UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

RAFAELA CRISTINA SANFELICE

Incorporação de nanopartículas metálicas a polímeros conjugados.
Preparação, caracterização e utilização na fabricação de filmes
nanoestruturados

SÃO CARLOS

2014

RAFAELA CRISTINA SANFELICE

Versão Corrigida
Original na unidade

Incorporação de nanopartículas metálicas a polímeros conjugados.
Preparação, caracterização e utilização na fabricação de filmes
nanoestruturados

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em
Ciências.

Área de Concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação dos Materiais.

Orientador: Dra Débora Terezia Balogh.

São Carlos

2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

S224i Sanfelice, Rafaela Cristina
Incorporação de nanopartículas metálicas a
polímeros conjugados. Preparação, caracterização e
utilização na fabricação de filmes nanoestruturados /
Rafaela Cristina Sanfelice; orientadora Débora Terezia
Balogh. São Carlos, 2014.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.

1. Nanopartículas de Ouro. 2. Politiofenos. 3.
Filmes de Langmuir. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel **RAFAELA CRISTINA SANFELICE**.

Título da tese: "Incorporação de nanopartículas metálicas a polímeros conjugados. Preparação, caracterização e utilização na fabricação de filmes nanoestruturados".

Data da defesa: 10/09/2014.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Dra. **Debora Terezia Balogh (Orientadora)**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

APROVADA

Profa. Dra. **Marystela Ferreira**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar - Sorocaba)

Aprovada

Prof. Dr. **Antonio Riul Junior**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Aprovada

Prof. Associado **Sergio Paulo Campana Filho**
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Aprovada

Prof. Titular **Osvaldo Novais de Oliveira Junior**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu querido avô

Arquimedes Sanfelice

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida.

À Débora Balogh pelos anos de orientação, paciência e aprendizado e à Vanessa pelo apoio, amizade, incentivo e discussões, que tanto contribuíram para a conclusão desse trabalho.

A Fapesp pelo suporte financeiro.

Agradeço ao grupo de polímeros “Bernhard Gross”, todos os professores, técnicos, funcionários, alunos e ex-alunos que ao longo de quase 10 anos passaram ou permaneceram comigo nesta jornada. Em especial agradeço ao Chu pela orientação e ajuda, ao Níbio pela dedicação e carinho demonstrados em pequenas atitudes e grandes contribuições e ao Felipe, por ter me ensinado e ajudado a dar os primeiros passos na pesquisa.

Agradeço à Prof.^a Ana Maria do Instituto Superior Técnico de Lisboa-Portugal, pela realização das análises de XPS e ao Wagner, do departamento de materiais da USP-São Carlos, pela realização das imagens de MEV-FEG. Agradeço também aos demais colaboradores desse trabalho, que me ajudaram na realização de experimentos e nas discussões dos resultados apresentados.

À minha família, tios, primos, padrinhos e cunhados. Em especial agradeço aos meus pais Pedro e Vera pelo amor, carinho e exemplo de humanidade, humildade e persistência. Por serem meu porto seguro e meus maiores incentivadores e se hoje esse trabalho está sendo concluído, é porque eles investiram muito na minha educação, e principalmente na minha formação como ser humano. Aos meus irmãos Mariana e Tiago, os meus melhores amigos, meus anjos e meus eternos companheiros. Aos meus avós (in memoriam) Arquimedes e Assunta pelo cuidado e carinho, que permanecem mesmo em outro plano, e que me fez entender que a saudade é o amor que ficou gravado dentro do meu coração. À minha avó Julia, um exemplo de mulher guerreira e com um coração enorme, capaz de acolher a todos e por ser a melhor cozinheira do mundo, fazendo tudo com muito amor. À minha tia Vânia por me mostrar que amor entre tia e sobrinha é independente do sangue que corre nas veias. À Lara, muito mais que prima, minha irmã e amiga, a minha estrelinha. À Beth, pela torcida para as melhores coisas em minha vida.

Agradeço ao Roger, meu namorado e amigo, pelo amor, carinho, paciência e companheirismo. Por compartilhar comigo as alegrias e desafios desse trabalho,

principalmente em sua reta final, sempre me apoiando e incentivando a sempre dar o melhor de mim. Agradeço a ele também por me possibilitar ser tia da pequena Alice, a ela, agradeço por me fazer mais feliz pelo simples fato de existir, e a toda a sua família, por me acolher sempre com muito carinho.

Agradeço a Balu, minha “companheirinha” de quatro patas e seu amor sincero e independente de tudo. Juntamente agradeço a Jean, Dodge, Dori e Kira, por me proporcionar momentos divertidos e cheios de carinho.

A todos os meus amigos, de longa e curta data. Não listarei nenhum, pois todos são muito especiais, cada um a sua maneira. Agradeço aos meus amigos de infância, adolescência, faculdade e pós-graduação; amigos bons de papo, bons de colo, bons de garfo; amigos de toda hora, sem hora para aparecer, que atrasam sempre; amigos próximos, distantes, mais distantes ainda; amigos sozinhos e aqueles que me deixam ser um pouco tia de seus filhos. Enfim, a todos os meus amigos, deixo aqui o meu obrigado e uma sincera manifestação de carinho, pois cada um é especial e imensamente importante para mim. E para finalizar, deixo algumas palavras de Vinicius de Moraes: “Eu poderia suportar, embora não sem dor, que tivessem morrido todos os meus amores, mas enlouqueceria se morressem todos os meus amigos”.

“O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.”

(Fernando Pessoa)

Resumo

SANFELICE, R. C. *Incorporação de nanopartículas metálicas a polímeros conjugados. Preparação, caracterização e utilização na fabricação de filmes nanoestruturados.*

Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

O objetivo principal deste trabalho de doutorado foi a confecção de materiais híbridos formados a partir da união de nanopartículas de ouro com o polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). Os materiais híbridos foram obtidos através da produção de filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer (LS). Nanopartículas de ouro foram sintetizadas em fase aquosa (NpAu), utilizando o método de Turkevich e também, encapsuladas com 1-Octadecanotiol (NpAuOctatiol), apresentando solubilidade em clorofórmio. As NpAu foram utilizadas na subfase de uma cuba de Langmuir e o P3HT espalhado na interface ar/água. Ao transferir o filme de Langmuir formado para um substrato sólido, na forma de filme de Langmuir-Schaefer (deposição horizontal) foi possível obter um material híbrido contendo NpAu e P3HT. As NpAuOctatiol foram utilizadas para preparação de filmes LS híbridos através do espalhamento de soluções contendo uma mistura de P3HT com NpAuOctatiol com diferentes proporções. A presença das nanopartículas de ouro foi comprovada, principalmente, pelas imagens de MEV-FEG. Os filmes LS do P3HT apresentaram anisotropia ótica, permitindo inferir o tipo de orientação das moléculas tanto nos filmes de Langmuir como LS. A incorporação das nanopartículas de ouro no filme influencia na orientação do P3HT, bem como no processo fotodegradativo. Esses filmes foram utilizados em testes de sensibilidade para vapores de compostos orgânicos e água através de medidas de absorção da luz visível. Os filmes apresentaram sensibilidade apenas para três dos solventes testados: tolueno, THF e clorofórmio. Os filmes de P3HT apresentam comportamento eletrocromico, e esse efeito pode ser observado através da aplicação de potencial por voltametria cíclica durante o registro do espectro de absorção no visível dos filmes. Comportamento eletrocromico similar foi observado em todos os filmes LS, os quais apresentaram reversibilidade da cor inicial somente com a passagem do potencial inverso ou após certo tempo, o que não se observou para os filmes *spin-coating*, que apresentou recuperação da cor imediatamente após o potencial ser interrompido. Esse fato indica que o maior ordenamento dos filmes LS mantém a dopagem do filme por mais tempo, e que a presença das nanopartículas de ouro não altera essa propriedade.

Palavras-Chave: Nanopartículas de ouro, Polítiofenos, Filmes de Langmuir

Abstract

SANFELICE, R. C. *Metal nanoparticles Incorporated in conjugated polymers. Preparation, characterization and use in the manufacture of nanostructured films.*

Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

The main aim of this doctorate work was the preparation of hybrid materials formed from the union of gold nanoparticles with the polymer poly (3-hexylthiophene) (P3HT). The hybrid material was obtained through the production of Langmuir and Langmuir-Schaefer (LS) films. Gold nanoparticles were synthesized in aqueous phase (AuNp) using the Turkevich method and encapsulated with 1-Octadecanethiol (AuNpOctathiol) with solubility in chloroform. The AuNp were used in the subphase of a Langmuir trough and the P3HT was spread at the air/water interface. When the Langmuir film was transferred, forming the Langmuir-Schaefer films (horizontal deposition), it was possible to get a hybrid material containing AuNp and P3HT. The AuNpOctathiol were used for the preparation of hybrid LS films through the spreading of a solution containing a mixture of P3HT and AuNpOctathiol with different proportions. The presence of gold nanoparticles has been demonstrated mainly by FEG-SEM images. The LS films of P3HT showed optical anisotropy, allowing to infer the type of orientation of the molecules in both Langmuir and LS films. The incorporation of gold nanoparticle in the film influenced the orientation of P3HT, as well as the process of photodegradation of LS films. These films were used in sensitivity tests for vapor of volatile organic compounds and water through measurements of visible light. The films showed sensitivity only for three of the tested compounds: toluene, THF and chloroform. P3HT films exhibited electrochromic behavior and this effect can be observed by applying potential through cyclic voltammetry during the registration of the absorption in the visible spectrum of the film. A similar Electrochromic behavior was observed in all LS films, showing reversibility of the initial color only with the passage of the reverse potential, or after a certain time. Such behavior was not observed in Spin-coating films, which showed recovery of the color immediately after stopping the potential. This fact indicates not only that greater order of LS films maintains the film doping, but also the presence of gold nanoparticles does not change this property.

Keywords: Gold nanoparticles, polythiophenes, Langmuir films

Lista de Figuras

- Figura 1-** Copo de Licurgo, peça da cultura Greco-Romana usando nanopartículas como corante. Observação por reflexão (esquerda) e por transmissão da luz (direita) ⁽⁷⁾.....33
- Figura 2-** Relação entre as publicações de trabalhos que apresentam em seus títulos “*nanoparticles*” e “*gold nanoparticles*” com o tempo, desde a década de 80 até meados de 2014 (fonte da pesquisa – ISI Web of Knowledge em 01/07/2014).34
- Figura 3-** Modelo reproduzido de área superficial de nanopartículas35
- Figura 4-** Representação da reação de redução do ouro pelo citrato de sódio para a formação das nanopartículas.....37
- Figura 5-** Ilustração do aparato experimental para a síntese das Nanopartículas de ouro.....38
- Figura 6-** Representação esquemática da síntese de nanopartículas de ouro encapsuladas com 1-Octadecanotiol.....39
- Figura 7-** Esquema do sistema de radiação para fotodegradação das amostras.41
- Figura 8-** Imagens das suspensões de nanopartículas sintetizadas pelo método de Turkvich, com diferentes proporções entre sal de ouro e citrato de sódio, pelo método normal e invertido. (1) proporção de 1/2 de Au/Cit método normal, (2) proporção de 1/2 de Au/Cit método invertido, (3) proporção de 1/5 de Au/Cit método normal e (4) proporção de 1/5 de Au/Cit método invertido.....43
- Figura 9-** Espectro de UV-Vis das suspensões aquosas de nanopartículas sintetizadas pelo método de Turkvich, com diferentes proporções entre sal de ouro e citrato de sódio, pelo método normal e invertido.....44

Figura 10- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) das nanopartículas de ouro em fase aquosa com a proporção de 1Au/2Cit. Amostra preparada na forma de filme cast em substrato de vidro.	45
Figura 11- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das nanopartículas de ouro em fase aquosa com a proporção de 1Au/2Cit. Amostra preparada na forma de filme cast em gradinhas de carbono para microscopia.....	45
Figura 12- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) das nanopartículas em fase aquosa com a proporção de 1Au/5Cit. Amostra preparada na forma de filme cast em substrato de vidro.	46
Figura 13- Representação da formação de Nanopartículas de ouro reduzidas e estabilizadas com citrato de sódio.....	47
Figura 14- Espectros de absorção das suspensões de NpAu em função do tempo de exposição à luz branca, durante cerca de uma semana.....	48
Figura 15- Imagem da solução de NpAuC ₁₈ Tiol em clorofórmio com concentração de 0,4 g/L	51
Figura 16- Espectro de absorção das nanopartículas de ouro encapsuladas com 1-Octadecanotiol em clorofórmio com concentração de 0,1 g/L.....	52
Figura 17- Espectros de FTIR de filmes <i>cast</i> das soluções de NpAu e NpAuC ₁₈ Tiol sobre janelas de CaF ₂	53
Figura 18- Microscopia Eletrônica de Varredura das nanopartículas de ouro após o tratamento com NaOH e antes do encapsulamento com 1-Octadecanotiol. Amostra preparada na forma de filme cast em substrato de silício.	54
Figura 19- Microscopia Eletrônica de Varredura das nanopartículas de ouro encapsuladas com 1-Octadecanotiol. Amostra preparada na forma de filme cast em substrato de silício.	55

Figura 20- Espectro de XPS das NpAuC ₁₈ Tiol	56
Figura 21- Espectro de XPS das NpAuC ₁₈ Tiol na região do enxofre 2s.....	58
Figura 22- Espectro de XPS das NpAuC ₁₈ Tiol na região do ouro Au 4f _{5/2} e Au 4f _{7/2}	59
Figura 23- Exemplos de polímeros conjugados ⁽⁵⁴⁾	62
Figura 24- Tipos de derivados do politiofeno ⁽⁵⁴⁾	62
Figura 25- Imagens de células solares (A), de um dispositivo PLED (B) e representação de um sensor elétrico (C) ⁽¹⁾	63
Figura 26- Relação entre as publicações de trabalhos que apresentam em seus títulos “polythiophene” e “polythiophene and gold nanoparticles” com o tempo, desde a década de 80 até meados de 2014 (fonte da pesquisa – Web of Knowledge em 01/07/2014).....	64
Figura 27- Ilustração da interação entre moléculas na superfície e no interior do líquido.	65
Figura 28- Esquema geral e imagem de uma cuba de Langmuir.	67
Figura 29- Isoterma de pressão de superfície para o ácido esteárico, e ilustração da estruturação das moléculas no filme durante a compressão. (•) cabeça hidrofóbica e () cauda hidrofóbica.....	68
Figura 30- Tipos de filme LB que podem formados dependendo do processo de deposição. . (•) cabeça hidrofóbica e () cauda hidrofóbica	69
Figura 31- Representação esquemática da fabricação de um filme de Langmuir-Schaefer (LS).....	70
Figura 32- Representação da fabricação de um filme de Langmuir-Schaefer (LS) obtidos em lâmina de vidro quadrada com demarcação equivalente a posição paralela à barreira de compressão.	71

Figura 33- Representação do estudo dos filmes LS através de espectroscopia na região do Ultravioleta-visível com luz horizontalmente polarizada.....	72
Figura 34- Ilustração idealizadas da fabricação dos Filmes LS do P3HT contendo NpAu. ...	73
Figura 35- Ilustração idealizada da fabricação dos Filmes LS das misturas de P3HT e NpAuC ₁₈ Tiol. (A) filme de Langmuir na interface ar-água, (B) Filme transferido para o substrato sólido pela técnica de LS.	74
Figura 36- Esquema das medidas de UV-Vis in situ realizadas nos filmes de Langmuir	75
Figura 37- Esquema das medidas de microscopia in situ realizadas nos filmes de Langmuir.	76
Figura 38- Foto do equipamento de PM-IRRAS.....	76
Figura 39- Isotermas de pressão de superfície do P3HT puro com diferentes concentrações de solução em clorofórmio	78
Figura 40- Representação esquemática dos filmes de Langmuir formado a partir das soluções de diferentes concentrações de P3HT em clorofórmio.....	79
Figura 41- Espectros de UV-Vis in situ dos filmes de Langmuir do P3HT obtidos a partir de diferentes concentrações da solução, na pressão de superfície de 30 mN/m	80
Figura 42- Imagens de um filme LB (esquerda) e de um filme LS (direita).....	80
Figura 43- Imagem dos filmes LS do P3HT puro. 1, 2 e 3 representam os filmes LS obtidos através da solução de concentração 0,5 g/L nas pressões de 30, 20 e 10 mN/m, respectivamente. 4, 5 e 6 representam os filmes obtidos através da solução com concentração 0,1 g/L nas pressões de 30, 20 e 10 mN/m respectivamente e, 7, 8 e 9 representam filmes os obtidos através da solução com concentração de 0,05 g/L nas pressões de 30, 20 e 10 mN/m, respectivamente.	81

