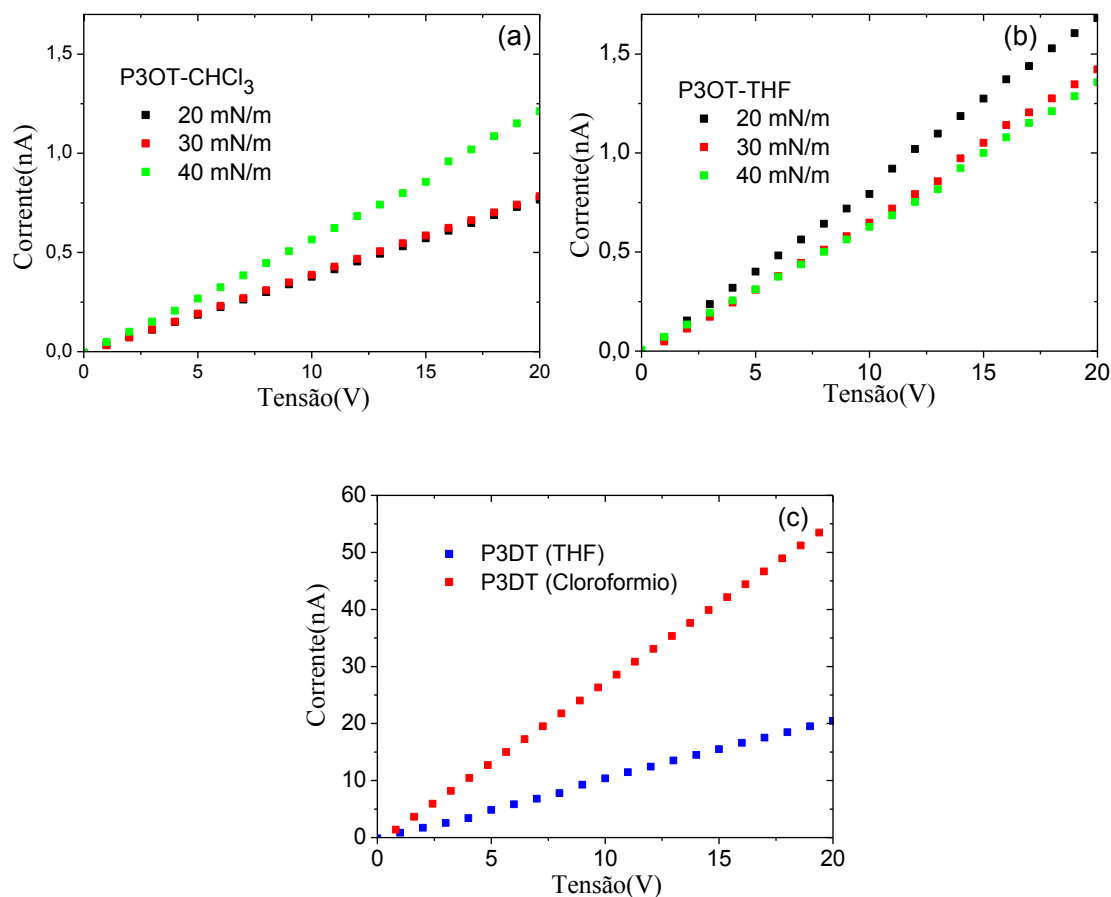


Figura 3.9: Corrente vs. Tensão dos P3ATs (a)50-P3OT-CHCl₃, (b)50-P3OT-THF, c)50-P3DT-CHCl₃e 50-P3DT-THF.

Em todos os gráficos de Corrente vs. Tensão pode-se observar que a mudança de pressão de deposição tem pouca influência sobre esta propriedade dos filmes. Na Tabela 3.3 estão descritos os valores da condutividade para o 50-P3OT e 50-P3DT.

Tabela 3.3: Valores da condutividade elétrica do 50-P3OT e do 50-P3DT diluídos em Clorofórmio e THF.

50-P3OT		
Condutividade (S/m)		
Pressão de deposição	Clorofórmio	THF
20 mN/m	$2,0 \times 10^{-10}$	$4,4 \times 10^{-10}$
30 mN/m	$2,0 \times 10^{-10}$	$3,7 \times 10^{-10}$
40 mN/m	$3,1 \times 10^{-10}$	$3,5 \times 10^{-10}$
50-P3DT		
Condutividade (S/m)		
Pressão de deposição	Clorofórmio	THF
20 mN/m	$5,4 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-9}$

Como pode ser observado na Tabela 3.3 os materiais solubilizados em THF apresentam maior valor de condutividade do que os solubilizados em clorofórmio, isso provavelmente se deve a maior formação de aglomerados nos filmes LB fabricados a partir do solvente THF, evidenciado nas medidas de isoterma de pressão. Este mesmo efeito é observado nos filmes LB 50-P3DT. Todavia no caso do 50-P3DT este efeito é mais evidente, sendo que o valor da condutividade LB 50-P3DT-THF é quase uma ordem de grandeza maior do que o LB 50-P3DT-CHCl₃. Esta diferença nos valores de condutividade provavelmente é associada a diferentes arranjos moleculares do polímero na forma de filmes LB proveniente do tamanho da cadeia lateral.

3.2.1.3. Microscopia de Força Atômica

Para a obtenção das imagens por AFM, os materiais foram depositados em vidro hidrofóbico com os seguintes parâmetros: 1500 µl, 0,2 mg/mL e 20 mN/m. O modo de contato foi utilizado para mapeamento das superfícies aplicando uma força sobre a ponta de 5 µN, o campo de varredura da ponta foi de 100 µm². As imagens estão apresentadas nas figuras abaixo.

1) Filmes LB –P3BT (99 e 50)