Figura 44- Monitoramento do crescimento dos filmes LS através da absorbância máxima pelo número de camadas.....	82
Figura 45- Absorbância máxima em função do número de camadas de filme LS depositados a pressão de 30mN/m.	83
Figura 46- Monitoramento do crescimento dos filmes LS através da medida de espessura pelo número de camadas.....	84
Figura 47- Relação entre a absorbância máxima em 535 nm e espessura dos filmes LS obtidos a partir de diferentes concentrações de P3HT na pressão de 30 mN/m.....	85
Figura 48- Isotermas de pressão de superfície do P3HT puro, do P3HT contendo NpAu na subfase.	86
Figura 49- Valores de área por unidade repetitiva, obtidos pela extrapolação da parte condensada das isotermas de pressão de superfície, do P3HT puro e do P3HT contendo NpAu na subfase em diferentes concentrações.	87
Figura 50- Ilustração idealizada do comportamento do filme de Langmuir do P3HT com NpAu na subfase.....	88
Figura 51- UV-Vis <i>in situ</i> dos filmes de Langmuir do P3HT e do P3HT contendo nanopartículas de ouro em fase aquosa nos tempos de 30 e 150 minutos, mantidos à pressão de 30 mN/m.	89
Figura 52- Espectro de absorção das soluções de NpAuC ₁₈ Tiol e P3HT e suas misturas com diferentes proporções em massa.	90
Figura 53- Espectros de fluorescência do P3HT e das misturas de P3HT com NpAuC ₁₈ Tiol	91
Figura 54- Isotermas de pressão de superfície dos compostos P3HT, NpAuC ₁₈ Tiol e das misturas entres esses dois compostos	92

Figura 55- Relação entre a área mínima na pressão de 15 mN/m VS a proporção de P3HT em massa	93
Figura 56- Espectros de UV-Vis <i>in situ</i> dos filmes de Langmuir das misturas de P3HT e NpAuC ₁₈ Tiol	94
Figura 57- Espectros de PMIRRAS do P3HT e das misturas de P3HT com NpAuC ₁₈ Tiol na região entre 2900 e 2800 cm ⁻¹	95
Figura 58- Espectros de PM-IRRAS do P3HT e das misturas de P3HT com NpAuC ₁₈ Tiol na região de 1600 a 1400 cm ⁻¹	96
Figura 59- Imagens por microscopia ótica dos filmes de Langmuir do P3HT puro e do P3HT contendo NpAuC ₁₈ Tiol.....	97
Figura 60- Imagens por microscopia ótica de fluorescência dos filmes de Langmuir do P3HT puro e do P3HT contendo NpAuC ₁₈ Tiol	98
Figura 61- Espectros de UV-Vis de luz polarizada dos filmes de Langmuir-Schaefer (LS) do P3HT e do P3HT/NpAu e a respectiva representação da curva de absorbância máxima com a posição do filme	99
Figura 62- Representação do comportamento das moléculas nos filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer (LS).....	100
Figura 63- Representação da cadeia polimérica do P3HT na interface ar/água.....	101
Figura 64- Espectros de UV-Vis de luz polarizada dos filmes de Langmuir-Schaefer (LS) das misturas contendo P3HT e NpAuC ₁₈ Tiol e a respectiva representação da curva de absorbância máxima com a posição do filme	103
Figura 65- Imagens obtidas por AFM em uma visão topográfica e tridimensional respectivamente dos filmes LS do P3HT e do P3HT/NpAu	104

Figura 66- Imagem por MEV-FEG do filme LS contendo somente P3HT (A) e do filme LS contendo P3HT e NpAu com maior aproximação(B) e NpAu com menor aproximação em diferentes regiões do filme (C) e (D).....	105
Figura 67- Imagem por MEV-FEG dos filmes LS contendo P3HT NpAuC ₁₈ Tiol. P3HT90%/NpAuC ₁₈ Tiol10% (A) e (B), P3HT75%/NpAuC ₁₈ Tiol75% (C) e (D) e P3HT50%/NpAuC ₁₈ Tiol50% (E) e (F).....	106
Figura 68- Espectros de UV-Vis dos filmes LS em função do tempo de exposição à luz branca e variação da absorbância máxima com o tempo de exposição à luz.	108
Figura 69- Esquema da adsorção que ocorre entre o filme polimérico e o analito gasoso em um ensaio de sensor de gás.....	113
Figura 70- Esquema da absorção que ocorre entre o filme polimérico e o analito gasoso em um ensaio de sensor de gás.....	114
Figura 71- Relação entre as publicações de trabalhos que apresentam em seus títulos “ <i>Politiofeno</i> ” e “Sensores e <i>Politiofeno</i> ” com o tempo, desde a década de 80 até o ano de 2013 (fonte da pesquisa – ISI Web of Knowledge em 01/07/2014).	115
Figura 72- (a) Sistema acoplado ao espectrofotômetro de UV-Vis para medidas dinâmicas. (b) Detalhe da câmara de exposição do filme polimérico. (c) Linha de nitrogênio utilizada para ensaios dinâmicos ⁽⁹³⁾	116
Figura 73- Ensaios de sensibilidade aos solventes: (A) Clorofórmio, (B) THF e (C)Tolueno por UV-Vis dos filmes LS do P3HT com diferentes números de camadas	119
Figura 74- Relação entre a Diferença na absorbância máxima versus o número de camadas dos filmes LS do P3HT na região de (A) 550 nm e (B) 600 nm	120
Figura 75- Diferença na absorbância máxima para ensaios de sensores óticos com os solventes clorofórmio, THF e tolueno para os filmes LS e Spin de P3HT	121

Figura 76: Diferença na absorbância máxima, em 600 nm, para ensaios de sensores óticos com os solventes clorofórmio, THF e tolueno para os filmes LS de P3HT puro e P3HT contendo NpAu e NpAuC ₁₈ Tiol.	123
Figura 77- Célula eletroquímica contendo 3 eletrodos: referência, trabalho e contra eletrodo	126
Figura 78- Ilustração de parte de uma célula eletroquímica com medidas de UV-Vis acoplado.....	127
Figura 79- Aparato experimental para realização de medidas de voltametria e UV-Vis simultaneamente dos filmes de P3HT puro e P3HT contendo nanopartículas de ouro	128
Figura 80- Voltametria cíclica e espectro de absorção no visível de uma lâmina de ITO.	129
Figura 81- Voltametria cíclica de um filme LS (direita) e <i>spin</i> (esquerda) de P3HT puro em substrato de ITO em diferentes velocidades de varredura.....	130
Figura 82- Dependência da corrente elétrica com a velocidade e com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial para os filmes LS e <i>Spin</i> do P3HT puro.	131
Figura 83- Imagem de um filme LS de P3HT antes e depois da aplicação do potencial até 900 mV.	132
Figura 84- Espectroscopia no visível e voltametria cíclica, na velocidade de varredura de 25 mV/s, dos filmes LS e <i>Spin</i> do P3HT puro	133
Figura 85- Espectroscopia no visível e voltametria cíclica, na velocidade de varredura de 25 mV/s, dos filmes LS do P3HT puro e P3HT/NpAu	134
Figura 86- Espectroscopia no visível e voltametria cíclica, na velocidade de varredura de 25 mV/s, dos filmes LS do P3HT puro, P3HT75%/NpAuC ₁₈ Tiol25%, P3HT50%/NpAuC ₁₈ Tiol50% e P3HT25%/NpAuC ₁₈ Tiol75%	135

Figura 87- Espectros de absorção no visível dos filmes spin e LS do P3HT puro e LS do P3HT/NpAu, P3HT75%/NpAuC₁₈Tiol25%, P3HT50%/NpAuC₁₈Tiol50% e P3HT25%/NpAuC₁₈Tiol75%, com a aplicação dos potenciais de 250 e 900 mV nos três ciclos..... 136

Figura 88- Relação do valor máximo de absorbância nas regiões de 520 e 800 nm com o potencial aplicado nos filmes LS e *spin* do P3HT puro e LS do P3HT contendo nanopartículas de ouro 137

Lista de Tabelas

- Tabela 1-** Valores referentes à área superficial de cubos de diferentes dimensões de arestas.35
- Tabela 2-** valores calculados de área de superfície (A_s), número de átomos de uma partícula (n_t), número de átomos na superfície de cada partícula (n_s), porcentagem de átomos de ouro na superfície relativo ao total, área de superfície total em um mesmo volume e número de partículas formadas em um mesmo volume, para as nanopartículas com diâmetro médio de 20 e 10 nm.50
- Tabela 3-** Resumo dos sinais de XPS dos elementos presentes em uma amostra de NpAuOctatiol presentes no espectro da Figura 2057
- Tabela 4-** Proporção de NpAu usada nas isotermas de P3HT. Em todas as medidas, a concentração de P3HT é a mesma, sendo usada a solução com concentração de 0,1 g/L.73
- Tabela 5-** Proporções correspondentes de P3HT e NpAuOctatiol em massa e em massa* nas misturas em clorofórmio.....74
- Tabela 6-** Fluxo de gás dos analitos utilizados nos ensaios de sensores dinâmicos118
- Tabela 7:** Comparação entre as características de um sensor de gás para os filmes LS e spin de P3HT122
- Tabela 9-** Valores de potencial na primeira queda da absorção e a porcentagem final da absorção no potencial de 900 mV para os filmes spin e LS do P3HT puro e LS do P3HT contendo nanopartículas de ouro, na região de 520 nm.138
- Tabela 10-** Valores de potencial na primeira queda da absorção e a porcentagem do aumento da absorção no potencial de 900 mV para os filmes spin e LS do P3HT puro e LS do P3HT contendo nanopartículas de ouro, na região de 800 nm.139

Lista de Abreviaturas e Símbolos

NpAu – Nanopartículas de Ouro

P3HT/NpAu – Filme de P3HT com nanopartículas de ouro

LS – Filmes Langmuir-Schaefer

LB – Filmes Langmuir-Blodgett

P3HT – Poli(3-hexiltiofeno)

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier do inglês, Fourier Transform Infrared Spectroscopy

UV-Vis – Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

AFM – Microscopia de Força Atômica, do inglês, Atomic Force Microscopy

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (Field Emission Guns)

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

rpm – rotações por minuto

NpAuC₁₈Tiol – Nanopartículas de Ouro encapsuladas com 1-Octadecanotiol

A_s – Área de Superfície

n_t – número de átomos de uma partícula

n_s – número de átomos na superfície de cada partícula

PLEDs – Dispositivos Poliméricos Emissores de Luz, do inglês, Polymer Light Emitting Diodes

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons Excitados por Raios-X (X-Ray photoelectron spectroscopy)

TR – Taxa de Transferência

AL – Área do filme de Langmuir sobre o substrato

As – Área do substrato

P3HT75%/NpAuC₁₈Tiol25% - Filme ou solução contendo 75% em mol de P3HT e 25% de NpAuC₁₈Tiol

P3HT50%/NpAuC₁₈Tiol50% - Filme ou solução contendo 50% em mol de P3HT e 50% de NpAuC₁₈Tiol

P3HT25%/NpAuC₁₈Tiol75% - Filme ou solução contendo 25% em mol de P3HT e 75% de NpAuC₁₈Tiol

P3HT10%/NpAuC₁₈Tiol90% - Filme ou solução contendo 10% em mol de P3HT e 90% de NpAuC₁₈Tiol

P3HT4%/NpAuC₁₈Tiol96% - Filme ou solução contendo 4% em mol de P3HT e 96% de NpAuC₁₈Tiol

PM-IRRAS - Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy

VOC – Compostos Orgânicos Voláteis, do inglês, Volatile Organic Compounds

THF – Tetrahydrofurano

Nl/h – Normal litro por hora

Sumário

Apresentação	31
Objetivos.....	32
 Capítulo 1 - Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ouro	33
Introdução	33
Métodos Experimentais	36
<i>Caracterizações</i>	40
Resultados e Discussões	42
<i>Síntese e caracterizações de nanopartículas de ouro reduzidas pelo método de Turkvich (NpAu)</i>	42
<i>Síntese das Nanopartículas de ouro encapsuladas com 1-Octadecanotiol (NpAuOctatol)</i>	51
Conclusões Parciais	59
 Capítulo 2 - Incorporação de Nanopartículas de Ouro no Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT)	61
Introdução	61
<i>Polímeros Conjugados</i>	61
<i>Filmes de Langmuir</i>	64
<i>Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)</i>	68
<i>Filmes de Langmuir-Schaefer (LS)</i>	69
Métodos Experimentais	70
<i>Preparo dos filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer (LS)</i>	70
<i>Caracterizações</i>	75
Resultados e Discussões	77
<i>Preparo dos filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer (LS)</i>	77
Conclusões Parciais	109
 Capítulo 3 - Sensores Óticos de Compostos Orgânicos Voláteis	111
Introdução	111
Métodos Experimentais	115
Resultados e Discussões	117

<i>Filmes de P3HT puro</i>	117
<i>Filmes LS de P3HT contendo nanopartículas de ouro</i>	122
Conclusões Parciais	124
 <i>Capítulo 4 - Estudo de Eletrocromismo por Voltametria Cíclica</i>	125
Introdução	125
Métodos Experimentais	127
Resultados e Discussões	128
Conclusões Parciais	139
 <i>Capítulo 5 - Conclusões Finais e Perspectivas</i>	141
 <i>Referências</i>	143

Apresentação

Polímeros conjugados, em especial os politiofenos, vêm despertando interesse crescente em estudos que exploram suas propriedades como condutividade, luminescência e cromismo, para aplicações em dispositivos fotovoltaicos, células solares e sensores dos mais variados tipos ^(1, 2). A incorporação de nanopartículas de ouro e prata a esses polímeros é uma possibilidade de modificar ou intensificar suas propriedades, aumentando a gama de possíveis aplicações ^(3,4), pois apresentam propriedades óticas, elétricas e catalíticas únicas ^(5, 6).

Materiais híbridos de derivados do politiofeno e nanopartículas de ouro podem ser obtidos de diferentes formas, e uma delas é a fabricação de filmes finos. Neste trabalho, nanopartículas de ouro foram incorporadas ao poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) na forma de filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer (LS). As propriedades de eletrocromismo e solvatocromismo do polímero foram estudadas nos filmes LS, sendo analisadas e correlacionadas com o tipo de técnica de formação dos filmes utilizada e com a presença/ausência das nanopartículas de ouro. A obtenção dos materiais foi realizada nas seguintes etapas:

(1) Obtenção de nanopartículas com diferentes tamanhos e formatos: nanopartículas de ouro (NpAu) foram obtidas em fase aquosa pelo método de Turkvich, no qual são reduzidas e estabilizadas com citrato de sódio. Também foi possível a síntese de nanopartículas de ouro encapsuladas com 1-Octadecanotiol (NpAuC₁₈Tiol), formando tiolatos, que apresentaram solubilidade em clorofórmio e outros solventes voláteis.

(2) Incorporação das nanopartículas ao P3HT: primeiramente foram feitos filmes do P3HT puro, utilizando diferentes concentrações em clorofórmio para o estudo dos filmes de Langmuir e tentativas de obtenção de filmes LB e LS. Foi possível obter filmes LS com diferentes números de camadas e pressões de deposição para todas as soluções estudadas e com isso determinar a melhor condição a ser usada nos experimentos seguintes. Nessas condições, pode-se obter filmes híbridos de P3HT com nanopartículas de ouro de duas formas, utilizando NpAu na subfase da cuba de Langmuir e com NpAuC₁₈Tiol em misturas com o P3HT em clorofórmio espalhadas na superfície.

(3) Testes de cromismo: Os filmes de P3HT puro e do material híbrido tiveram suas propriedades crômicas avaliadas em função da exposição a compostos orgânicos na forma de vapor, utilizando-se câmaras de exposição desenvolvidas em trabalhos anteriores. As propriedades crômicas também foram avaliadas pela aplicação de uma diferença de potencial por voltametria cíclica realizada simultaneamente com a espectroscopia de absorção.

O texto desta tese está dividido em cinco capítulos. No capítulo 1, descrevemos o processo de síntese e caracterização de nanopartículas de ouro em fase aquosa e orgânica. No capítulo 2, mostramos a incorporação das nanopartículas de ouro no P3HT através da fabricação de filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer. No capítulo 3, os filmes de P3HT puro e de P3HT contendo nanopartículas de ouro foram utilizados em testes de solvatocromismo frente a passagem de solventes específicos. No capítulo 4, realizamos estudos de eletrocromismo utilizando voltametria cíclica nos filmes e por fim, no capítulo 5, apresentamos as conclusões desse trabalho e algumas perspectivas de trabalhos futuros.

Objetivos

O principal objetivo deste trabalho foi a obtenção e caracterização de filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer do polímero conjugado derivado do politiofeno Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e nanopartículas de ouro e o estudo de algumas propriedades crômicas que possam ser aplicadas futuramente em dispositivos ópticos.

Capítulo 1

Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ouro

Introdução

Existem registros de utilização de nanopartículas desde a antiguidade, em tempos que se predominava a cultura Greco-Romana. Um dos mais antigos objetos que se tem conhecimento da utilização de nanotecnologia, embora esse conceito ainda não fosse conhecido, está representado na Figura 1, que ilustra a imagem do copo de Licurgo, uma relíquia de cerca de 400 a.C. Este objeto apresenta como principal característica o fato de apresentar cor verde ao ser visualizado por reflexão de luz e vermelho quando observado por transmissão, isso porque ele foi feito com nanopartículas de ouro e prata incorporadas em sua estrutura vítrea.

Figura 1- Copo de Licurgo, peça da cultura Greco-Romana usando nanopartículas como corante.
Observação por reflexão (esquerda) e por transmissão da luz (direita) ⁽⁷⁾

Embora conhecido desde a antiguidade, o termo “nanopartículas” apareceu primeiramente em trabalhos da década de 1980 de K. H. Bennemann *et al.* ⁽⁸⁾, M. D. Morse *et al.* ⁽⁹⁾, P. Jena *et al.* ⁽¹⁰⁾ e A. Henglein *et al.* ⁽¹¹⁾, e nos anos seguintes o número de publicações sobre esse assunto aumentou consideravelmente, como é observado na Figura 2. O termo “gold nanoparticles” somente apareceu nos títulos de trabalhos publicados na década de noventa, e também apresentou um aumento significativo do número de publicações.

Figura 2- Relação entre as publicações de trabalhos que apresentam em seus títulos “*nanoparticles*” e “*gold nanoparticles*” com o tempo, desde a década de 80 até meados de 2014 (fonte da pesquisa – ISI Web of Knowledge em 01/07/2014).

Materiais em escala nanométrica despertam o interesse de pesquisadores devido, principalmente, a duas importantes propriedades, que são a sua elevada área de superfície e a possibilidade de obtenção de uma vasta variedade de cores de suas suspensões. A maior área de superfície comparada à mesma quantidade de massa do material na sua escala macroscópica pode ser explicada com o auxílio da Figura 3 e da Tabela 1. Elas apresentam a relação entre a área de superfície para cubos com o mesmo volume total, mas formados por cubo menores de diferentes valores de arestas, onde se observa que quanto maior o número de cubos, para um mesmo volume total, maior é a área. Como a relação área/volume aumenta, uma quantidade maior de partículas pode entrar em contato com os materiais ao seu redor, influenciando diretamente nas suas

propriedades físico-químicas, como, por exemplo, a diminuição do ponto de fusão e o aumento da reatividade química ⁽¹²⁾.

Figura 3- Modelo reproduzido de área superficial de nanopartículas

Tabela 1- Valores referentes à área superficial de cubos de diferentes dimensões de arestas ⁽¹²⁾

Aresta dos Cubos	Número de Cubos	Volume total dos Cubos	Área Superficial
1 cm	1	1 cm ³	0,0006 m ²
1 mm	10 ³	1 cm ³	0,006 m ²
1 μm	10 ¹²	1 cm ³	6 m ²
1 nm	10 ²¹	1 cm ³	6000 m ²

A possibilidade de obtenção de uma ampla variedade de cores das suspensões de nanopartículas é devido a principalmente três fatores: forma, tamanho e o meio no qual as nanopartículas estão inseridas. A relação entre esses fatores e as cores das suspensões de nanopartículas é alvo de muitos estudos e discussões. Faraday e colaboradores foram os primeiros cientistas a buscarem uma explicação para esse tema ⁽¹³⁾, e seu trabalho influenciou posteriores pesquisas que relacionam esse fenômeno à Frequência de Ressonância Plasmônica ⁽¹⁴⁻¹⁹⁾.

Hoje em dia é possível encontrar na literatura muitos trabalhos que apresentam nanopartículas metálicas com diferentes tamanhos e formatos, como esferas, bastões, pirâmides, o que possibilita diferentes propriedades e consequentemente aplicações ⁽²⁰⁻²⁷⁾. Em muitos relatos, a variação no formato é devido ao encapsulamento das partículas

com uma grande variedade de substâncias, como alcanotóis, amins e diversos polímeros, inclusive os conjugados, como os derivados do politiofeno⁽²⁸⁻³⁶⁾.

Dentre os metais mais utilizados na obtenção de nanopartículas, o ouro é mais popularmente usado por apresentar um conjunto de propriedades em sua forma elementar que o torna particularmente adequado para uso em dimensões nanométricas. A primeira e principal razão é que o ouro é um dos poucos elementos metálicos que pode ser preparado numa forma metálica estável com dimensões nanométricas em pressão ambiente. A segunda razão encontra-se em suas propriedades químicas, pois o ouro é suficientemente nobre para não oxidar, em condições atmosféricas, mas pode ser seletivamente ligado a outros átomos, como o enxofre, de moléculas orgânicas. A terceira razão consiste nas relevantes propriedades ópticas que esse elemento oferece^(33, 37).

Michael Faraday⁽³⁸⁾ foi também o primeiro pesquisador, que se tem conhecimento, a estudar as nanopartículas de ouro em 1857. Ele desenvolveu o método de síntese baseado na redução dos íons tetracloroaurato III em meio básico. Esses estudos inspiraram a busca de novos métodos de sínteses, como os que foram desenvolvidos, mais tarde, por cientistas como Turkevich⁽³⁹⁾ e Brust⁽⁴⁰⁾.

Trabalhos sobre nanopartículas esféricas de ouro são os mais encontrados, devido a facilidade de sua síntese, e podem ser obtidas em fase aquosa homogênea (usando redutores como citrato e borohidreto de sódio ou amins) ou em fase aquosa/orgânica (heterogênea, usando também agentes de transferência de fases como brometo de tetraoctilamônio)^(26, 40). Além disso, nanopartículas de diversos tamanhos e formas também podem ser obtidas variando-se a ordem de adição dos reagentes ou a proporção de ouro/agente redutor, a diluição e/ou temperatura da reação de redução⁽⁴¹⁾.

Métodos Experimentais

Nanopartículas de ouro (NpAu) esféricas foram sintetizadas pelo método de Turkevich, no qual a redução do sal de ouro é feita pelo citrato de sódio, como representado na Figura 4, em temperatura controlada através da ebulição da água. Variações nas condições de reação, como a mudança na proporção de sal de ouro/citrato

de sódio e na ordem de adição dos reagentes foram feitas na tentativa de obtenção de NpAu com diferentes diâmetros. O sal de ouro foi obtido comercialmente da Sigma-Aldrich (Gold (III) chloride solution, 30 wt% in dilute HCl, 99,99%).

Figura 4- Representação da reação de redução do ouro pelo citrato de sódio para a formação das nanopartículas

A síntese das NpAu foi realizada em um sistema de aquecimento com glicerina utilizando um balão acoplado a um sistema de refluxo, como ilustrado na Figura 5. O volume final da suspensão foi de 125 mL e a quantidade de solução de sal de ouro (30% em massa) de 35 µL para todas as sínteses. Já a concentração da solução de citrato de sódio foi de 0,1% e 0,5% para as proporções de 1/2 e 1/5 sal de ouro/citrato de sódio respectivamente, utilizando-se um volume fixo de solução de citrato. No método de Turkvich, primeiramente, uma solução contendo 35 µL de sal de ouro em 100 mL de água é aquecida até a ebulição e então adicionado 25 mL da solução de citrato de sódio. No método de Turkvich invertido primeiro são aquecidos 25 mL da solução de citrato de sódio em 75 mL de água e após a ebulição é adicionado, lentamente, uma solução de 35 µL de sal de ouro em 25 mL de água. Em ambos os casos, a reação permaneceu em ebulição por mais 10 minutos e então a suspensão formada foi resfriada até a temperatura ambiente. As suspensões resultantes foram caracterizadas por

espectroscopia no UV-Vis, fluorescência e microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG).

Figura 5- Ilustração do aparato experimental para a síntese das Nanopartículas de ouro

A solução de NpAu foi precursora na obtenção das nanopartículas encapsuladas com 1-Octadecanotiol. Essa síntese foi baseada no trabalho de Weisbecker, C. S. e colaboradores ⁽⁴²⁾. A Figura 6 ilustra as etapas necessárias para o encapsulamento das nanopartículas de ouro pelo 1-Octadecanotiol. 10 mL da solução de NpAu e de 10 mL uma solução aquosa 10^{-3} M de NaOH foram colocados em um eppendorf. Essa mistura foi centrifugada a 10.000 rpm por 30 minutos e retirado o sobrenadante. Ao precipitado foi adicionado mais a mesma quantidade da solução de NaOH, agitado o conteúdo e novamente centrifugado. Esse processo foi repetido por 3 vezes. Após esse primeiro processo, adicionou-se ao centrifugado 350 μ L da solução de NaOH e 35 μ L de uma solução 0,2 mM de 1-Octadecanotiol, obtido comercialmente da Sigma-Aldrich, em etanol. Essa mistura ficou por 10 minutos em repouso para que fosse possível a reação para formação do tiolato e então foi centrifugada nas mesmas condições anteriores, e o sobrenadante descartado. O pó foi lavado com etanol por centrifugação por 2 vezes. O precipitado final foi colocado em estufa a vácuo por 24 horas com temperatura de 40

°C. O produto foi solubilizado em clorofórmio e caracterizado por espectroscopia de absorção no UV-Vis e fluorescência em solução e por MEV-FEG.

Figura 6- Representação esquemática da síntese de nanopartículas de ouro encapsuladas com 1-Octadecanotiol

Caracterizações

Espectroscopia na região do UV-Vis

As suspensões e soluções de nanopartículas foram caracterizadas com UV-Vis em cubetas de vidro e Quartzo. Os experimentos foram realizados em um espectrofotômetro Hitachi U-2001 que pertence ao Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross”.

Fluorescência

Os testes de fluorescência dos materiais foram realizados em um espectrofotômetro Shimadzu RFPC3501 em cubetas de quartzo com as quatro faces polidas.

MEV-FEG

As análises por microscopia Eletrônica de varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) foram feitas na Universidade Federal de São Carlos no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) em um aparelho FEI Magellan 400 L, e as amostras foram preparadas em substrato de vidro e ferro. Também foram feitas imagens em um aparelho MEV-FEG, modelo INSPECT F50 localizado na Engenharia de Materiais da USP-São Carlos, utilizando filmes em lâmina de silício.

Fotodegradação

Os experimentos de fotodegradação foram feitos através de iluminação das amostras com luz branca de halogênio (50W, 12V – Osram), localizada a uma distância de 30 cm amostra, apresentando uma potência de 17 mW/cm^2 na superfície do filme (Figura 7).

Figura 7- Esquema do sistema de radiação para fotodegradação das amostras.

MET

As análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão foram feitas na Universidade Federal de São Carlos no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) em um aparelho Philips, modelo CM120, e as amostras preparadas em grade de carbono.

XPS

Uma amostra das $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$ foi preparada em substrato de silício e analisada por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), em um espectrômetro de fotoelétrons de Raios-X, modelo XSAM (KRATOS) em modo de transmissão fixa (FAT), com energia de passagem de 20 eV e radiação não monocromatizada (linha $\text{MgK}\alpha$ com energia de 1253,6 eV). A potência de trabalho da fonte foi de 120 W (12kV x 10 mA). As medidas foram realizadas em Vácuo Ultra-Alto (UHV), com pressão de câmara de 10^{-7} Pa. O ajuste das curvas, perfis de pseudo-Voigt (produto de Gaussiana e Lorentziana), foi feito por um método de mínimos quadrados não linear, utilizando o programa comercial – o XPSPEAK41. Para as correções dos efeitos de carregamento eletrostático foi usada a energia de ligação do C 1S igual a 285 eV. As medidas de XPS foram feitas pela Prof.^a Ana Maria Pereira Lopes Redondo Botelho do Rego pertencente ao Centro de Química-Física Molecular, do Departamento de Engenharia Química, do Instituto Superior Técnico, Lisboa-Portugal.

Resultados e Discussões

Síntese e caracterizações de nanopartículas de ouro reduzidas pelo método de Turkvich (NpAu)

As suspensões de nanopartículas de ouro sintetizadas pelo método de Turkvich e de Turkvich invertido com diferentes proporções entre sal de ouro e citrato de sódio estão apresentadas na Figura 8. As suspensões 1 e 2 são referentes à proporção de 1/2 e as suspensões 3 e 4 referente à proporção de 1/5. Nota-se que em ambos os casos não há diferença de coloração entre as suspensões obtidas pelos métodos normal e invertido, porém, quando comparamos as suspensões com diferentes proporções de sal de ouro e citrato de sódio notamos que a que existe uma sutil diferença entre as colorações das suspensões, sendo que as suspensões com maior proporção de citrato de sódio apresenta um tom vermelho mais intenso que as demais. A cor das soluções já é um indicio de que as nanopartículas formadas com uma proporção de 1/5 de sal de ouro/citrato de sódio possuem diâmetro menor que as demais. A cor mais avermelhada indica um deslocamento da banda de absorção para menores valores de comprimento de onda, e quanto menor o comprimento de onda de máxima absorção menor será o diâmetro das nanopartículas formadas. Essa regra só é válida para nanopartículas de ouro com formato esférico⁽⁴³⁾.

Figura 8- Imagens das suspensões de nanopartículas sintetizadas pelo método de Turkvich, com diferentes proporções entre sal de ouro e citrato de sódio, pelo método normal e invertido. (1) proporção de 1/2 de Au/Cit método normal, (2) proporção de 1/2 de Au/Cit método invertido, (3) proporção de 1/5 de Au/Cit método normal e (4) proporção de 1/5 de Au/Cit método invertido.