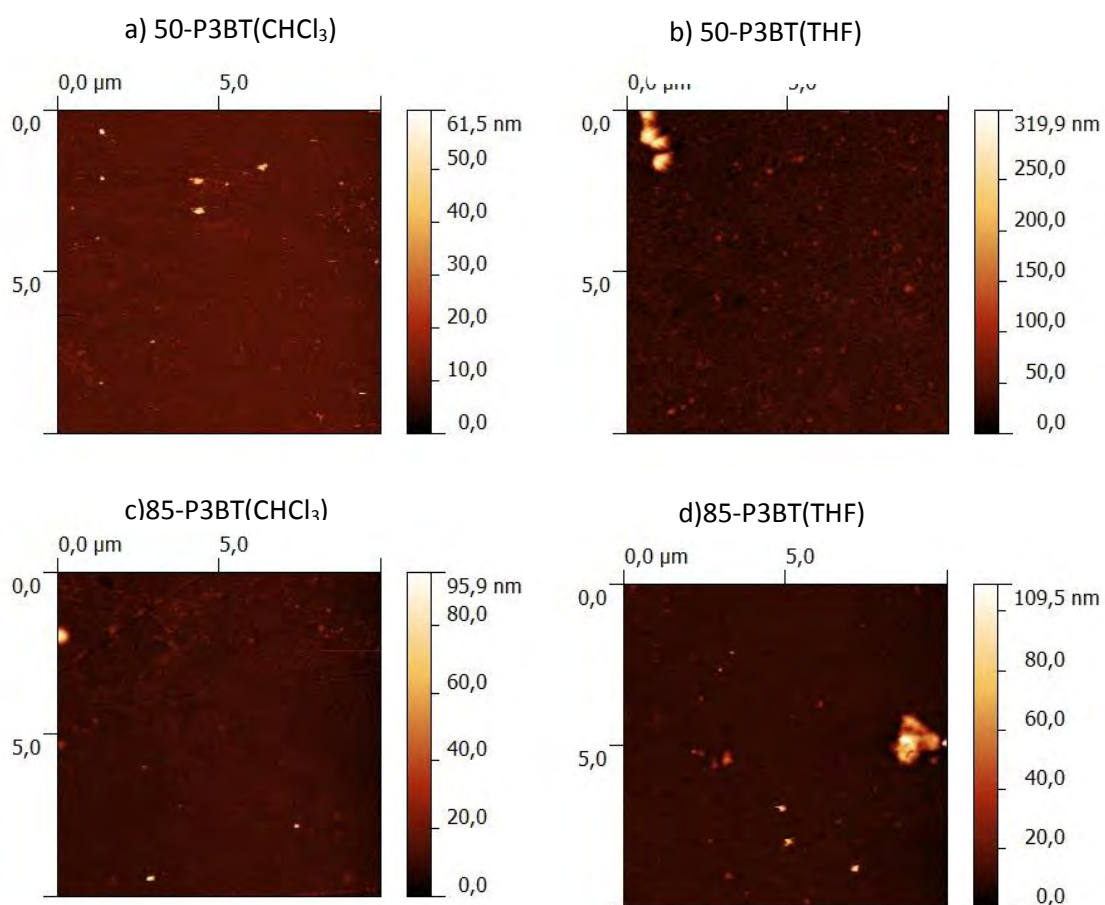


Figura 3.10: Imagens obtidas por AFM para os filmes LB (a)50-P3BT (CHCl₃); (b) 50-P3BT (THF); (c) 85-P3BT (CHCl₃); (d) 85-P3BT em THF.

2) Filmes LB-P3HT(99 e 67)

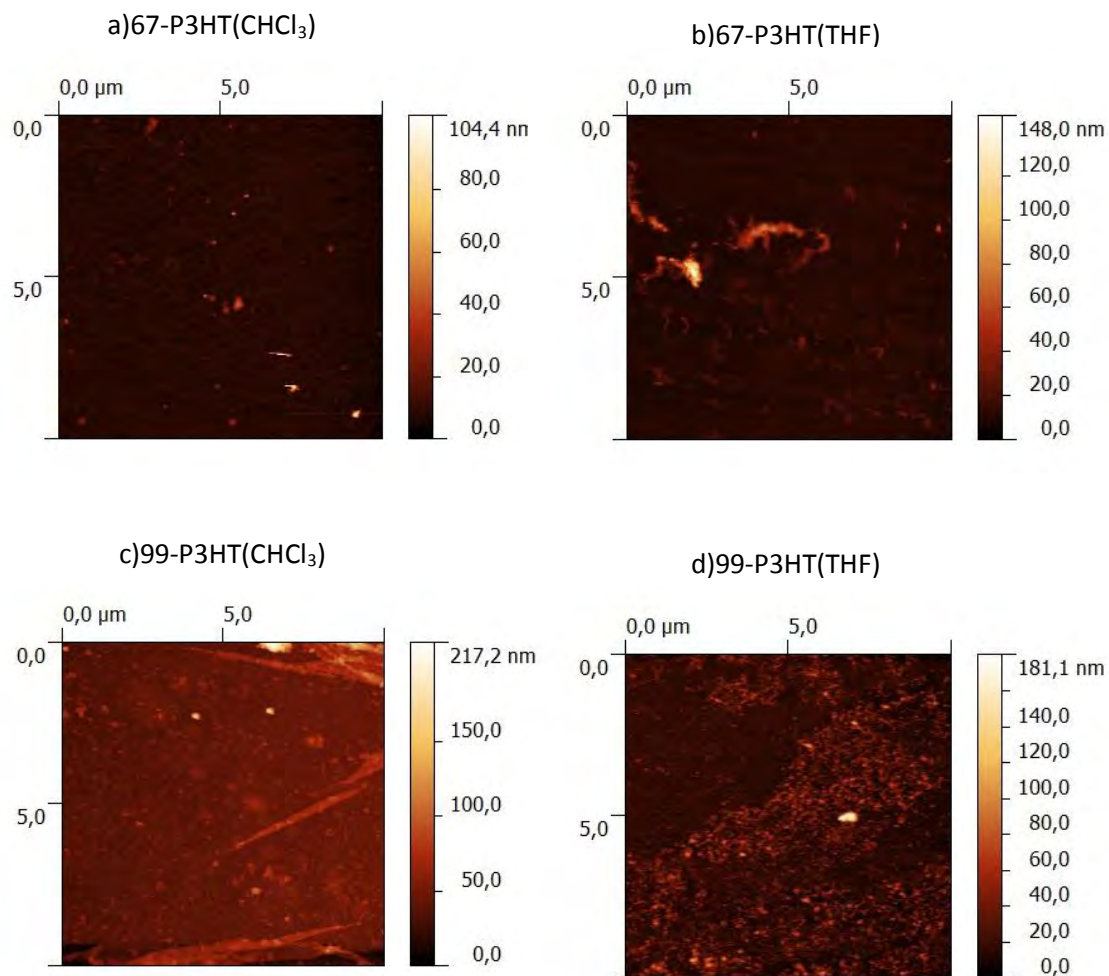


Figura 3.11: Imagens obtidas por AFM para os filmes LB (a)67-P3HT (CHCl_3); (b) 67-P3HT (THF); (c) 99-P3HT (CHCl_3); (d) 99-P3HT em THF.

3) Filmes LB-P3OT (99 , 75 e 50)