A análise dos espectros de absorção (Figura 9) indica que as amostras preparadas com a proporção de 1 mol de sal de ouro para 2 mol de citrato de sódio (1/2) apresentaram o mesmo valor de comprimento de onda de máxima absorção de 530 nm, e mesma largura de banda. As curvas correspondentes à absorção das amostras de nanopartículas com maior concentração de citrato de sódio (1/5) apresentaram um deslocamento de 10 nm para menores comprimentos de onda, tendo máxima absorção em 520 nm. Esse deslocamento sugere que as nanopartículas formadas apresentam diâmetro menor do que as preparadas com menor proporção de citrato. Nos dois casos apresentados, os resultados indicam que a ordem de adição dos reagentes não altera o tamanho das nanopartículas formadas para as proporções de ouro e citrato de sódio utilizadas.

Figura 9- Espectro de UV-Vis das suspensões aquosas de nanopartículas sintetizadas pelo método de Turkvich, com diferentes proporções entre sal de ouro e citrato de sódio, pelo método normal e invertido.

O tamanho e o formato das nanopartículas obtidas com a proporção de 1 mol de ouro para 2 mol de citrato foram determinados pela análise das imagens obtidas por MET. Neste caso específico, não foi possível a observação das nanopartículas por MEV-FEG, pois as amostras eram constantemente carregadas pelo feixe de elétrons, o que impossibilitou a obtenção de imagens claras e definidas (Figura 10).

Figura 10- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) das nanopartículas de ouro em fase aquosa com a proporção de 1Au/2Cit. Amostra preparada na forma de filme cast em substrato de vidro.

As imagens da Figura 11 foram obtidas através da deposição da suspensão de nanopartículas sintetizadas com a proporção de 1Au/2Cit pelo método normal em grades de carbono. Observa-se que as NpAu são esféricas, como se espera de uma síntese de Turkvich, com diâmetro em torno de 20 nm, o que está de acordo com a banda de absorção no UV-Vis.

Figura 11- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das nanopartículas de ouro em fase aquosa com a proporção de 1Au/2Cit. Amostra preparada na forma de filme cast em gradinhas de carbono para microscopia

Imagens similares são observadas por MEV-FEG para as suspensões de NpAu sintetizadas com proporção de 1Au/5Cit (Figura 12). Neste caso, não ocorreu o carregamento de elétrons tão intensamente como nas amostras com diâmetro maior, o que mostra que o menor diâmetro acarreta em partículas mais condutoras. Observa-se que as NpAu também apresentam formato esférico, com diâmetro menores, em torno de 10 nm, o que está de acordo com a banda de absorção no UV-Vis, deslocada para a região de menores valores comprimentos de onda.

Figura 12- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) das nanopartículas em fase aquosa com a proporção de 1Au/5Cit. Amostra preparada na forma de filme cast em substrato de vidro.

O citrato de sódio, além de ser o agente redutor nessas sínteses, também funciona como estabilizante das nanopartículas e sua concentração é determinante para a obtenção de partículas com diferentes diâmetros. Com a redução, o ouro começa a se aglomerar, acarretando no crescimento das partículas. Como agentes estabilizantes, as moléculas de citrato se aloca em volta das nanopartículas em crescimento, como representado na Figura 13, impedindo assim que ocorra o seu crescimento descontrolado. Por isso, quanto maior a concentração de moléculas de citrato de sódio ao redor das nanopartículas, mais “blindadas” elas se encontram, dificultando ainda mais a aglomeração entre elas, permitindo a obtenção de partículas ainda menores.

Figura 13- Representação da formação de Nanopartículas de ouro reduzidas e estabilizadas com citrato de sódio.

A estabilidade das suspensões de NpAu em função do tempo foi estudada em um ambiente sob emissão constante de luz branca de halogênio (50W, 12V – Osram) em uma cubeta de vidro vedada. As suspensões permaneceram nessas condições por uma semana, e não foi observada a mudança de cor em nenhum dos casos. Através das análises da Figura 14 pode-se constatar que, mesmo após uma semana de exposição constante à luz, as suspensões de NpAu não apresentaram diferença significativa de absorção no mesmo comprimento de onda, indicando que no período estabelecido as mesmas não sofrem precipitação nem aglomeração, sendo, portanto, bastante estáveis sob essas condições.

Figura 14- Espectros de absorção das suspensões de NpAu em função do tempo de exposição à luz branca, durante cerca de uma semana

É possível estimar matematicamente a quantidade de átomos de ouro no interior e na superfície das nanopartículas esféricas ⁽⁴³⁾, considerando-se que todas as nanopartículas tem o mesmo tamanho. Primeiramente, vamos determinar o volume das nanopartículas, que é dado pela equação 1.

$$V_{NpAu} = n_t V_{at} \quad (1)$$

$$\frac{4}{3} \pi (R_{NpAu})^3 = n_t \frac{4}{3} \pi (R_{at})^3 \quad (2)$$

V_{NpAu} e R_{NpAu} são o volume e o raio de uma nanopartícula formada, V_{at} e R_{at} são o volume e o raio de um átomo de ouro e n_t é o número total de átomos de ouro em uma nanopartícula. É possível rearranjar a equação 2, obtendo, assim, a equação 3.

$$R_{NpAu} = n_t^{1/3} R_{at} \quad (3)$$

A relação da superfície das nanopartículas com o seu raio é dada na equação 4, em que a área da superfície (A_s) é dada por:

$$A_{sNpAu} = 4\pi (R_{NpAu})^2 \quad (4)$$

Utilizando as equações 3 e 4, e sabendo que o número de átomos presentes na superfície é dado pela área da superfície dividida pela seção transversal de um átomo individual, chegamos na equação 5, 6 e 7, em que se pode determinar a quantidade de átomos presente na superfície de cada partícula.

$$n_s = 4\pi (R_{NpAu})^2 / \pi (R_{at})^2 \quad (5)$$

$$n_s = 4\pi (n_t^{1/3} R_{at})^2 / \pi (R_{at})^2 \quad (6)$$

$$n_s = 4n_t^{2/3} \quad (7)$$

Com esses cálculos se obtém os valores da área de superfície de cada nanopartícula e o número de átomos de ouro presentes em cada partícula e em sua

superfície, sabendo-se que o raio atômico do ouro é 0,137 nm. Esses valores estão representados na Tabela 2. A porcentagem de átomos na superfície das nanopartículas com 20 nm de diâmetro é metade daquela encontrada para as nanopartículas com 10 nm de diâmetro, o que indica uma maior reatividade para as partículas com menor diâmetro.

Uma vez conhecido o volume e a concentração de sal de ouro usado nas reações (35 μL e 1,45 mol/L), que foi a mesma para as duas reações, e supondo-se que todo o ouro foi transformado em nanopartículas de mesmo tamanho, é possível calcular a quantidade de átomos de ouro presentes em cada suspensão, que foi de $3,05 \times 10^{19}$ átomos em 125 mL. Esse valor dividido pelo número de átomos presente em cada partícula nos dá o número aproximado de nanopartículas presentes em cada suspensão, e multiplicando esse valor pela área de superfície de cada nanopartícula, obtém-se a área superficial total de nanopartículas presente em cada suspensão, que é de $9,9 \times 10^{16} \text{ nm}^2$ e $2,0 \times 10^{17} \text{ nm}^2$ para as nanopartículas com 20 e 10 nm de diâmetro respectivamente. Esses dados comprovam matematicamente que quanto menor for o diâmetro das nanopartículas maior será a área de superfície total.

Tabela 2- Valores calculados de área de superfície (A_s), número de átomos de uma partícula (n_t), número de átomos na superfície de cada partícula (n_s), porcentagem de átomos de ouro na superfície relativo ao total, área de superfície total em um mesmo volume e número de partículas formadas em um mesmo volume, para as nanopartículas com diâmetro médio de 20 e 10 nm.

Diâmetro médio das NpAu	20 nm	10 nm
A_s de uma NpAu	$1256,6 \text{ nm}^2$	$314,0 \text{ nm}^2$
n_t em uma NpAu	$3,9 \times 10^5$	$4,9 \times 10^4$
n_s de uma NpAu	$2,1 \times 10^4$	$5,3 \times 10^3$
% Au na superfície	5,5 %	10,9%
A_s total	$9,9 \times 10^{16} \text{ nm}^2$	$2,0 \times 10^{17} \text{ nm}^2$
Nº de NpAu formadas	$7,8 \times 10^{13}$	$6,3 \times 10^{14}$

Síntese das Nanopartículas de ouro encapsuladas com 1-Octadecanotiol (NpAuC₁₈Tiol)

A suspensão de NpAu com proporção de 1Au/2Cit foi utilizada na formação das nanopartículas encapsuladas com 1-Octadecanotiol (NpAuC₁₈Tiol). Para que o encapsulamento ocorra, primeiramente o citrato de sódio é retirado com a ajuda de uma base forte (NaOH) e então as moléculas de 1-Octadecanotiol se alocam ao redor das nanopartículas de ouro agindo com estabilizante, formando tiolatos ⁽⁴⁴⁾. A presença do tiol de cadeia longa faz com que as nanopartículas sejam solúveis em solvente orgânico, como o clorofórmio, e a solução resultante apresenta coloração azulada, como se observa na imagem da Figura 15.

Figura 15- Imagem da solução de NpAuC₁₈Tiol em clorofórmio com concentração de 0,4 g/L

A solução de NpAuC₁₈Tiol em clorofórmio com concentração de 0,1 g/L apresentou um espectro com banda larga e máximo de absorção em 555 nm (Figura 16). Para essas nanopartículas não é possível fazer uma estimativa do tamanho apenas pela análise da sua cor e espectro da absorção, como foi feito para as demais, pois, neste caso, a solução não se encontra mais em água, e sim em clorofórmio.

Figura 16- Espectro de absorção das nanopartículas de ouro encapsuladas com 1-Octadecanotiol em clorofórmio com concentração de 0,1 g/L

A eficiência da retirada do citrato de sódio e incorporação do 1-Octadecanotiol nas nanopartículas de ouro foi feita através da comparação dos espectros de FTIR das NpAu e NpAuC₁₈Tiol (Figura 17). No espectro das NpAu nota-se a presença de uma banda 1715 cm^{-1} , referente à carbonila presente na molécula de citrato de sódio, e essa banda é pouco pronunciada no espectro das NpAuC₁₈Tiol, que em vez disso apresenta uma forte banda na região de 2900 cm^{-1} relativas ao estiramento dos grupos CH₂ e CH₃ de cadeia alifática, presentes na molécula de 1- Octadecanotiol.

Figura 17- Espectros de FTIR de filmes *cast* das soluções de NpAu e NpAuC₁₈Tiol sobre janelas de CaF₂.

Como dito anteriormente, para a formação das NpAuC₁₈Tiol, primeiramente o citrato de sódio é retirado com NaOH e por isso, imagens de MEV-FEG da amostra de NpAu que deu origem as NpAuC₁₈Tiol, com o tratamento com NaOH e antes do recobrimento com o 1-Octadecanotiol foram analisadas, e observa-se a presença de algumas nanopartículas ainda no formato esférico (Figura 18), mas também muitas partículas disformes, o que indica que o tratamento com a base forte e a saída do citrato de sódio faz com que as moléculas comecem a perder o seu formato esférico, possibilitando o surgimento de outros tipos de formato de partículas quando ocorre o encapsulamento pelo 1-Octadecanotiol.

Figura 18- Microscopia Eletrônica de Varredura das nanopartículas de ouro após o tratamento com NaOH e antes do encapsulamento com 1-Octadecanotiol. Amostra preparada na forma de filme cast em substrato de silício.

O tamanho e o formato das $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$ foram determinados através das análises de imagens de MEF-FEV de amostras na forma de filme cast em substrato de silício. As imagens da Figura 19, com diferentes ampliações e em diferentes regiões do filme, mostram a presença de estruturas em diferentes formatos, como esferas, triângulos, hexágonos e bastões, e uma ampla variação de tamanhos entre as estruturas. As esferas e os bastões são as estruturas com menores dimensões, da ordem de 20 nm, e as esferas são as que aparecem em maior quantidade em todas as imagens da Figura 19. Os triângulos e os hexágonos são as nanoestruturas de maiores dimensões, variando de 20 a 50 nm.

Figura 19- Microscopia Eletrônica de Varredura das nanopartículas de ouro encapsuladas com 1-Octadecanotiol. Amostra preparada na forma de filme cast em substrato de silício.

A proporção entre ouro e enxofre, bem como as proporções dos demais elementos presentes na amostra de $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$ foi determinada através de análises por XPS, que foram feitas pela Prof.^a Ana Maria Pereira Lopes Redondo Botelho do Rego pertencente ao Centro de Química-Física Molecular, do Departamento de Engenharia Química, do Instituto Superior Técnico, Lisboa-Portugal.

A Figura 20 representa o espectro de XPS de uma amostra de $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$. É possível observar os picos referentes aos átomos de Au, C, O e Na. Por apresentar baixa concentração, quando comparado com os demais elementos, o enxofre não aparece quando se compara o espectro como um todo, mas somente quando se analisa regiões próximas a do aparecimento do seu pico, em torno de 230 eV.

Figura 20- Espectro de XPS das NpAuC₁₈Tiol

Os sinais presentes no espectro da Figura 20 foram resumidos na Tabela 3, juntamente com sua respectiva porcentagem. Observa-se que a maior porcentagem é conferida ao carbono 1s, em ligações C-C e C-H, presente na cadeia de hidrocarboneto do 1-Octadecanotiol e também em moléculas de citrato que ainda restaram, mesmo após o tratamento com NaOH. Também está presente em grande quantidade na amostra grupamentos com oxigênio, como C-O e C=O, que estão presentes na molécula de citrato. O sinal do enxofre é observado em pequena porcentagem, pois em comparação com o carbono, o enxofre aparece em menores quantidades na molécula de 1-Octadecanotiol, sendo 1 átomo de enxofre para cada 18 átomos de carbono. O sinal referente ao ouro aparece em duas regiões, em 84,4 e 88,1 eV, que equivalem ao Au f_{7/2} e Au f_{5/2}, nas porcentagens atômicas de 0,33 e 0,57% respectivamente. O sinal do sódio, derivado do citrato de sódio e também do NaOH, também pode ser notado no espectro, na região de 1071,3 eV, com proporção de 1,42% ⁽⁴⁵⁾.

Tabela 3- Resumo dos sinais de XPS dos elementos presentes em uma amostra de NpAuC₁₈Tiol presentes no espectro da Figura 20

<i>Espécie química</i>	<i>Posição em eV</i>	<i>Porcentagem na amostra</i>
<i>C 1s: C-C, C-H (sp³)</i>	285,0	52,01%
<i>C 1s: C-O</i>	286,4	6,14%
<i>C 1s: C=O</i>	288,3	2,50%
<i>O 1s: O-C</i>	532,1	34,61%
<i>S 2s</i>	233,1	0,23%
<i>Au 4f_{7/2}</i>	84,4	0,33%
<i>Au 4f_{5/2}</i>	88,1	0,57%
<i>Na</i>	1071,3	1,42%

O espectro da Figura 21 ilustra a curva de XPS nas regiões do enxofre 2s. O sinal de enxofre é muito fraco, principalmente quando comparado aos demais sinais, como os do ouro e do carbono, já que esse elemento encontra-se em menor quantidade na molécula de 1-Octadecanotiol, e a quantidade de átomos de ouro presentes nas nanopartículas é muito maior que a quantidade de moléculas de tiol, já que as mesmas encontram-se somente alocadas na superfície. Mas mesmo em baixas concentrações, foi possível observar uma banda com máximo em torno de 233 eV, como indicado na Tabela 3 ⁽⁴⁶⁻⁴⁹⁾ e no espectro da Figura 21.