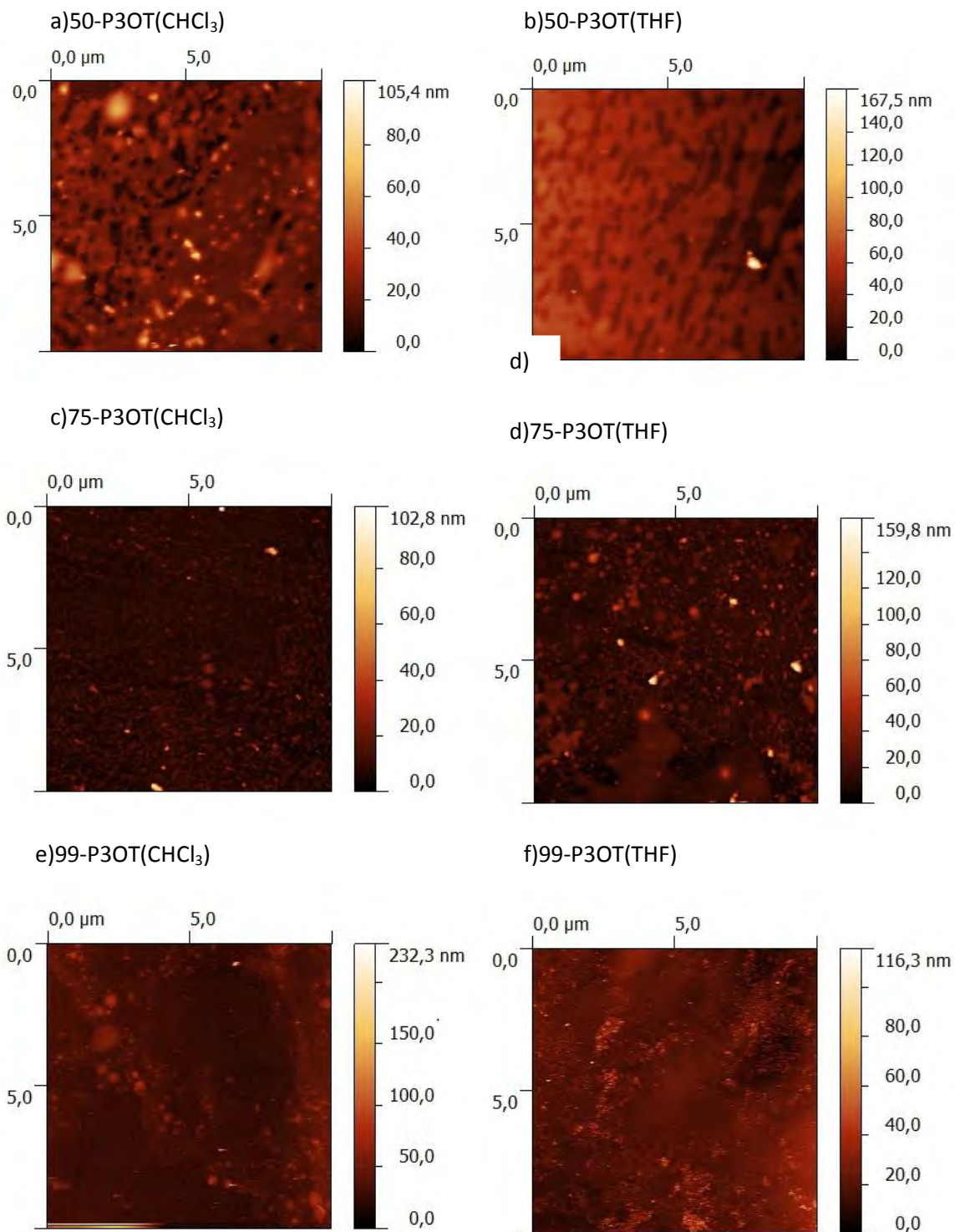


Figura 3.12: Imagens obtidas por AFM para os filmes LB (a)50-P3OT (CHCl₃); (b) 50-P3OT (THF); (c) 75-P3OT (CHCl₃); (d) 75-P3OT em THF; (e) 99-P3OT (CHCl₃); (f) 9-P3OT em THF.

4) Filmes LB-P3DT (67 ou 50)

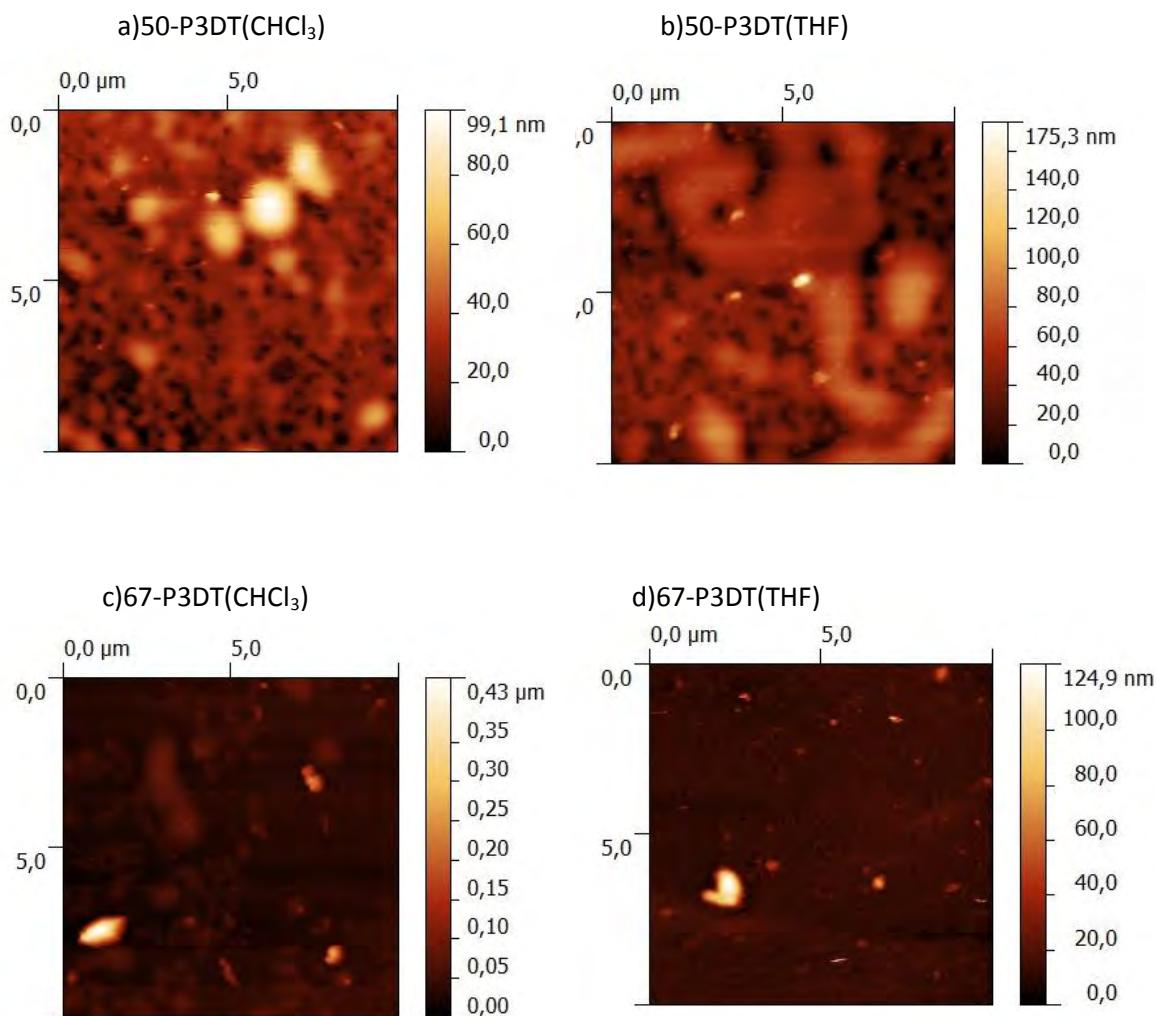


Figura 3.13: Imagens obtidas por AFM para os filmes LB (a)50-P3DT (CHCl₃); (b) 50-P3DT (THF); (c) 67-P3DT (CHCl₃); (d) 67-P3DT em THF.

O que podemos observar, nas imagens de AFM, é que há uma tendência de maior formação de aglomerados com o aumento da cadeia lateral, esse fato fica ainda mais evidente se compararmos o 50-P3BT com o 50-P3DT apresentados na Figura 3.10 e na Figura 3.13, com as medidas de BAM confirmando esses resultados. No caso do P3BT suas formas regioregulares e regioirregulares não apresentam muitas diferenças, porém com o aumento da cadeia lateral, caso do P3DT, essa diferença fica mais acentuada, corroborando com as isotermas de pressão apresentadas no item 3.1.2, onde o P3BT apresenta isotermas semelhantes entre as suas duas formas. Para o P3OT, Figura 3.12, as formas com 50 % e 75 % de ligações HT apresentaram maiores

aglomerados e o 99-P3OT uma maior homogeneidade. Em relação aos solventes, aparentemente, os resultados indicam que os P3OTs solubilizados em clorofórmio apresentaram maior homogeneidade do que os solubilizados em THF. Esse fato pode ser evidenciado através da observação da imagem apresentada na Figura 3.9, para o 99-P3HT.