Figura 21- Espectro de XPS das NpAuC₁₈Tiol na região do enxofre 2s

Na região equivalente ao sinal do ouro, ilustrada na Figura 22, é possível observar dois máximos de absorção, um em torno de 84 e outro em 88 eV. A energia de ligação do Au(0) 4f_{7/2} e 4f_{5/2} mais referenciada está entre 83.7 e 84.2 eV, mas desvios para cima e para baixo são também referenciados para nanopartículas com pequenas dimensões, como as sintetizadas nesse trabalho. A área de cada pico é diretamente proporcional a quantidade de átomos no volume analisado ⁽⁵⁰⁻⁵³⁾. Através do estudo da área dos picos das regiões do enxofre e do ouro, foi possível obter a relação Au/S para as nanopartículas de ouro encapsuladas com 1-Octadecanotiol, que foi de aproximadamente 6 átomos de ouro para 1 átomo de enxofre ou molécula de 1-Octadecanotiol.

Figura 22- Espectro de XPS das NpAuC₁₈Tiol na região do ouro Au 4f_{5/2} e Au 4f_{7/2}

Através dos cálculos, apresentados anteriormente, da quantidade de átomos de ouro presentes em cada nanopartícula formada, pode-se determinar que para cada NpAuC₁₈Tiol, temos $3,9 \cdot 10^5$ átomos de Au e $6,5 \cdot 10^4$ átomos de S, sendo que todos os átomos de enxofre estarão na superfície das nanopartículas. Na superfície das NpAuC₁₈Tiol temos $2,1 \cdot 10^4$ átomos de Au e $6,5 \cdot 10^4$ átomos de enxofre, portanto uma razão de átomos na superfície em torno de 3 átomos de S para 1 de Au.

Nenhuma das amostras de nanopartículas de ouro sintetizadas apresentou fluorescência, pois todas apresentam diâmetro maior que 6 nm ⁽²⁶⁾.

Conclusões Parciais

Nanopartículas de ouro em fase aquosa, com formato esférico e diâmetro de 10 e 20 nm, comprovados por espectroscopia no UV-Vis e imagens de MET e MEV-FEG, foram sintetizadas pelo método de Turkevich, variando-se a proporção entre sal de ouro

e citrato de sódio. Através de cálculos matemáticos, determinou-se a quantidade de átomos de ouro presente no total e na superfície de cada nanopartícula, bem como os valores de área de superfície de cada partícula e do total, provando que quanto maior é o diâmetro da partícula, menor é a área de superfície total.

As NpAu foram precursoras na síntese das NpAuC₁₈Tiol, que se mostraram solúveis em clorofórmio, coloração azulada e larga banda de absorção com máximo em 555 nm no espectro de UV-Vis. As imagens de MEV-FEG mostraram que as partículas apresentavam dimensões entre 20 e 50 nm, e formatos de esferas, bastões, triângulos e hexágonos. Imagens de MEV-FEG das nanopartículas com tratamento com NaOH mostraram que com a saída das moléculas de citrato, as nanopartículas perdem grande parte do seu caráter esférico, ficando disforme, e é somente com a adição do 1-Octadecanotiol que elas apresentam os formatos distintos.

Espectros de XPS das NpAuC₁₈Tiol foram analisados para determinar as proporções de átomos presentes nas partículas e também a proporção entre átomos de ouro e de enxofre, e observou-se que no total, para cada átomo de enxofre, temos 6 átomos de ouro, e que na superfície das nanopartículas, que contem 10% dos átomos totais de ouro, temos uma relação de aproximadamente 3 átomos de enxofre para cada átomo de ouro.

As nanopartículas de ouro apresentadas nesse capítulo foram utilizadas para a obtenção de filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer (LS) híbridos com o polímero derivado do politiofeno poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), que será descrito e discutido no capítulo 2.

Capítulo 2

Incorporação de Nanopartículas de Ouro no Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT)

Introdução

Polímeros Conjugados

Os polímeros conjugados são materiais que podem apresentar propriedades isolantes, semicondutoras e até mesmo condutoras dependendo da sua estrutura e dos seus níveis de dopagem. As características de condutividade desses compostos são devidas à presença de elétrons π deslocalizados ao longo da cadeia polimérica, sendo que tal propriedade possibilita inúmeras aplicações desses materiais. O primeiro estudo que se tem informação utilizando essa classe de polímeros foi em 1977 realizado pelos professores A.G. MacDiarmid, H. Shirakawa e A.J. Heeger quando foi demonstrado o aumento da condutividade elétrica do poliacetileno após a sua dopagem ⁽¹⁾. Com essa descoberta surgiu a possibilidade de aplicação de polímeros em áreas até então somente dedicadas a outros materiais tal como os metais e, por isso, esse trabalho rendeu aos três pesquisadores o Prêmio Nobel de Química em 2000.

O polímero conjugado mais simples quanto a sua estrutura química, que por esse motivo foi o mais estudado quanto às propriedades de condução, é o poliacetileno. No entanto, o poliacetileno apresenta alta instabilidade química, além de apresentar elevada insolubilidade sendo, portanto, pouco utilizado para as aplicações que visam a futura utilização comercial. Por isso, novos polímeros conjugados (Figura 23) passaram a ser sintetizados e estudados ⁽²⁾.

Figura 23- Exemplos de polímeros conjugados ⁽⁵⁴⁾.

Politiofenos

Dentre os polímeros conjugados, os derivados do politiofeno são especialmente interessantes, pois apresentam maior estabilidade química e térmica e maior facilidade de funcionalização, pela inserção de diferentes cadeias laterais ⁽⁵⁴⁾. Esses derivados são sintetizados através da substituição das posições 3 e/ou 4 do anel tiofênico (Figura 24), resultando na obtenção de materiais com diferentes propriedades, que combinam as características da cadeia conjugada com as dos substituintes ^(2, 54-56).

Figura 24- Tipos de derivados do politiofeno ⁽⁵⁴⁾

Dentre os possíveis derivados do politiofeno, os poli (3-alkiltiofeno)s são os mais estudados, mas também é possível encontrar na literatura o poli (3-feniltiofeno), os poli(3-alcóxitiofeno)s, os poli(3-alkilhidroxítiofeno)s, os poli(3-alkilestertiofeno)s e os poli(3-azotiofeno)s, entre outros. Esses derivados do politiofeno têm sido explorados quanto as suas propriedades de condutividade, luminescência e cromismo visando a

obtenção de dispositivos poliméricos emissores de luz (PLEDs), células solares e sensores dos mais variados tipos (Figura 25) ^(57, 58).

Figura 25- Imagens de células solares (A), de um dispositivo PLED (B) e representação de um sensor elétrico (C) ⁽¹⁾

O número de trabalhos publicados contendo o termo Politiofeno em seu título aumentou consideravelmente de meados dos anos 1980 até meados de 2014, como é possível observar no gráfico da Figura 26. O termo Nanopartículas de Ouro juntamente com Politiofenos em títulos de trabalhos somente começou a surgir próximo ao ano 2000, o que mostra que essa forma de modificação das propriedades dos politiofenos é nova e encontra-se em fase de aprimoramento, já que o número de trabalhos publicados é relativamente baixo, comparado com o número de artigos de estudos dos derivados do politiofeno.

Figura 26- Relação entre as publicações de trabalhos que apresentam em seus títulos “*polythiophene*” e “*polythiophene and gold nanoparticles*” com o tempo, desde a década de 80 até meados de 2014 (fonte da pesquisa – Web of Knowledge em 01/07/2014).

Uma das formas de obtenção de materiais híbridos de derivados do politiofeno e nanopartículas de ouro é através da obtenção de filmes finos, como os filmes de Langmuir, Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaefer.

Filmes de Langmuir

Filmes de Langmuir são filmes ultrafinos que são formados em uma interface líquido/gás, mas comumente água/ar. O nome desse tipo de filme fino é em homenagem a Irving Langmuir que foi o primeiro pesquisador a realizar estudos de monocamadas sobre a água no final da década de 1910 e início de 1920, que lhe renderam um prêmio Nobel em 1932. Langmuir também relatou a transferência das moléculas que formavam a monocamada na superfície da água para suportes sólidos, mas, a primeira descrição detalhada desse tipo de transferência sequencial da monocamada foi dada anos mais tarde por Katherine Blodgett ⁽⁵⁹⁾ e por esse motivo, o filme obtido pela deposição vertical das monocamadas em substratos sólidos é chamado filme Langmuir-Blodgett (LB).

O trabalho de Langmuir e Blodgett somente começou a despertar interesse em outros pesquisadores quase meio século mais tarde, e a primeira conferência internacional sobre filmes LB foi realizada em 1979, e desde então o uso desta técnica aumentou em vários campos de pesquisa utilizando diferentes tipos de materiais.

Alguns conceitos são fundamentais para o entendimento dessa técnica de fabricação de filmes finos, como os princípios básicos de tensão e potencial de superfície.

Tensão de Superfície

A Figura 27 representa as moléculas de um líquido qualquer, nas quais ocorre atração entre as mesmas de maneira dependente das propriedades da substância. No interior do líquido, as forças são igualmente atrativas em todas as direções, como representado pelas setas em laranja na Figura 27. Na superfície o comportamento é semelhante, mas com um desequilíbrio de forças, pois nessa região as moléculas do líquido estão circundadas parcialmente por outras moléculas do líquido e parcialmente pelas moléculas de ar da fase gasosa, representado pelas esferas em verde na Figura 24. Esse desequilíbrio faz com que apareça uma força resultante atrativa voltada para o interior do líquido, e a interface ar/água tende, espontaneamente, a minimizar sua área de contato, surgindo, então, a energia livre de superfície ⁽⁶⁰⁾.

Figura 27- Ilustração da interação entre moléculas na superfície e no interior do líquido.

A tensão de superfície (γ) é a força que age sobre as moléculas da superfície, e ela pode ser determinada, considerando uma interface plana, em equilíbrio termodinâmico, pelas derivadas parciais da função de energia livre.

$$\gamma = \left(\frac{\delta F}{\delta A} \right)_{T,V,ni} = \left(\frac{\delta G}{\delta A} \right)_{T,P,ni} \quad (8)$$

onde F é energia livre de Helmholtz, G a energia livre de Gibbs e A a área de superfície. T, V, P e ni são, respectivamente, temperatura, volume, pressão e número de partículas. Em equilíbrio, um líquido puro com saturação de vapor na superfície apresenta tensão de superfície igual à energia livre de Helmholtz por unidade de área (A).

$$\gamma = \frac{F^s}{A} \quad (9)$$

onde F^s refere-se à superfície com excesso de energia livre.

A caracterização mais usada em estudos envolvendo filmes de Langmuir é através de medidas de pressão de superfície, que consiste na redução da tensão de superfície do líquido puro, quando a monocamada está presente na interface ar/água. Essa pressão pode ser expressa como:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (10)$$

onde π é a pressão de superfície, γ_0 é a tensão de superfície da água pura e γ é a tensão de superfície na presença da monocamada ⁽⁶⁰⁾.

A água, assim com todos os líquidos polares, apresentam fortes interações intermoleculares e, conseqüentemente, elevadas tensões de superfície. Substâncias surfactantes, compostas de moléculas anfifílicas (que possuem uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica) e elevadas temperaturas diminuem essas tensões, por isso o valor de π será sempre positivo. O valor de pressão mínimo é zero, e o valor máximo pode se aproximar da tensão superficial da água pura, em torno de 73 mN/m para a temperatura ambiente ⁽⁶¹⁾. Algumas das substâncias anfifílicas insolúveis em água e solúveis em um solvente volátil e imiscível em água, pode facilmente se espalhar na interface ar/água para formar um filmes de Langmuir e é a natureza anfifílica das moléculas que

determina a orientação delas na interface de modo que, em geral, o grupo polar fica imerso na água e a cadeia longa de hidrocarbonetos aponta para o ar.

A cadeia de hidrocarbonetos da substância usada nos filmes de Langmuir tem que ser longa o suficiente para formar uma camada insolúvel, mas é difícil determinar o tamanho ideal para a cadeia de hidrocarbonetos, porque sua capacidade de formação de filme depende também da parte polar ^(62,63). No caso de moléculas não anfifílicas, macromoléculas e polímeros solúveis em água, a formação de filmes de Langmuir também é possível e bastante utilizada, mas a formação de monocamadas nem sempre ocorre e o estudo da orientação das moléculas na superfície não é trivial ⁽⁶⁴⁾.

Para preparar os filmes de Langmuir, um pequeno volume de solução do composto em solvente volátil e imiscível com a água, é espalhado sobre a superfície da subfase, contida na cuba de Langmuir, confeccionada de material inerte, geralmente Teflon. A Figura 28 esquematiza uma cuba de Langmuir ⁽⁶⁵⁾.

Figura 28- Esquema geral e imagem de uma cuba de Langmuir.

A Figura 29 ilustra a isoterma de pressão do ácido esteárico, que é usado como referência de formação de filmes de Langmuir, no qual é possível observar nitidamente as fases em que se encontram as moléculas durante a compressão pelas barreiras móveis. Inicialmente, as moléculas estão dispersas como em fase gasosa, em que não ocorre interação entre elas. Com a compressão da barreira, a área ocupada pelo filme diminui e as moléculas começam a interagir, atingindo-se a fase líquido-expandida. Com o aumento dessa interação, tem-se a formação de arranjos regulares no filme resultando em uma fase condensada ^(59,60).

Figura 29- Isoterma de pressão de superfície para o ácido esteárico, e ilustração da estruturação das moléculas no filme durante a compressão. (•) cabeça hidrofóbica e (|) cauda hidrofóbica.

Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)

Os filmes de Langmuir-Blodgett (LB) são produzidos através de imersões e retiradas verticais sucessivas do substrato na subfase, após o filme de Langmuir ser comprimido e mantido a uma pressão de superfície pré-determinada, geralmente em pressões entre as fases de líquido-expandido e líquido-condensado. Os filmes podem ser construídos em multicamadas, onde em uma molécula ideal, cada camada possui espessura de uma única molécula. O tipo da deposição pode variar, sendo formados filmes do tipo X, Y e Z, dependendo da natureza da superfície do substrato (hidrofílico ou hidrofóbico) e do tipo de material do filme de Langmuir, se o mesmo é depositado

apenas na emersão ou imersão do substrato ou em ambos os processos. A Figura 30 ilustra a arquitetura dos filmes do tipo X, Y e Z para uma molécula anfifílica ideal, com cabeça hidrofílica e cauda hidrofóbica, em um substrato hidrofílico.

Figura 30- Tipos de filme LB que podem ser formados dependendo do processo de deposição. . (•) cabeça hidrofóbica e (|) cauda hidrofóbica

Os o crescimento do filme pode ser monitorado pela taxa de transferência (TR) das camadas dos filmes de Langmuir, que é dada pela relação entre a diminuição da área ocupada pelo filme de Langmuir sobre a subfase (AL) e a área do substrato sólido para onde o filme está sendo transferido (As), como indicado na equação 11.

$$TR = \frac{AL}{As} \quad (11)$$

Filmes de Langmuir-Schaefer (LS)

Da colaboração entre Irving Langmuir e Vincent J. Schaefer em 1938 surgiu o método de deposição horizontal de filmes de Langmuir em substratos sólidos ⁽⁶⁶⁾. Os filmes de Langmuir-Schaefer (LS) são produzidos através do contato horizontal do substrato com o filme de Langmuir, sendo transmitido o filme formado na interface ar-água da cuba de Langmuir para toda a superfície do substrato. Os filmes obtidos podem ser altamente organizados, devido a prévia organização na cuba, e podem ser depositados como uma única camada ultrafina até estruturas com multicamadas. A Figura 31 mostra uma ilustração da obtenção dos filmes LS. Para compostos anfifílicos

ideais, os filmes também podem ser classificados como X ou Z dependendo da natureza do substrato ^(59,60).

Figura 31- Representação esquemática da fabricação de um filme de Langmuir-Schaefer (LS).

Métodos Experimentais

Preparo dos filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer (LS)

Os filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer (LS) foram preparados em uma cuba KSV 5000 em sala limpa classe 10000 com temperatura interna constante de 22°C. Primeiramente, o polímero poli-(3-hexiltiofeno), P3HT regioregular, foi estudado quanto ao seu comportamento na interface ar-água da cuba de Langmuir utilizando soluções em clorofórmio com concentrações variadas (0.5, 0.1 e 0.05 g/L), mantendo-se fixa a quantidade de material espalhado. Esse estudo foi feito através das análises de pressão de superfície e também por espectroscopia de absorção no UV-Vis *in situ*. Os filmes LS foram obtidos com as três diferentes concentrações de soluções, em três pressões diferentes (30, 20 e 10 mN/m), com diferentes números de camadas (2, 4, 6, 8 e 10). Os espectros de absorção para esses filmes e as medidas de espessura por perfilometria foram analisados no intuito de observar o aumento da espessura do filme

(proporcional à absorbância) com o aumento do número de camadas. A partir desses estudos foi possível determinar a melhor concentração de solução de P3HT a ser usada, e então estudar a formação de filmes híbridos de polímero e nanopartícula de ouro.

Os filmes LS foram obtidos como descrito na Figura 32, em lâminas quadradas com dimensões de 2,5 cm, para estudos de anisotropia óptica através de medidas de absorção da luz visível polarizada. A posição da seta em branco demarcada no filme indica a posição de deposição paralela à barreira de compressão.

Figura 32- Representação da fabricação de um filme de Langmuir-Schaefer (LS) obtidos em lâmina de vidro quadrada com demarcação equivalente a posição paralela à barreira de compressão.

A posição paralela à barreira de compressão equivale ao zero do suporte rotacional representado na ilustração da Figura 33. O polarizador tornava a luz incidente ao filme horizontalmente polarizada. Com a ajuda do suporte instalado dentro do espectrofotômetro, o filme foi rotacionado em diferentes ângulos (0, 45, 90, 135, 180, 225, 270 e 315°), para se analisar uma possível anisotropia óptica nos filmes de P3HT.

Figura 33- Representação do estudo dos filmes LS através de espectroscopia na região do Ultravioleta-visível com luz horizontalmente polarizada.

Para futuras caracterizações e utilizações na confecção de filmes híbridos de P3HT e NpAu foram utilizadas as sínteses invertidas, pois a ordem de adição dos reagentes não altera a formação das nanopartículas para as proporções utilizadas.

Dois tipos de filmes híbridos de P3HT e nanopartículas de ouro foram preparados. No primeiro, os filmes foram obtidos como representado na Figura 34, em que a solução contendo nanopartículas de ouro foi colocada na subfase da cuba de Langmuir (representado em rosa) e, então, a solução de P3HT em clorofórmio é espalhada na interface ar/água. O arranjo do filme de Langmuir formado apresentado em **A** é apenas idealizado. No filme LS representado em **B**, as NpAu encontram-se na camada mais externa do filme, sendo que nos filmes multicamadas estarão também “sanduichadas” entre duas camadas de P3HT.

Figura 34- Ilustração idealizadas da fabricação dos Filmes LS do P3HT contendo NpAu.

A concentração de NpAu na subfase foi variada, permanecendo constante a quantidade de polímero espalhada, como descrito na Tabela 4. Todas as medidas foram feitas em triplicata.

Tabela 4- Proporção de NpAu usada nas isotermas de P3HT. Em todas as medidas, a concentração de P3HT é a mesma, sendo usada a solução com concentração de 0,1 g/L.

Isoterma	Concentração de NpAu
1	0,05 g/L
2	0,1 g/L
3	1,0 g/L
4	2,0 g/L

Outro tipo de filme híbrido foi obtido através de soluções em clorofórmio de misturas de polímero e nanopartículas de ouro encapsuladas com 1-Octadecanotiol preparadas a partir de soluções puras dos compostos com concentração de 0,1 g/L. As

misturas foram preparadas com diferentes proporções entre os componentes, mas conservando a concentração final de 0,1 g/L, como apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5- Proporções correspondentes de P3HT e NpAuC₁₈Tiol em massa e em massa* nas misturas em clorofórmio

Misturas (0,1 g/L)	[P3HT] (g/L)	[NpAuC ₁₈ Tiol] (g/L)
P3HT(75%)/NpAuC₁₈Tiol(25%)	0,075	0,025
P3HT(50%)/NpAuC₁₈Tiol(50%)	0,050	0,050
P3HT(25%)/NpAuC₁₈Tiol(75%)	0,025	0,075
P3HT(10%)/NpAuC₁₈Tiol(90%)	0,010	0,090
P3HT(4%)/NpAuC₁₈Tiol(96%)	0,004	0,096

* Foi usada a proporção em massa, pois não foi possível determinar, até o momento, a quantidade de moléculas de tiol para cada átomo de ouro e por isso, a massa molar mínima não pode ser determinada.

Os filmes LS da mistura de P3HT e NpAuC₁₈Tiol foram obtidos como ilustrado na Figura 35, em que a solução contendo nanopartículas de ouro encapsuladas com 1-octadecanotiol e P3HT em clorofórmio é espalhada na interface ar/água. O arranjo das moléculas no filme apresentado na Figura 35 A e B é apenas ilustrativo e idealizado.

Figura 35- Ilustração idealizada da fabricação dos Filmes LS das misturas de P3HT e NpAuC₁₈Tiol. (A) filme de Langmuir na interface ar-água, (B) Filme transferido para o substrato sólido pela técnica de LS.

Caracterizações

Os filmes de Langmuir foram caracterizados por pressão de superfície, espectroscopia na região do UV-Vis *in situ*, Microscopia ótica e por fluorescência *in situ* e PM-IRRAS.

Espectroscopia na região do UV-Vis *in situ*

As caracterizações por essa técnica foram realizadas em um espectrofotômetro acoplado à uma cuba de Langmuir, como ilustrado na Figura 36.

Figura 36- Esquema das medidas de UV-Vis *in situ* realizadas nos filmes de Langmuir

Microscopia ótica e por Fluorescência *in situ*

As caracterizações por microscopia ótica e por fluorescência *in situ* foram realizadas com um microscópio Olympus BXFM-F com uma câmera Q-Color 5 acoplada na cuba de Langmuir, como representado na Figura 37.

Figura 37- Esquema das medidas de microscopia in situ realizadas nos filmes de Langmuir.

PM-IRRAS (Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy)

Os espectros obtidos por PM-IRRAS foram feitos em um equipamento PMI550 da KSV Instruments (Figura 38) pertencente ao Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross”. As medidas foram feitas nos filmes de Langmuir na pressão de 30 mN/m, com ângulo de incidência de 80° e temperatura interna de 23°C.

Figura 38- Foto do equipamento de PM-IRRAS.

Os filmes LS foram caracterizados por MEV-FEG e fotodegradação, que já foram descritas no Capítulo 1, e por Microscopia de Força Atômica (AFM).

Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de AFM foram registradas a partir de amostras preparadas por derramamento das suspensões sobre substratos de vidro e posterior secagem à pressão reduzida. O equipamento utilizado foi um Nanoscope III da Digital no modo tapping, pertencente ao Instituto de Física de São Carlos.

Perfilometria

Medidas de espessura dos filmes foram feitas por perfilometria, utilizando um equipamento Dektak 150 Surface Profiler pertencentes ao Grupo de Polímeros Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos.

Resultados e Discussões

Preparo dos filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer (LS)

Filmes de P3HT puro

Para determinar as melhores condições de preparação dos filmes de Langmuir e de transferência dos filmes LS, inicialmente foi estudado o comportamento do filme de Langmuir do P3HT puro, utilizando diferentes concentrações das soluções para a preparação dos filmes. A Figura 39 ilustra as isotermas de pressão de superfície do P3HT usando as três concentrações de solução. Observa-se que o formato da curva correspondente as soluções de concentração 0.5 e 0,1 g/L é o mesmo e que praticamente não ocorre deslocamento entre as curvas. Porém, para a curva correspondente a solução de concentração 0.05 g/L observa-se que inicialmente a curva tem comportamento parecido com as demais, porém com a compressão, em áreas por moléculas de aproximadamente $7 \text{ \AA}^2$ esse comportamento torna-se diferenciado, mostrando que em

concentrações muito baixas o comportamento da monocamada não é o mesmo que o observado para concentrações maiores.

Figura 39- Isothermas de pressão de superfície do P3HT puro com diferentes concentrações de solução em clorofórmio

Analisando visualmente os filmes de Langmuir formados a partir das soluções com diferentes concentrações de P3HT em clorofórmio observa-se que o filme obtido com a solução de maior concentração apresentou a formação de aglomerados ao longo de todo filme. O filme obtido da solução de concentração intermediária apresentou aspecto bastante homogêneo, não observando a formação de aglomerados. Já o filme obtido da solução de menor concentração também não apresentou a formação de aglomerados, mas o aspecto do filme não era homogêneo. As aparências dos filmes foram esquematizadas nas ilustrações da Figura 40.

Figura 40- Representação esquemática dos filmes de Langmuir formado a partir das soluções de diferentes concentrações de P3HT em clorofórmio

Os filmes de Langmuir das soluções de P3HT foram estudados por espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível *in situ*, em que um espectrofotômetro de fibra óptica foi acoplado à uma cuba de Langmuir e as medidas realizadas por reflexão com o filme de polímero na superfície da água. A Figura 41 representa as curvas dos filmes, a partir das diferentes soluções de polímero, com o tempo. O primeiro gráfico representa as curvas correspondentes ao tempo de 30 minutos após o sistema ter atingido a pressão de 30 mN/m. Observa-se que a maior absorbância ocorre para a curva que representa a solução de concentração 0,1 g/L, e a menor absorbância é observada para a curva equivalente a concentração de 0,05 g/L, e essa maior absorção ocorre em comprimento de onda de aproximadamente 525 nm, atribuída à cadeia conjugada. Era de se esperar que a maior absorbância fosse do filme formado a partir da solução de maior concentração (0,5 g/L), porém, isso não é observado devido a presença de aglomerados no filme, e que provavelmente a região que foi analisada nos filmes foi entre esses aglomerados, apresentando, portanto, menor absorção. O mesmo comportamento é observado para as curvas após 150 minutos após se atingir a pressão de 30 mN/m, o que indica uma estabilidade do filme de Langmuir do P3HT formado na interface ar/água para todas as soluções estudadas.

Figura 41- Espectros de UV-Vis in situ dos filmes de Langmuir do P3HT obtidos a partir de diferentes concentrações da solução, na pressão de superfície de 30 mN/m

Após esse estudo, foram feitas tentativas de fabricação de filmes de Langmuir-Blodgett (LB) em substratos de vidro limpo com tratamentos hidrofílico e hidrofóbico, com concentrações variadas da solução de P3HT e diferentes velocidades de deposição e não se obteve nenhum resultado satisfatório. Em todos os casos, a deposição do filme LB era muito irregular, não formando um filme possível de ser analisado posteriormente. Como não se conseguiu filmes LB bons, realizaram-se estudos da fabricação de filmes de Langmuir-Schaefer (LS). A Figura 42 mostra as imagens comparativas entre os filmes LS e LB obtidos.

Figura 42- Imagens de um filme LB (esquerda) e de um filme LS (direita)

Os filmes LS foram obtidos a partir das três diferentes soluções, em três pressões diferentes (30, 20 e 10 mN/m), com diferentes números de camadas (2, 4, 6, 8 e 10) e também com diferentes posições de deposição (paralelo e perpendicular a barreira de deposição). As imagens da Figura 43 são referentes aos filmes LS, todos com 8 camadas, depositadas paralelamente à barreira de compressão. Os três primeiros filmes

foram obtidos a partir da solução 0.5 g/L nas pressões de 30, 20 e 10 mN/m respectivamente, os filmes representados com os números 4, 5 e 6 foram obtidos utilizando a solução de concentração intermediária (0.1 g/L) e em ordem nas pressões de 30, 20 e 10 mN/m, mesma ordem seguida pelos filmes 7, 8 e 9 que foram obtidos pela solução de menor concentração.

Figura 43- Imagem dos filmes LS do P3HT puro. 1, 2 e 3 representam os filmes LS obtidos através da solução de concentração 0,5 g/L nas pressões de 30, 20 e 10 mN/m, respectivamente. 4, 5 e 6 representam os filmes obtidos através da solução com concentração 0,1 g/L nas pressões de 30, 20 e 10 mN/m respectivamente e, 7, 8 e 9 representam filmes os obtidos através da solução com concentração de 0,05 g/L nas pressões de 30, 20 e 10 mN/m, respectivamente.

Os filmes da solução de maior concentração apresentaram coloração rosa intenso e grande formação de aglomerados distribuídos pelo filme como se fossem pequenas ilhas, visíveis a olho nu até mesmo no filme de Langmuir. A formação dessas ilhas não é observada nos filmes das soluções com concentrações menores de 0.1 e 0,05 g/L, e sua coloração varia de rosa a lilás. Para os filmes da solução de menor concentração, foi difícil obter filmes homogêneos, já que o filme de Langmuir apresentava-se quebradiço e muito fino, e ao ser transferido para o substrato sólido o mesmo se quebrava formando ranhuras ao longo do filme LS.

As condições de transferência dos filmes LS foram estudadas utilizando-se diferentes pressões de superfície e analisando-se a absorbância no comprimento de onda de máxima absorção (535 nm) dos filmes no visível e a espessura em função do número

de camadas transferidas. O crescimento da absorção dos filmes LS em função do número de camadas se aproximou da linearidade para todas as concentrações de solução utilizadas e todas as pressões utilizadas Figura 44.

Figura 44- Monitoramento do crescimento dos filmes LS através da absorbância máxima pelo número de camadas

As maiores absorções ocorreram para os filmes da solução de concentração 0,5 g/L, devido à presença de agregados. Porém, esses filmes apresentaram grande quantidade de aglomerados distribuídos ao longo do filme, conferindo-lhe um aspecto menos homogêneo comparado aos outros filmes.

A pressão de 30 mN/m foi escolhida para ser a pressão usada na deposição dos filmes pois nessas condições apresentaram maiores absorbâncias e, conseqüentemente, maiores espessuras, o que facilitaria seu uso nos estudos de aplicações dos filmes. A comparação entre o crescimento dos filmes das soluções com diferentes concentrações nesta pressão de superfície está mostrada na Figura 45. A inclinação da reta para o filme obtido da solução 0,05 g/L, que indica o grau de crescimento do filme, foi de 0,034,

valor menor do que o encontrado para os demais filmes, que apresentaram valores muito próximos (cerca de 0.05 unidades de absorbância por camada depositada).

Figura 45- Absorbância máxima em função do número de camadas de filme LS depositados a pressão de 30mN/m.

Também foi possível fazer um acompanhamento da espessura dos filmes, por perfilometria, com o número de camadas e observou-se que para os filmes da solução de concentração de 0,5 mg/mL apresentou menor diferença da espessura com a pressão de deposição, como ilustra a Figura 46. Para todos os casos observou-se a linearidade do aumento da espessura com o aumento do número de camadas.

Figura 46- Monitoramento do crescimento dos filmes LS através da medida de espessura pelo número de camadas

A pressão de 30 mN/m apresentou maiores absorbâncias e maiores valores de espessura em todos os casos. Foi possível relacionar a absorbância dos filmes com a sua espessura (Figura 47), e observou-se que existe uma dependência praticamente linear entre as mesmas, mas diferentes relações entre a absorbância e a espessura foram encontradas dependendo da concentração da solução utilizada para a obtenção do filme de Langmuir. Isto indica que filmes LS com diferentes “compactações” são obtidos a partir do espalhamento de soluções de diferentes concentrações.

Figura 47- Relação entre a absorbância máxima em 535 nm e espessura dos filmes LS obtidos a partir de diferentes concentrações de P3HT na pressão de 30 mN/m

Pelas comparações entre os três diferentes filmes, foi possível escolher a concentração da solução de 0,1 g/L como a melhor a ser usada na preparação de filmes futuros.