3.2.1.4 Medidas Ópticas: Absorção UV-Vis

Para as medidas de absorção no UV-Vis, os filmes LB dos rr-P3ATs e ri-P3ATs foram depositados sobre lâminas de vidro submetidas a um procedimento para deixá-las hidrofóbicas, conforme apresentado na seção 2.2.3.1, utilizando os mesmos parâmetros para a obtenção dos filmes para às medidas elétricas, isto é, pressão de 20 mN/m e concentração de 0,2 mg/mL(CHCl_3 e THF). Os espectros de absorção normalizados desses filmes estão ilustrados na

Figura 3.14, cujos valores do comprimento de onda de máxima absorção estão apresentados na Tabela 3.4.

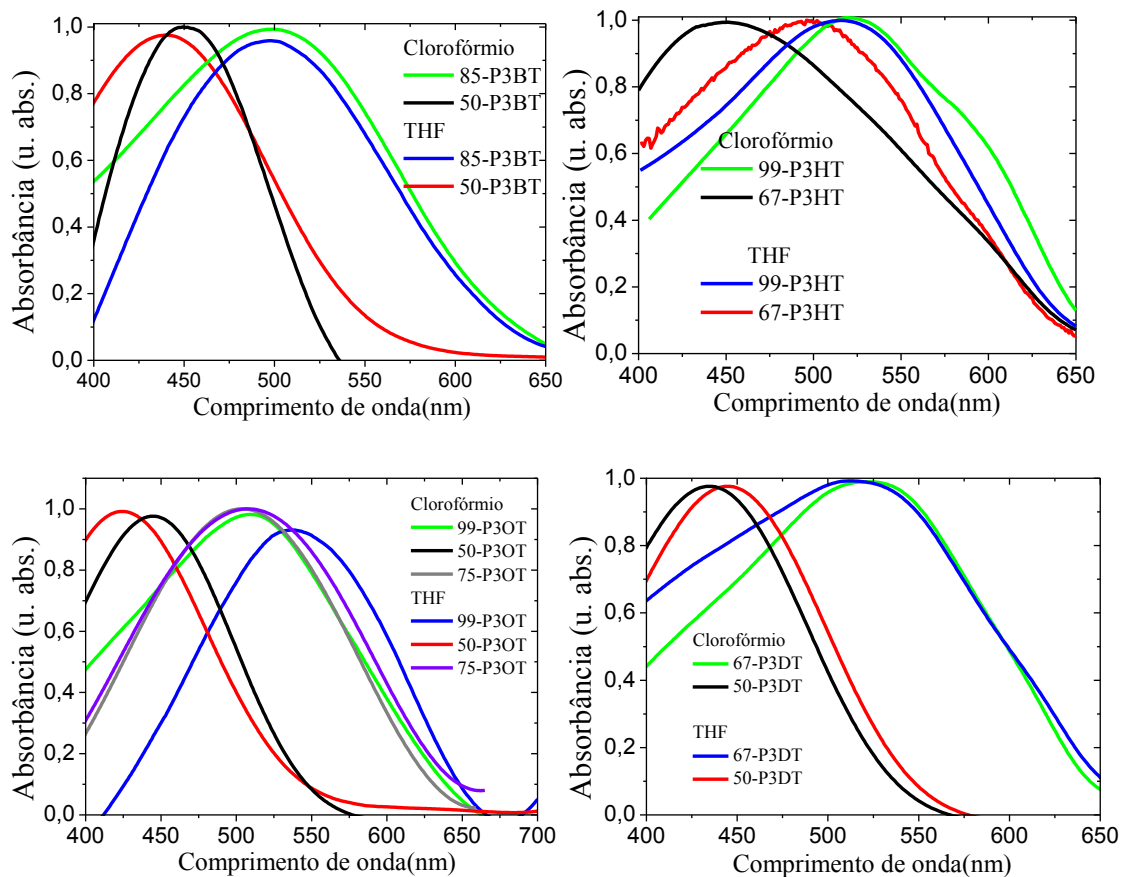


Figura 3.14: Espectros de Absorção UV-Vis normalizados dos filmes LB do rr-P3ATs e ri-P3ATs (clorofórmio/THF).

Tabela 3.4: Valores dos comprimentos de onda de máxima absorção para os filmes dos rr-P3ATs e dos ri-P3ATs obtidos a partir de suas soluções em clorofórmio e em THF.

Polímeros	λ_{max} (nm)	
	Clorofórmio	THF
50-P3BT	453	441
85-P3BT	498	496
67-P3HT	450	496
99-P3HT	511	527
50-P3OT	446	425
75-P3OT	511	518
99-P3OT	509	536
50-P3DT	442	446
67-P3DT	514	519

A configuração rr-P3ATs apresenta um deslocamento do comprimento de máxima absorção para o vermelho em relação às formas ri-P3ATs, isto indica um menor valor de energia de gap óptico (HOMO-LUMO), já esperado pela melhor linearidade das cadeias e por apresentar menor números de defeitos⁶⁵. Esse pico de absorção é característico dos derivados do politiofeno por apresentar uma região de baixa absorção em 350 nm, associada com transições localizadas π - π^* do anel tiofênico e uma região de alta intensidade acima de 350 nm associada a transições interbandas π - π^* , cujos picos variam com o tamanho da extensão conjugada¹⁹.

Como pode ser observado para os materiais regioirregulares que apresentam a mesma quantidade de ligações HT o máximo de absorção se encontra praticamente em torno de 450 nm, este fato é consistente com relação à absorção pela cadeia principal sendo que a cadeia lateral alquilada não contribui com a absorção, mas pode interferir no alinhamento da cadeia principal e consequentemente na absorção da cadeia principal. Nos regioregulares há uma diferença no máximo de absorção provavelmente devido às diferenças da quantidade de ligações HT.

3.2.1.4.1. Anisotropia óptica

Neste item apresenta-se os espectros de absorção polarizada dos filmes LB (1 camada) do P3BT e P3HT regioregulares (85 e 99 %HT) e do 50-P3BT e 67-P3HT regioirregulares (clorofórmio), preparados nas mesmas condições dos filmes usados na seção anterior (0,2 mg/mL, 20 mN/m e 1500 μ L). Somente os materiais solubilizados em clorofórmio apresentaram anisotropia óptica, podendo ser consequência do espalhamento do material sobre a cuba, discutido no item 3.1.1 e no item 3.1.2 para os demais materiais a diferença entre os espectros de absorção se mostrou muito pequena ou não apresentaram diferença.

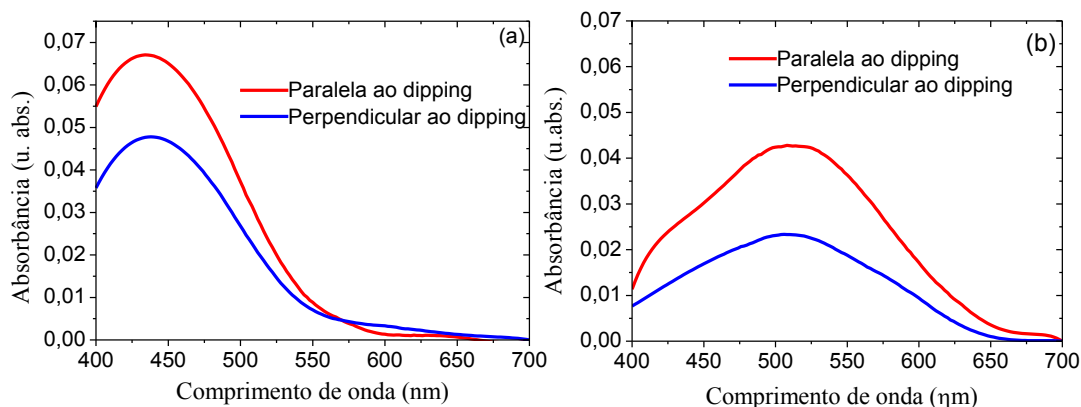


Figura 3.15: Gráfico de absorção óptica com luz polarizada, (a)50-P3BT e (b)67-P3BT ambos solubilizado em clorofórmio.