Filmes híbridos de P3HT com NpAu

Utilizando a concentração de P3HT de 0,1 g/L foi possível preparar filmes de Langmuir sobre subfase contendo nanopartículas de ouro em suspensão aquosa (NpAu). A Figura 48 ilustra as isotermas do P3HT sobre água e sobre subfase contendo NpAu. As curvas intermediárias não estão representadas para melhor visualizar o comportamento das isotermas. A presença de nanopartículas de ouro na subfase desloca a isoterma para maiores valores de área por unidade repetitiva. O formato da curva permanece praticamente o mesmo com a adição de nanopartículas, observando-se um pequeno desvio em torno de 20 mN/m, que pode ser um simples rearranjo das moléculas presentes na monocamada.

Figura 48- Isotermas de pressão de superfície do P3HT puro, do P3HT contendo NpAu na subfase.

O deslocamento das isotermas é proporcional ao aumento da concentração das nanopartículas na subfase, pois ocorre a sua adsorção no filme de Langmuir de P3HT. A variação da área extrapolada em função da concentração de nanopartículas de ouro está representada na Figura 49. O comportamento da curva é condizente com a equação de adsorção de Langmuir:

$$A_{ext} = \frac{\alpha C}{1 + \alpha C} \quad (12)$$

Em que A_{ext} é o valor da área extrapolada da curva de pressão de superfície, que indica a expansão da monocamada com a adsorção das nanopartículas de ouro pelas moléculas de polímero na superfície, α é a constante de equilíbrio entre material adsorvido e não adsorvido e C a concentração de nanopartículas na subfase. Observa-se que ocorre um aumento da área extrapolada até uma proporção de 10/1 NpAu/P3HT em mol, valor onde ocorre uma “saturação”, como pode ser melhor observado na Figura 49. Por esse motivo a concentração de 1,0 g/L foi a utilizada para a obtenção dos filmes LS.

Figura 49- Valores de área por unidade repetitiva, obtidos pela extrapolação da parte condensada das isotermas de pressão de superfície, do P3HT puro e do P3HT contendo NpAu na subfase em diferentes concentrações.

O deslocamento da isoterma ocorre devido a forças de atração do tipo Van der Waals existentes entre a parte polar da molécula de P3HT (anel tiofênico) e as nanopartículas presentes na subfase. Essa força faz com que as NpAu penetrem no filme de Langmuir de P3HT ou somente interajam com as moléculas do polímero, e em ambos os casos ocorre o afastamento entre as moléculas de P3HT na superfície, como ilustrado na Figura 50, e esse afastamento é o responsável pelo deslocamento da isoterma de pressão de superfície.

Figura 50- Ilustração idealizada do comportamento do filme de Langmuir do P3HT com NpAu na subfase

Além do estudo das isotermas de filmes de Langmuir, realizou-se medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis *in situ* na pressão de 30 mN/m do P3HT puro e do P3HT contendo NpAu na subfase aquosa a fim de se observar possíveis interações entre o polímero na interface ar/água e as NpAu na subfase. Essas medidas foram feitas tendo como linha de base o espectro de absorção da subfase. Primeiramente, foi feito um estudo do P3HT contendo somente água na subfase, em que se observou o espectro de UV-Vis durante 12 horas na pressão de 30 mN/m, e, posteriormente, o mesmo foi feito para o P3HT contendo solução de nanopartículas na subfase. Para fins de comparação e para comprovar que o deslocamento das isotermas era devido às nanopartículas de ouro na subfase, foi também utilizada solução de citrato de sódio e HCl na subfase, nas mesmas condições utilizadas para a solução de nanopartículas. Os espectros do P3HT contendo uma solução de citrato de sódio e HCl não foram apresentados, pois apresentaram comportamento similar ao P3HT sobre água pura, comprovando que a mudança que ocorre nos espectros é devido a presença de NpAu na subfase.

Os espectros da Figura 51 indicam as curvas de absorção do P3HT puro e contendo NpAu na subfase, nos tempos de 30 e 150 minutos. Neles observa-se um

deslocamento de 40 nm entre os $\lambda_{\max}$ das absorções do P3HT nas subfases água e NpAu. O comportamento de ambas as curvas de absorção na faixa do visível e os valores de suas respectivas absorbâncias permanecem iguais ao longo de pelo menos duas horas e meia, mostrando a estabilidade do filme de Langmuir durante esse período.

Figura 51- UV-Vis *in situ* dos filmes de Langmuir do P3HT e do P3HT contendo nanopartículas de ouro em fase aquosa nos tempos de 30 e 150 minutos, mantidos à pressão de 30 mN/m.

Filmes híbridos de P3HT com NpAuC₁₈Tiol

Misturas em clorofórmio de P3HT e NpAu encapsuladas com 1-octadecanotiol (NpAuC₁₈Tiol) foram preparadas a partir de soluções dos compostos puros em concentração de 0,1 g/L. Espectros de UV-Vis e fluorescência desses materiais foram feitos na tentativa de observar possíveis interações entre os componentes. As medidas de absorção no UV-Vis das misturas e dos compostos puros encontram-se na Figura 52. Os espectros foram normalizados para a banda de absorção do polímero para facilitar a comparação entre os mesmos. Os compostos P3HT e NpAuC₁₈Tiol puros apresentam

máximo de absorção em 450 nm e 555 nm respectivamente, e nos espectros das misturas observa-se claramente a presença das duas bandas nas misturas contendo 96%, 90% e 75% em massa de $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$, com um pequeno deslocamento para maiores valores de comprimento de onda da banda relacionada a absorção das $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$. Já nos espectros das misturas com menor concentração de $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$ não se observar a presença da banda de absorção desse composto, já que a intensidade da banda de P3HT é muito mais pronunciada.

Figura 52- Espectro de absorção das soluções de $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$ e P3HT e suas misturas com diferentes proporções em massa.

As soluções também foram caracterizadas por fluorescência e seus espectros encontram-se na Figura 53, com exceção da solução de $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$ que não apresentou valores significantes de fluorescência. As medidas foram realizadas excitando o material no comprimento de onda de absorção máxima do P3HT em clorofórmio (450 nm) com abertura de fendas de excitação e emissão de 1,5. Os valores de intensidade de fotoluminescência foram divididos pelo valor da concentração de P3HT em cada solução, para avaliar a influência das $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$ na emissão do P3HT. Observa-se

que ocorre um aumento da intensidade de fotoluminescência com o aumento da concentração de $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$ de forma exponencial, o que pode ser explicado pelo fato de que o aumento da concentração de $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$, nesses casos, implicou com a diminuição da concentração de P3HT.

Figura 53- Espectros de fluorescência do P3HT e das misturas de P3HT com $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$

Na Figura 54, as isotermas das misturas de P3HT e $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$ foram comparadas com as isotermas dos compostos puros. As isotermas correspondentes às misturas encontram-se localizadas em posição intermediária a dos compostos puros.

Figura 54- Isotermas de pressão de superfície dos compostos P3HT, NpAuC₁₈Tiol e das misturas entre esses dois compostos

A interação entre os componentes das misturas pode ser determinada pela variação das áreas por unidade repetitiva nas isotermas. Para um sistema misto onde os materiais são imiscíveis e não interagem entre si, a área que o filme de Langmuir ocupa é igual a soma das áreas dos filmes dos compostos puros de acordo com suas proporções molares, como descrito na equação abaixo:

$$A_{(12)} = x_1 A_1 + x_2 A_2 \quad (13)$$

sendo $A_{(12)}$ a área média ocupada pelo filme da mistura, x_1 e x_2 são as frações molares dos compostos puros, e A_1 e A_2 são as áreas ocupadas pelos filmes dos compostos puros em uma mesma pressão de superfície. Para estudar a interação entre as moléculas nas misturas obtidas nesse trabalho, construiu-se um gráfico que relaciona a área mínima em 15 mN/m com a proporção em massa de P3HT (Figura 55). Os pontos representados em preto no gráfico são teóricos e correspondem a um comportamento ideal onde os componentes não sofrem interações, sendo completamente imiscíveis. Os

pontos em formato de estrela em rosa são resultados experimentais, correspondentes às misturas estudadas. Observa-se que em todos os casos ocorre atração entre as moléculas de P3HT e $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$, pois apresentam diminuição da área por mero, devido a forças de van der Waals existentes entre a cadeia alifáticas da molécula de 1-octadecanotiol e a cadeia lateral da molécula de P3HT, e é mais pronunciada nas soluções com maiores proporções de P3HT.

Figura 55- Relação entre a área mínima na pressão de 15 mN/m VS a proporção de P3HT em massa

Os filmes de Langmuir das misturas de P3HT e $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$ também foram caracterizados por UV-Vis *in situ* e seus espectros estão representados na Figura 56. Obteve-se espectros somente das misturas P3HT90%/NpAuC₁₈Tiol10%, P3HT75%/NpAuC₁₈Tiol25% e P3HT50%/NpAuC₁₈Tiol50%, pois as demais misturas apresentam baixa absorção, no mesmo tempo de aquisição dos espectros, devido a baixa concentração de polímero. Os espectros foram normalizados para facilitar a visualização. Observa-se somente uma banda com λ_{max} em 535nm para o P3HT90%/NpAuC₁₈Tiol10%, 550nm para o P3HT75%/NpAuC₁₈Tiol25%, e 564 nm para o P3HT50%/NpAuC₁₈Tiol50%. Apenas no espectro do filme com menor proporção de P3HT nota-se nitidamente um ombro em aproximadamente 690 nm, que é

muito tênue nos dois outros filmes. O alargamento das bandas de absorção no filme, comparativamente aos das soluções (Figura 52), são características das agregações das moléculas em estado sólido. A banda equivalente à absorção do polímero, em torno de 550 nm, apresenta-se deslocada para maiores valores de comprimento de onda quanto maior for a proporção de $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$, o que indica que ocorre uma interação entre as moléculas de P3HT e as $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$ quando estas estão formando o filme de Langmuir, o que não se observa em solução.

Figura 56- Espectros de UV-Vis *in situ* dos filmes de Langmuir das misturas de P3HT e $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$

Medidas de infravermelho do filme de Langmuir (PM-IRRAS) foram feitas na tentativa de observar possíveis interações entre o P3HT e as NpAu encapsuladas com tiol. A técnica de PM-IRRAS é uma técnica de infravermelho por reflexão-absorção bastante peculiar que permite a observação dos grupos funcionais em superfícies bastante finas, como em filmes de Langmuir e a detecção de momentos de dipolos que se encontram orientados tanto para fora quanto para dentro do plano de superfície (interface da cuba de Langmuir).

Os espectros da Figura 57 mostram duas bandas que correspondem aos estiramentos de deformações axiais assimétricas de C-H alifático em torno de 2900 e 2800 cm^{-1} . É possível observar que ocorre um deslocamento dessas bandas para as misturas com maior proporção de NpAuC₁₈Tiol quando comparadas com o espectro do P3HT puro. Não foi possível a obtenção do espectro das NpAu encapsuladas com tiol, pois não ocorre a formação de uma monocamada estável.

Figura 57- Espectros de PMIRRAS do P3HT e das misturas de P3HT com NpAuC₁₈Tiol na região entre 2900 e 2800 cm^{-1} .

O mesmo comportamento é observado para a banda equivalente à deformação axial do grupo C=C do anel tiofênico em aproximadamente 1500 cm^{-1} (Figura 58), na qual se observa um deslocamento das bandas correspondentes às misturas contendo 50% ou menos de P3HT quando comparado com a banda do polímero puro. No espectro de infravermelho do filme *cast*, a banda equivalente ao grupo C=C do anel tiofênico encontrava-se em torno de 1510 cm^{-1} .

Figura 58- Espectros de PM-IRRAS do P3HT e das misturas de P3HT com NpAuC₁₈Tiol na região de 1600 a 1400 cm⁻¹

Microscopia Ótica in situ

Os filmes das soluções com proporção de 4 e 10% de P3HT apresentam baixa concentração de polímero e, por isso, não apresenta coloração e fluorescência suficiente para ser estudado por microscopia ótica. Os filmes de Langmuir do P3HT puro, do P3HT contendo NpAu na subfase aquosa e NpAuC₁₈Tiol são bastante estáveis e apresentam pouca movimentação quando mantidos a pressão constante, por isso, foi possível a caracterização por microscopia ótica e de fluorescência *in situ*. As imagens da Figura 59 foram obtidas por microscopia ótica por *Brightfield*. Nas imagens do filme de P3HT puro e P3HT contendo NpAu na subfase aquosa observam-se a presença de áreas com maior e menor concentração (regiões claras e escuras, respectivamente). Nos filmes da mistura de P3HT com NpAuC₁₈Tiol são também observadas essas diferentes

regiões, mas a medida que se aumenta a proporção de $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$ na mistura, o filme vai se tornando mais homogêneo.

Figura 59- Imagens por microscopia ótica dos filmes de Langmuir do P3HT puro e do P3HT contendo $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$

Da mesma forma que foi feita para a microscopia Brightfield, os filmes de Langmuir também puderam ser caracterizados por microscopia de fluorescência, e confirmou-se, através das imagens da Figura 60, o comportamento do filme descrito acima. O filtro utilizado nas medidas excitava na região entre 400 e 440 nm e a emissão ocorria na faixa de 450 a 900 nm.

Figura 60- Imagens por microscopia ótica de fluorescência dos filmes de Langmuir do P3HT puro e do P3HT contendo $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$

Anisotropia óptica

Os filmes das soluções com proporção de 4 e 10% de polímeros foram utilizados somente para o estudo da interação do P3HT com as $\text{NpAuC}_{18}\text{Tiol}$ e, por isso, não foram usados para a confecção de filmes LS.

Os filmes LS foram transferidos para substrato de vidro quadrado com dimensões de 2,5 cm com 2 camadas, na pressão de 30 mN/m, sendo que os filmes foram depositados alinhando-se uma das laterais do substrato paralelamente a barreira de compressão. Estes filmes foram explorados quanto a sua anisotropia ótica, que permite inferir se há algum tipo de orientação nos filmes LS. Para isso foram registrados os espectros de absorção no UV-Vis, com luz incidente linearmente polarizada, dos filmes LS do P3HT puro, do P3HT contendo NpAu na subfase e dos filmes LS mistos de P3HT e NpAuC₁₈Tiol. A Figura 61 ilustra os espectros dos filmes LS do P3HT puro e do P3HT contendo NpAu na subfase, obtidos com luz horizontalmente polarizada, rotacionando o filme em vários ângulo (esquerda) e (direita) os valores de absorbância máxima em função do ângulo de rotação do suporte (esquema do suporte ilustrado na Figura 33).

Figura 61- Espectros de UV-Vis de luz polarizada dos filmes de Langmuir-Schaefer (LS) do P3HT e do P3HT/NpAu e a respectiva representação da curva de absorbância máxima com a posição do filme

Observa-se que as curvas à direita apresentam um comportamento senoidal, e os valores máximos de absorbância ocorreram a 90 e 270°. Como a posição zero foi definida como sendo paralela a barreira de compressão, os máximos valores de absorção de luz horizontalmente polarizada foram nas posições perpendiculares a com a barreira de compressão. Com base no ângulo de maior absorção de luz polarizada, é possível inferir sobre a orientação dos cromóforos, que no caso do P3HT correspondem as cadeias principais, tanto no filme LS quanto no filme ainda na interface ar-água. A Figura 62 ilustra a possível orientação das cadeias no filme de Langmuir e de Langmuir-Schaefer (LS). A posição 0° do suporte de amostra foi definida como a posição paralela a barreira. Como a maior absorção da luz polarizada horizontalmente (A) ocorre quando os filmes estão posicionados a 90 e 270°, é possível inferir que as cadeias encontram-se paralelas à barreira de compressão na cuba de Langmuir (D).