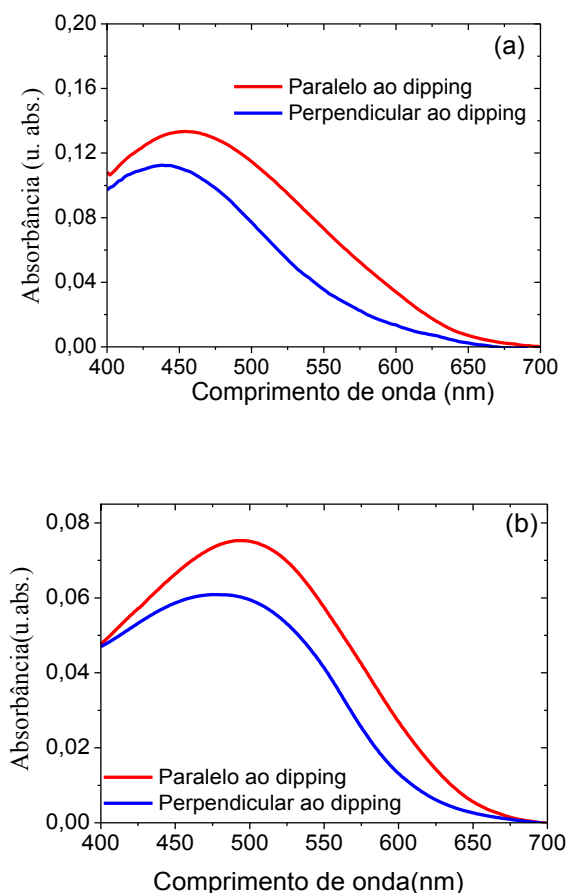


Figura 3. 16: Gráficos de absorção óptica com luz polarizada, (a) 67-P3HT e (b) 99-P3HT solubilizado em clorofórmio.

Segundo alguns autores⁶⁶, os filmes de politiofenos podem apresentar anisotropia dependendo do tipo de técnica de deposição utilizada, tal fato nos levou a investigar essa propriedade. A luz foi polarizada em dois sentidos, paralelo ao dipping e perpendicular ao dipping, conforme descrito no item 2.2.3.1. Como pode ser observado na Figura 3.15 e na Figura 3. 16 há um favorecimento do alinhamento do sentido paralelo ao dipping.

Para os dois materiais a forma regioregular apresentou maior diferença no espectro de absorção, sendo o 85-P3BT apresentou uma diferença de ~50% de absorção polarizada, e a forma regioirregular apresentou ~30% de absorção polarizada, com a maior absorção no sentido paralelo ao dipping. Esse maior alinhamento da forma

regioregular pode ser consequência dessa apresentar menor enovelamento entre as cadeias, possibilitando na hora da compressão um bom alinhamento e uma transferência mais ordenada.

Também foram calculados a razão dicróica (D) e o parâmetro de ordenamento dos planos (S), apresentados na Tabela 3.5 e na Tabela 3.6, onde A_p é o valor de máxima absorção paralelo ao dipping e A é o valor de máxima absorção perpendicular ao dipping.

Tabela 3.5: Fórmula do cálculo para a Razão de Dichroic e Parâmetro de ordenamento dos planos e seus respectivos valores para o 50-P3BT e 85-P3BT.

	Fórmula	Resultado (50%HT)	Resultado (85%HT)
Razão dicróica	$D = A_p/A$	1,40	1,87
Parâmetro de ordenamento dos planos	$S = (A_p - A)/(A_p + 2A)$	0,12	0,23

Tabela 3.6: Fórmula do cálculo para a Razão de Dichroic e Parâmetro de ordenamento dos planos e seus respectivos valores para o 67-P3HT e 99-P3HT.

	Fórmula	Resultado (50%HT)	Resultado (99%HT)
Razão dicróica	$D = A_p/A$	1,13	1,25
Parâmetro de ordenamento dos planos	$S = (A_p - A)/(A_p + 2A)$	0,04	0,08

A forma regioirregular apresentou maiores valores para a razão dicróica e para o parâmetro de ordenamento dos planos em relação à forma regioirregular, já esperando pelo melhor alinhamento das cadeias. O material P3BT apresentou um maior grau de anisotropia do que o P3HT podendo ser consequência do tamanho da cadeia lateral que com seu menor tamanho (P3BT) possibilita um melhor ordenamento no filme, já observada para outros filmes LB de polímeros conjugados⁶⁸. Outra característica é o deslocamento do máximo de absorção, que fica evidente para o P3HT, esse efeito é característico de sistemas complexos.

3.2.1.5. Estudos dos filmes LB dos P3ATs regioirregulares como sensores elétricos de compostos orgânicos voláteis

Trabalhos anteriores⁶⁷ mostraram a viabilidade do uso de filmes de derivados alquilados do politiofeno na detecção de compostos orgânicos voláteis (VOCs). Portanto, uma provável aplicação dos filmes LB P3ATs obtidos neste trabalho seria em sensores de gás, tais como, os VOCs. Nesta parte do trabalho, os filmes LB foram estudados como sensores elétricos de alguns desses compostos. As medidas foram realizadas conforme discutido na seção 2.2.3.2 Os filmes utilizados foram preparados em clorofórmio, nas condições de 0.2 mg/mL, 1500 μ L espalhados e 20 mN/m foi a pressão de deposição (1 camada).

A Figura 3.17 apresenta as respostas dos filmes LB do 50-P3OT(VOCs: THF/Metanol), pode-se observar que a resposta para o vapor de THF é maior do que pelo vapor de Metanol, sendo as respostas positivas, isto é, a corrente aumentou com a passagem do vapor.

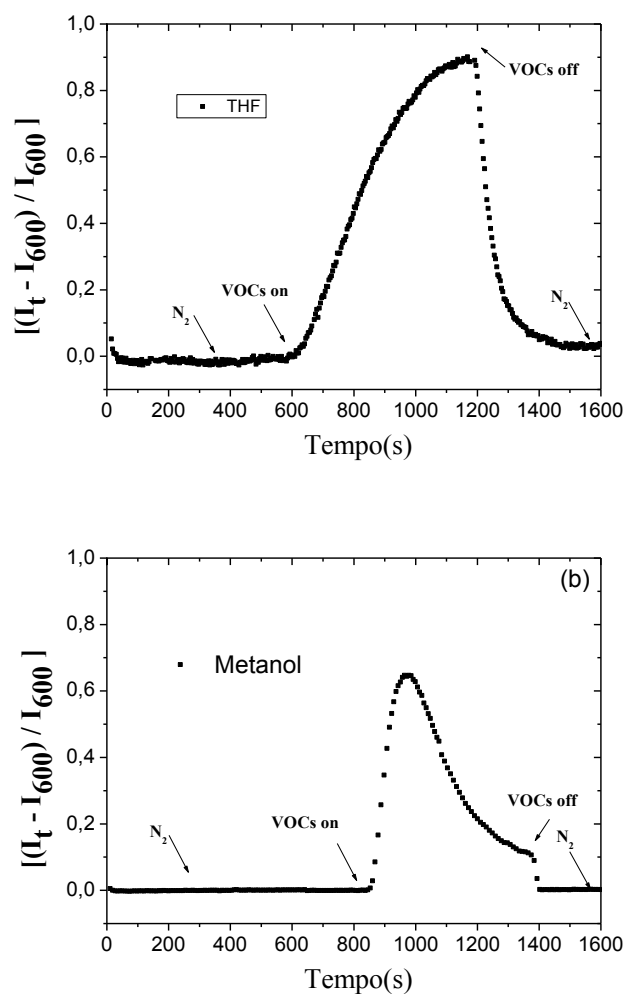


Figura 3.17: Variação da corrente normalizada versus tempo de exposição dos sensores usando como camada ativa o 50-P3OT (Clorofórmio); (a)VOC: THF e (b) VOC: Metanol.

Na Tabela 3.7 estão apresentados os valores em módulo da variação da corrente para os sensores descritos acima, sendo que o 50-P3OT apresentou uma maior variação da corrente para o vapor de THF do que o vapor de Metanol.

Tabela 3.7: Modulo da Variação da resposta dos sensores na presença dos VOCs.

Material (VOC)	Modulo da Variação da Resposta
P3OT(THF)	0,9
P3OT(Metanol)	0,65

Era esperado que a respostas aos VOCs fosse negativa⁵⁷, principalmente no caso do THF devido a sua propriedade de solubilizar o 50-P3OT, mas ocorreu um aumento da condutividade. Esse fato pode ser devido a locação do VOC nos contornos de grãos melhorando o *hopping* eletrônico.

CAPÍTULO 4

Conclusão

Os derivados do politiofeno, P3ATs, com diferentes graus de regioregulariedade e tamanhos de cadeia lateral foram estudados através da fabricação de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett. Neste estudo alguns parâmetros foram variados na tentativa de obter bons filmes. Os resultados obtidos a partir da variação destes parâmetros na formação dos filmes Langmuir serão apresentados a seguir:

- a. Concentração da solução: alterou-se este valor de 0,1 mg/mL a 0,4 mg/mL, de acordo com os experimentos realizados, a concentração de 0,2 mg/mL se mostrou a mais conveniente para a fabricação dos filmes Langmuir e consequentemente filmes LB.
- b. Velocidade de compressão: este parâmetro foi alterado e o que se constatou foi a não dependência da formação do filme de Langmuir da velocidade de compressão das barreiras.
- c. Volume espalhado: o que se observou foi que o aumento do volume da solução espalhada ocasionava uma diminuição da área por molécula do material em questão.
- d. Solvente: entre os dois solventes utilizados (Clorofórmio e THF) para fabricação dos filmes Langmuir dos P3ATs (**rr** ou **ri**), foi constatado que devido a maior afinidade do THF com a água, consequentemente acarreta uma maior formação de aglomerados sobre a subfase aquosa, ao contrário do clorofórmio.
- e. As medidas de BAM foram realizadas para o P3BT, P3HT e P3OT, onde foi apresentado como a regioregulariedade desses materiais influencia na aglomeração das cadeias. Pode-se inferir a partir dessas imagens que a forma regioregular apresenta uma melhor homogeneidade resultante da linearidade da cadeia e a forma regioirregular apresenta maior aglomeração.
- f. Após a caracterização dos filmes Langmuir dos P3ATs, foram determinados parâmetros ótimos para a fabricação de filmes LB: (concentração: 0,2 mg/mL, volume: 1500 μ L e velocidade da barreira: 10 mm/min).

Os filmes Langmuir dos P3ATS foram transferidos para diferentes substratos e caracterizados através de medidas de espessura, medidas elétricas, ópticas e microscópicas. As medidas de espessura comprovaram que o aumento da cadeia lateral para os regioirregulares geram maior aglomeração e consequentemente maior

transferência para o substrato. As curvas características I vs. V dos filmes mostraram um maior valor de condutividade dc com os filmes preparados a partir de filmes Langmuir do ri-P3OT (THF) e do ri-P3DT (THF), consequência de um melhor arranjo molecular.

Em relação às medidas de anisotropia óptica; apenas o P3BT(rr e ri) e o P3HT (rr e ri), solubilizados em clorofórmio apresentaram tal efeito. O maior grau de ordenamento foi observado para os materiais regioregulares, sendo que o P3BT apresentou maior anisotropia que o P3HT, devido a sua menor cadeia lateral que facilita uma melhor organização, efeito observado para derivados do poli(p-fenilenovinileno)⁶⁸.

As medidas de AFM confirmaram que os filmes LB dos regioregulares são mais homogêneos que os regioirregulares e também que o aumento da cadeia lateral para os regioirregulares causa uma maior aglomeração dos filmes.

Esse trabalho apresenta a possibilidade de fabricação de filmes LB de derivados alquilados do politiofeno, o que ainda não havia relatos na literatura. Abrindo assim a possibilidade do uso desses em dispositivos orgânicos onde reprodutibilidade e organização molecular são fatores determinantes.

Como proposições de trabalhos futuros estão estudos envolvendo outras técnicas experimentais e exploração mais aprofundada dos resultados aqui apresentados. Algumas sugestões de estudos seriam as seguintes: viabilizar as medidas de BAM com diferentes pressões de superfície aplicadas, na tentativa de observar a organização dos filmes Langmuir nas diferentes fases, medidas de PM-IRRAS, medidas de espectroscopia de impedância dos filmes LB com o intuito de esclarecer o efeito de aumento de condutividade destes quando expostos aos VOCs, além de a aplicação de outros compostos voláteis (apolares, por exemplo) e medidas de anisotropia elétrica nos filmes LB que apresentaram ordenamento.

CAPÍTULO 5

Referências

-
- ¹ Myriam Krasilchik, **Série os cientistas, a grande aventura da descoberta científica: "Berzelius"**. Editor Abril e Fundação Brasileira para o Desenvolvimento do Ensino e Ciência, 1971.
- ² Helmut R., **Hermann Staudinger and the Future of Polymer Research Jubilees - Beloved Occasions for Cultural Piety**, Angewandte Chemie International Edition v.43, 2004.
- ³ Sebastião V. Canevarolo, *Ciência dos Polímeros*, 2ª Edição, 2007.
- ⁴ Disponível em: http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1974/flory-autobio.html. Acesso em: 02. fev. 2010.
- ⁵ Fernando R. P., Ordenamento Ferromagnético em Poli(3-Hexiltiofeno) À Temperatura Ambiente, **Tese de Doutorado - Instituto de Física**, Universidade de São Paulo, 2009.
- ⁶ QUÍMICA NOVA NA ESCOLA Nº 11, MAIO 2000 'Polímeros condutores.
- ⁷ ATKINS, P.; LORETTA, J. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 2ed., 2001.
- ⁸ C. K. CHIANG et al., Electrical-conductivity in doped polyacetylene, **Physical Review Letters**, v. 39, p.1098-1101, 1977.
- ⁹ HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. **Synthetic Metals**, v. 125, p.23-42, 2001.
- ¹⁰ A.G. MACDIARMID, Synthetic metals: a novel role for organic polymers, **Synthetic Metals**, v. 125, p. 11-22, 2001.
- ¹¹ R.A. Zoppi and M. de Paoli, *Química Nova*, v.16, 560, 1993.
- ¹² T. BLYTHE, Electrical properties of polymers, **New York: Cambridge University Press**, p. 191, 1979.
- ¹³ P.E. Peierls, *Quantum Theory of solids*, **Clar. Press**, 1995.
- ¹⁴ Disponível em: http://www.google.com.br/images?q=homo+e+LUMO&hl=pt-BR&safe=off&prmd=ivns&source=lnms&tbs=isch:1&ei=9_dJTfnGH4qr8Ab7iLm1Dg&sa=X&oi=mode_link&ct=mode&cd=2&ved=0CAwQ_AUoAQ&biw=1366&bih=607. Acesso em: 02. Fev.2010.
- ¹⁵ M. Raposo, O.N. Oliveira Jr., **Braz. J. Phys**, 28, 2, 1998.
- ¹⁶ W.P. Su et al., Soliton excitations in polyacetylene, **Phys. Rev.**, v. 22, 2099, 1980.

-
- ¹⁷ Clarissa A.O., “Estudo das propriedades elétricas e ópticas de dispositivos eletroluminescentes poliméricos”, **Tese de Doutorado**, Universidade de São Paulo, 2004.
- ¹⁸ HEEGER, A. J., Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, **Synthetic Metals**, v. 125, p. 23-42, 2001.
- ¹⁹ VANESSA C. G., Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores, **Tese de Doutorado**, Universidade de São Paulo, 2010.
- ²⁰ T. Danno et al., Optical anisotropy and Raman Scattering from highly oriented poly(octythiophene) films, **Physical Review B**, v43, 4809-4819, 1990.
- ²¹ C. Liu et al., Anisotropic conductivity–temperature characteristic of solution-cast poly(3-hexylthiophene) films, **Synthetic Metals**, v. 156, p. 21-24, 2006.
- ²² B. Wang et al., Synthesis, Properties, and Tunable Supramolecular Architecture of Regioregular Poly(3-alkylthiophene)s with Alternating Alkyl and Semifluoroalkyl Substituents, **Macromolecules**, v. 41, 5156–5165, 2008.
- ²³ R. F. BIANCHI, Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos Poliméricos, **Tese de Doutorado - Instituto de Física**, Universidade de São Paulo, 2002.
- ²⁴ F. R. Paula, Ordenamento ferromagnético em poli(3-hexiltiofeno) à temperatura ambiente, **Tese de Doutorado - Instituto de Física**, Universidade de São Paulo, 2009.
- ²⁵ Z. Tan et al, Synthesis, characterization and photovoltaic properties of thiophene copolymers containing conjugated side-chain, *European Polymer Journal*, v.43, 855–861, 2007.
- ²⁶ S. Raita, Improving power conversion efficiency in polythiophene/fullerene-based bulk heterojunction solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 91, 757–763, 2007.
- ²⁷ Wang. C.Y. et al., Functionalized polythiophene-coated textile: A new anode material for a flexible battery, **Journal of Power Sources**, v.156. 610-614, 2006.
- ²⁸ K. Lu et al., Linking Polythiophene Chains with Vinylene-Bridges: A Way to Improve Charge Transport in Polymer Field-Effect Transistors, **Journal of Polymer Sci. A**, v. 47, 1381-1392, 2009.

-
- ²⁹ Y. Lan et al., Theoretical investigations of electronic structure and charge transport properties in polythiophene-based organic field-effect transistors, **Polymer International**, v. 59, 16-21, 2010.
- ³⁰ G. Hsieh et al., High performance nanocomposite thin film transistors with bilayer carbon nanotube-polythiophene active channel by ink-jet printing, **J. Appl. Phys**, v.106, 2009.
- ³¹ V. C. Gonçalves et al., Detection of volatile organic compounds using a polythiophene derivative, **Phys. Status Solidi A**, v.207, 1756-1759, 2010.
- ³² B.R. Panda et al., A water-soluble polythiophene-Au nanoparticle composite for pH sensing. **J. Colloid Interface Sci.**, v.316, 962-967, 2007.
- ³³ E. Lopez-Cabarcos et al., Controlling the photoluminescence of water-soluble conjugated poly[2-(3-thienyl)ethyloxy-4-butylsulfonate)] for biosensor applications. **Polym. Int.**, v.56, 588-592, 2007.
- ³⁴ Carlos J. L. Constantino, Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Ligninas, **Tese de Doutorado - Instituto de Física**, Universidade de São Paulo, 1995.
- ³⁵ Claudia Bonardi, Potencial de Superfície de Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, **Tese de Doutorado - Instituto de Física**, Universidade de São Paulo, 1995.
- ³⁶ Disponível em<<http://www.ksvnima.com/langmuir-blodgett-trough>> Acesso em: 02. fev. 2010.
- ³⁷ O. N. Oliveira Jr, **Tese de Doutorado**, University of Wales, 1990.
- ³⁸ Taylor, D.M. et al., Models for interpreting surface potential measurements and their application to phospholipid monolayers, **Thin Solid Films**, v173, 508-518, 1990.
- ³⁹ R. Çapan et al., Characterization of Langmuir-Blodgett films of a calix[8]arene and sensing properties towards volatile organic vapors, **Sensors and Actuators B: Chemical**, v148, 358-365, 2010.
- ⁴⁰ Ho K.C. et al., Chemiresistor-type NO gas sensor based on nickel phthalocyanine thin films, **Sensors and Actuators B: chemical**, v.77, 253-259, 2001.
- ⁴¹ R.M Leblanc, Molecular recognition at Langmuir monolayers, **Chemical Biology**, v.10, 529- 536, 2006.

- ⁴² Y. Yang et al., Preparation and Properties of Conducting Polymeric Ultrathin Film, **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 23, 484-488, 2007.
- ⁴³ A. Aoki et al., Organic Thin Film Solar Cell Composed of Hetero-Deposited Langmuir-Blodgett Films, **The Electrochemical Society of Japan**, v78, 178, 2009
- ⁴⁴ Y. Park et al., Control of Thin Ferroelectric Polymer Films for Non-volatile Memory Applications, **Dielectrics and Electrical Insulation Society**, v17, 1135-1163, 2010.
- ⁴⁵ P. Ma et al., Organic field effect transistors based on 5,10,15,20-tetrakis(4-pentyloxyphenyl)porphyrin single crystal, **Synthetic Metals**, v.160, 510-515, 2010.
- ⁴⁶ F. Gambinossi et al., Hybrid LbL/LB films as molecular OLEDs: An acoustic shear wave attenuation and Brewster angle microscopy study, **Materials Science and Engineering: C**, v.27, 1056-160, 2007.
- ⁴⁷ J. Niu et al., Poly (3-dodecylthiophene) Langmuir–Blodgett films: Preparation and characterization, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 330, 62-66, 2008.
- ⁴⁸ M. Rikukawa et al., Electrical properties of conductive Langmuir-Blodgett films comprised of head-to-tail poly (3-hexylthiophene), **Thin Solid Films**, v. 284-285, 636-639, 1996.
- ⁴⁹ G. Xu et al., Langmuir-Blodgett Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) as Field-Effect Transistors, **Langmuir**, v.16 , 1834 - 1841, 2000.
- ⁵⁰ J. Mattu, et al , Highly Prdered Polymer Films of Amphiphilic, Regioregular Polythiophene Derivatives, **J. Phys. Chem. B**, v. 110,15328-15337, 2006.
- ⁵¹ S. Yang et al., Langmuir-Blodgett films of poly(3-hexylthiophene) doped with the endohedral metallofullerene Dy@C-82: Preparation, characterization, and application in photoelectrochemical cells, **Journal Of Physical Chemistry B**, v.108, 1394-4404, 2004.
- ⁵² G. Xu., Ultrathin regioregular poly(3-hexyl thiophene) field-effect transistors, **Langmuir**, v.16 , 1834–1841, 2000.
- ⁵³ S. Sharma et al., Langmuir-Blodgett film based biosensor for estimation of galactose in milk, **Biosensors and Bioelectronics**, v.20, 651-657, 2004.
- ⁵⁴ S. Arya et al., Poly-(3-hexylthiophene) self-assembled monolayer based cholesterol biosensor using surface plasmon resonance technique, **Biosensors and Bioelectronics**, v.22, 2516-2524, 2007.

⁵⁵ P. Dynarowicz-Łątka, A. Dhanabalan and O.N. Oliveira Jr, Modern physicochemical research on Langmuir monolayers, **Advances in Colloid and Interface Science**, v.91,221-293,2001.

⁵⁶Disponível

em<http://nautilus.fis.uc.pt/wwwfi/hipertextos/espectro/hiper_espectro.htm>.

Acesso em: 02. fev. 2010.

⁵⁷ B. Nunes, Fabricacao e Caracterizacao Elétrica de Dispositivos Poliméricos: Aplicacao em Sensores, Trabalho de conclusão de Curso, Unesp-Rio Claro, 2009.

⁵⁸ ARSHAK, K.; MOORE, E.; LYONS, G.M.; HARRIS, J. Harris; CLIFFORD, S. A review of gas sensors employed in electronic nose applications, **Sensor Review**, v. 24, n.2, p.181-198, 2004.

⁵⁹ 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**, Lausanne, v.B4, p.109-115, 1991.

⁶⁰ GARDNER, J. W.; et. al., Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern-recognition Part 2. Artificial neural networks, **Sensors and Actuators**, Lausanne, v.B9,p. 9-15, 1992.

⁶¹Disponível

em

<http://www.google.com.br/imgres?q=afm&um=1&hl=ptsafe=off&sa=N&rlz=1C1AVSA_enBR447BR447&biw=1366&bih=643&tbm=isch&tbnid=EsaQDg8OZrzqeM:&imgrefurl=http://www3.physik.unireifswald.de/method/afm/efm.htm&docid=JBT-l854vuKrGM&imgurl=http://www3.physik.unireifswald.de/method/afm/AFM_laser.gif&w=391&h=356&ei=yOSuTobwJYLd0QGf8PXMbg&zoom=1&iact=hc&vpx=344&vpy=140&dur=3090&hovh=214&hovw=235&tx=106&ty=113&sig=107029645653159703292&page=1&tbnh=131&tbnw=144&start=0&ndsp=21&ved=1t:429,r:1,s:0> Acesso em: 02. fev. 2010.

⁶² Petty, M.C., Lagmuir-Blodgett films: an introduction, Cambridge: Cambridge University Press, p234,1996.

⁶³ C.L. Callender, C.A. Carere, G.Daoust, M. Leclerc, Thin Solid Films, 204, 452, 1991

⁶⁴ Olthuis, W.; Streekstra, W.; Bergveld, P. Theoretical and experimental-determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors. **Sens. Actuators**, B 1995, 24, 252–256.

⁶⁵ A. Marletta, Propriedades Ópticas de Semicondutores Organos à Base de Polímeros Emissores de Luz, **Tese de Doutorado - Instituto de Física**, Universidade de São Paulo, 2001.

⁶⁶ S. Jin et al, Anisotropic Polythiophene Films with High Conductivity and Good Mechanical Properties via a New Electrochemical Synthesis, *Advanced Materials*, v.14, 1492-1496, 2002.

⁶⁷ V.C. GONCALVES et al., “Detection of volatile organic compounds using a polythiophene derivative.” *Physica Status Solidi. A, Applied Research.* , v.207, 1756 - 1759, 2010.

⁶⁸ C.A. Olivati, M. Ferreira, T. Cazati, D.T. Balogh, F.E.G. Guimarães, O. N. Oliveira Jr., R.M. Faria, **Chem. Phys Lett.**, v. 381, p 404, 2003.

APÊNDICE : Cálculo da Constante de Cella

Constante de cela (κ) é definida como um fator de proporção entre a resistência específica ρ ($K\Omega\text{ cm}$) de um eletrodo e a resistência medida $R_b(K\Omega)$:

$$R_b = \rho\kappa \quad (1)$$

A constante de cela é determinada a partir da geometria dos eletrodos. Para dois eletrodos quaisquer de geometria arbitrária separados por um dielétrico, podemos aplicar a lei de Ohm e as equações de Maxwell para determinar a seguinte equação, onde E é o campo elétrico:

$$RC = \frac{\iint_s \epsilon_0 \epsilon_r E \cdot dS}{\iint_s \sigma E \cdot dS} \quad , \quad (2)$$

onde a condutividade é σ [mS cm^{-1}]($=1/\rho$) e a constante elétrica ϵ_r é isotrópica, com R e C sendo a resistência e capacitância entre os condutores, respectivamente. Supondo que o dielétrico é homogêneo, a Eq. 2 pode ser simplificada,

$$RC = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\sigma} \quad . \quad (3)$$

Para dois condutores na forma de chapas paralelas, a Eq. 3 pode ser expressa da seguinte forma:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \text{ e } R = \frac{d}{\sigma A} = \frac{\rho d}{A} \quad ,$$

onde d é a separação entre os eletrodos e A é a área dos eletrodos. Combinando a Eq. 1 com a Eq. 3, temos:

$$\kappa = \frac{R}{\rho} = R\sigma = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{C} \quad (4)$$

Para determinar a capacitância em eletrodos interdigitados foi utilizado o Método de Transformação Conformacional, onde C_1 é a capacitância entre dois eletrodos e pode ser calculada pela seguinte equação:

$$C_1 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{2} \frac{K[(1-k^2)^{1/2}]}{K(k)}, \quad (6)$$

Onde $K(k)$ é a integral elíptica completa de primeira ordem:

$$K(k) = \int_{t=0}^1 \frac{dt}{[(1-t^2)(1-k^2t^2)]^{1/2}} \quad (7)$$

Em nosso caso onde o eletrodo interdigitado é superior a dois dedos e se repete periodicamente, o valor de k é:

$$k = \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{w}{s+w}\right), \quad (8)$$

onde s é o espaço entre os eletrodos e w é a largura do eletrodo.

Assim a capacitância total do eletrodo interdigitado (C), pode ser calculada:

$$C = (N-1)LC_1, \quad (9)$$

onde N é o número de dedos do eletrodo interdigitado e L é o comprimento do eletrodo. Combinando a Eq. 4 com a Eq. 9, a equação para calcular a constante de cela pode ser expressa da seguinte forma:

$$\kappa = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{C} = \frac{1}{(N-1)L} \frac{2K(k)}{K[(1-k^2)^{1/2}]} \quad (10)$$

Nossos eletrodos interdigitados possuem uma particularidade que possibilita uma grande simplificação da Eq.10, esta é “s=w”, quer dizer a largura do eletrodo (dedo) é igual ao espaçamento entre os dedos, sendo assim a Eq. 8 pode ser novamente escrita da seguinte maneira:

$$k = \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{w}{s+w}\right) = \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (11)$$

Substituindo esse resultado na Eq. 10, chegamos a seguinte simplificação:

$$\kappa = \frac{(N-1)L}{2}, \text{ lembrando que essa simplificação só foi possível, pois } s = w.$$