Figura 62- Representação do comportamento das moléculas nos filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer (LS)

A cadeia polimérica consiste em anéis tiofênicos ligados, e a eles ligados os grupos laterais de cadeia alifática contendo 6 carbonos, como ilustrado na Figura 63. A

região hidrofílica da cadeia é devido ao enxofre presente ao anel, e por isso essa região da molécula fica preferencialmente orientada para a água. O grupamento lateral, por ser a parte hidrofóbica da cadeia fica orientado preferencialmente para fora da subfase. Os resultados de anisotropia ótica mostraram que os cromóforos do polímero estão orientados paralelamente à barreira de compressão. No caso do P3HT, a cadeia principal é a responsável pela absorbância devido a transição π - π^* da cadeia conjugada, então é a própria cadeia que se encontra preferencialmente paralela a barreira de compressão.

Figura 63- Representação da cadeia polimérica do P3HT na interface ar/água.

Uma forma bastante simples de representar numericamente a anisotropia desses filmes é através da obtenção da razão dicróica, que no caso da análise por espectroscopia na região do UV-Vis consiste na relação entre a absorbância máxima com luz verticalmente polarizada e com luz horizontalmente polarizada. No presente caso, como foi utilizada luz horizontalmente polarizada e a amostra foi rotacionada, foi utilizada a razão das absorbâncias obtidas a 90° e a 0° (ou 180°). Para os filmes contendo P3HT e P3HT com NpAu na subfase esses valores foram, respectivamente, de 1,6 e 1,5, e indicam que se trata de sistemas orientados ⁽⁶⁷⁻⁷⁰⁾, e que não há diferenças significativas no grau de orientação do polímero pela presença da nanopartículas. Outra

forma bastante comum de análise da anisotropia dos filmes é através do dos valores de Parâmetro S, que é dado por:

$$S = \frac{A_{//} - A_{\perp}}{A_{//} + A_{\perp}} \quad (14)$$

Em que $A_{//}$ e $A_{\perp}$ são os valores da absorbância dos filmes nas posições que correspondem a paralelo e perpendicular, respectivamente, à barreira de compressão. Em ambos os filmes LS com P3HT puro e P3HT contendo NpAu o parâmetro S foi igual a 0,2, mostrando mais um indício de que a presença das NpAu neste caso não interfere na orientação das moléculas de polímero no filme LS.

O mesmo estudo foi realizado para os filmes das misturas de P3HT com NpAuC₁₈Tiol (Figura 64). Neste caso, ocorre uma mudança na amplitude da variação da absorbância da luz horizontalmente polarizada em função da rotação do filme. As razões dicróicas foram de 1,44; 1,28 e 1,04 para os filmes das misturas contendo 90, 75 e 50 % de P3HT respectivamente, o que indicaria que orientação na direção paralela à barreira de compressão é maior quanto maior é a concentração de P3HT no filme. Pela observação das curvas da Figura 64 nota-se que a presença de NpAuC₁₈Tiol no filme LS faz com que ocorra uma mudança significativa na organização das moléculas, principalmente no filme com maior proporção de NpAuC₁₈Tiol, embora este ainda mostre alguma orientação preferencial. Os valores de Parâmetro S para esses filmes também mostraram uma queda significativa com o aumento da proporção de NpAuC₁₈Tiol que é de (0,16), (0,12) e (0,05) para os filmes contendo 90, 75 e 50% de P3HT respectivamente.

Figura 64- Espectros de UV-Vis de luz polarizada dos filmes de Langmuir-Schaefer (LS) das misturas contendo P3HT e NpAuC₁₈Tiol e a respectiva representação da curva de absorvância máxima com a posição do filme

Caracterização dos filmes por Microscopias

A morfologia dos filmes foi determinada através de medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV-FEG). A Figura 65 mostra as imagens por AFM em uma visão topográfica e sua correspondente representação tridimensional.

Figura 65- Imagens obtidas por AFM em uma visão topográfica e tridimensional respectivamente dos filmes LS do P3HT e do P3HT/NpAu

Quando se compara as imagens do filme de P3HT puro e do P3HT contendo NpAu observa-se a presença de pontos mais claros indicando maior concentração de material com altura entre 20 e 30 nm no filme contendo as NpAu, o que não é observado no filme de P3HT puro, sugerindo a presença das NpAu. Para os filmes das misturas nota-se que as imagens correspondentes ao filme com maior quantidade de polímero possui maior homogeneidade, não observando a presença de grandes aglomerados, como para o filme contendo maior quantidade de NpAuC₁₈Tiol.

A Figura 66 Ilustra imagens de MEV-FEG dos filmes LS do P3HT e P3HT contendo NpAu. Na imagem do filme do P3HT puro (Figura 64 (A)) não é possível observar nenhuma estrutura. Já na imagem do P3HT preparado com subfase contendo NpAu observa-se a presença de partículas esféricas com diâmetro em torno de 20 nm (Figura 64 (B), (C) e (D)), correspondente aos valores encontrados para as medidas de MEV-FEG das nanopartículas de ouro apresentados anteriormente (Figura 11), e

observa-se que as NpAu encontram-se distribuídas uniformemente ao longo do filme. Pelas imagens foi possível fazer uma estimativa do número de partículas por área, e para as três imagens observadas encontramos um valor aproximado de 85 partículas por μm^2 .

Figura 66- Imagem por MEV-FEG do filme LS contendo somente P3HT (A) e do filme LS contendo P3HT e NpAu com maior aproximação (B) e NpAu com menor aproximação em diferentes regiões do filme (C) e (D)

Para os filmes das misturas de P3HT e NpAuC₁₈Tiol (Figura 67) também observa-se a presença das nanopartículas ao longo do filme. Neste caso as nanopartículas apresentam-se de forma aglomerada e não homogeneamente distribuídas, o que também foi observado para as imagens da solução de NpAuC₁₈Tiol (Figura 19). Ainda comparando com a imagem da Figura 19, observa-se a presença de partículas com formato de esferas, triângulos, bastões e hexágonos.

Figura 67- Imagem por MEV-FEG dos filmes LS contendo P3HT NpAuC₁₈Tiol. P3HT90%/NpAuC₁₈Tiol10% (**A**) e (**B**), P3HT75%/NpAuC₁₈Tiol75% (**C**) e (**D**) e P3HT50%/NpAuC₁₈Tiol50% (**E**) e (**F**)

Fotodegradação dos filmes

Os polímeros conjugados são susceptíveis a degradação pela ação, em geral concomitante, de oxigênio e luz. A fotodegradação dos politiofenos também ocorre e postula-se que seu processo de fotodegradação seja semelhante ao dos derivados do do poli-p-fenileno-vinileno (PPV). Nos PPVs a ligação vinílica é a mais susceptível ao processo de fotodegradação no qual ocorre a clivagem da ligação dupla com a incorporação de oxigênio, gerando grupos carbonílicos e levando à cisão da cadeia polimérica. A perda gradual da coloração (“photobleaching”) é resultado da perda da conjugação devido à clivagem das duplas ligações. No caso dos politiofenos a perda de conjugação se daria pela clivagem das ligações entre os anéis tiofênicos ⁽⁷¹⁾.

Assim, a última caracterização dos filmes LS a ser mostrada nesta tese consiste na análise da fotodegradação destes frente a uma luz branca. Os filmes ficaram expostos sob essa luz em temperatura e atmosfera ambiente, e durante aproximadamente uma semana foram realizadas medidas periódicas de absorbância na região do UV-Vis. Nos primeiros estágios da fotodegradação do politiofeno, a intensidade de absorção da luz visível diminui, mas sem a diminuição da cor do filme perceptível a olho nú. Nos estágios seguintes o valor de comprimento de onda de máxima absorção diminui até a amostra ficar incolor. O processo de fotodegradação dos filmes, em geral, começa na superfície e em seguida afeta as camadas internas do material. A Figura 68 ilustra os espectros correspondentes a cada filme em função do tempo de exposição à luz e também a curva de decaimento da absorbância (normalizada pela absorbância antes da exposição à luz - tempo 0) de todos os filmes, no comprimento de onda de 540 nm.

Figura 68- Espectros de UV-Vis dos filmes LS em função do tempo de exposição à luz branca e variação da absorbância máxima com o tempo de exposição à luz.

Para os filmes do P3HT puro e do P3HT depositado com subfase contendo NpAu, observa-se que após 100 horas de exposição, os filmes encontram-se totalmente degradados e que essa degradação ocorre de maneira similar para os dois filmes, indicando que a presença das nanopartículas de ouro no filme não afeta o processo de degradação do P3HT. Já para os filmes das misturas de P3HT e NpAuC₁₈Tiol observa-se que quanto maior a concentração de NpAuC₁₈Tiol menor é o decaimento da absorbância, indicando que a presença de NpAuC₁₈Tiol pode ter o efeito de minimizar o processo de fotodegradação.

Conclusões Parciais

Foram feitos estudos de filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer (LS) do polímero P3HT do P3HT contendo nanopartículas de ouro na subfase aquosa e das misturas de P3HT com NpAuC₁₈Tiol. As isotermas de pressão de superfície mostraram que a presença de nanopartículas de ouro na subfase da cuba de Langmuir desloca a isoterma de pressão de superfície para maiores valores de área por unidade repetitiva, indicando que a presença das nanopartículas tem efeito sobre o arranjo das moléculas na superfície. As isotermas das misturas de P3HT e NpAuC₁₈Tiol apresentaram comportamento intermediário entre as isotermas dos compostos puros, apresentando atração entre os componentes.

Filmes LS foram fabricados e analisados quanto a sua absorção no UV-Vis com luz polarizada, observando-se a anisotropia ótica das moléculas de polímero no filme. Para todos os filmes observa-se que as moléculas do polímero encontram-se preferencialmente orientadas paralelamente à barreira de compressão da cuba de Langmuir, e que praticamente não há diferença nesse comportamento para os filmes de P3HT e P3HT com NpAu. Já para os filmes obtidos pelas misturas de P3HT e NpAuC₁₈Tiol observa-se que quanto maior a concentração de NpAuC₁₈Tiol no filme menos orientado ele se encontra.

As análises de superfície dos filmes LS por AFM e MEV-FEG comprovaram a presença das NpAu nos filmes, com formato e tamanho similares ao encontrado para os filmes cast de nanopartículas puras, e que as mesmas encontram-se distribuídas de maneira uniforme ao longo de todo o filme, contendo uma média de 85 partículas por μm^2 . A presença das NpAuC₁₈Tiol também foi comprovada, e observou-se a presença de partículas em forma de esferas, triângulos, bastões e hexágonos, formando aglomerados ao longo do filme.

As medidas de degradação dos filmes LS mostraram que após 100 horas de exposição à luz branca (17 mW/cm^2) os filmes de P3HT e P3HT/NpAu apresentaram-se completamente degradados, e que a presença de NpAu no mesmo não influencia nesse tempo de degradação. Para os filmes obtidos da mistura de P3HT e NpAuC₁₈Tiol, quanto maior a concentração de NpAuC₁₈Tiol menor é a degradação depois de 100 horas de exposição à luz.

Grande parte dos resultados apresentados neste capítulo foram publicados recentemente no trabalho intitulado “Langmuir and Langmuir-Schaefer Films of Poly(3-hexylthiophene) with Gold Nanoparticles and Gold Nanoparticles Capped with 1-Octadecanethiol” ⁽⁷²⁾.

Capítulo 3

Sensores Óticos de Compostos Orgânicos Voláteis

Introdução

Sensores com diferentes aplicações no campo da engenharia civil, medicina, agronomia, segurança, controle ambiental, dentre outros, apresentaram crescente importância em investimentos financeiros, publicações na literatura e em diferentes ramos de pesquisas últimos tempos ⁽⁷³⁾. Dentre os diferentes tipos de sensores, daremos ênfase aos sensores químicos, que são dispositivos que transformam informações químicas em um sinal analiticamente mensurável. A informação pode ser originada por reações químicas com o analito ou por mudanças na propriedade físicas do sistema, que é então chamado de sensor físico ⁽⁷⁴⁾. Essa classe de sensores se destaca das demais devido a sua relativa facilidade de obtenção, eficiência de detecção e ampla variedade de materiais utilizados em sua fabricação ⁽⁷⁵⁾.

Um sensor químico apresenta como constituinte um material que forma uma camada seletiva, que pode ser caracterizada quanto a sua estabilidade, repetibilidade, linearidade, histerese e tempo de saturação ^(73,75,76). Essa camada irá interagir química ou fisicamente com o analito de interesse e então gerar um sinal que poderá ser qualitativo ou quantitativo ^(73,77-79). Os sensores químicos podem ser subdivididos de acordo com o tipo de materiais e métodos sensoativos que são usados em sua fabricação e com isso eles podem ser classificados de acordo com: (A) a natureza do analito – sensores de pH, umidade, líquido e gás, (B) a natureza da espécie sensoativa – sensores químicos e biológicos, (C) a propriedade medida – resistividade, capacitância, refletância e fluorescência, (D) o princípio de transdução – sensores potenciométricos, amperométricos, etc., (E) mecanismo de reconhecimento molecular – microbiais, enzimáticos, etc., (F) A sua especificidade – específicos e semi-específicos ⁽⁸⁰⁾. É

comum a utilização de mais de um tipo de classificação para a identificação específica de um sensor⁽⁸¹⁻⁸⁴⁾.

Dentre os sensores químicos, destacamos os sensores de gás (também conhecidos como narizes eletrônicos), pois foram os estudados neste trabalho. Eles foram primeiramente estudados por Persaud et al.⁽⁸⁵⁾ e este trabalho foi posteriormente seguido por muitos outros, relatando estudos da melhora de seu desenvolvimento⁽⁸⁶⁾. Existem, hoje em dia, cinco tipos principais de sensores de gases, dependendo do seu tipo de detecção, que são térmico, elétrico, eletroquímico, gravimétrico e ótico, e dentre esses tipos, até o momento, os últimos foram menos estudados, e serão os utilizados nesse trabalho, através de análises de absorção na região do Visível. Essa classe de sensores explora mudanças nas propriedades óticas do material, analisando mudanças na interação da radiação eletromagnética da camada de material sensório (filmes poliméricos) quando expostos aos analitos, que no nosso caso serão compostos orgânicos voláteis⁽⁸⁵⁾.

As propriedades sensoras de filmes poliméricos estão relacionadas com a adsorção e absorção dos gases. Ao entrar em contato com o filme, primeiramente, o gás é adsorvido, acumulando-se na superfície e formando uma camada molecular, como ilustrado no esquema da Figura 69. A adsorção ocorre devido à energia livre de superfície, em que as moléculas poliméricas presentes na superfície não estão completamente rodeadas por outras moléculas, como no interior, e, então, a adsorção das moléculas de gases é favorável energeticamente. A adsorção pode ocorrer de várias maneiras, dependendo da natureza química das moléculas de polímero e de gás, podendo ser uma simples adsorção física, em que ocorrem interações não específicas entre o gás e as moléculas do filme ou pode ser proveniente de uma quimiosorção, em que ocorrem ligações químicas entre as moléculas envolvidas⁽⁸⁷⁾.

Figura 69- Esquema da adsorção que ocorre entre o filme polimérico e o analito gasoso em um ensaio de sensor de gás.

Depois de o gás ser adsorvido na superfície do filme, ele poderá ou não ser absorvido, penetrando para o interior, como representado na Figura 70. Essa penetração é também dependente das características das moléculas de polímero e gás, mas, além disso, outras características também são importantes, como a morfologia do filme, a cristalinidade, a porosidade, e as suas características superficiais ⁽⁸⁸⁾. A absorção pode ser explicada em três etapas. Na primeira delas, um “buraco” é formado no filme através da ruptura de algumas interações entre as moléculas de polímero. Com a formação desse buraco, as moléculas do analito começam a ocupar esses espaços (etapa 2) e as moléculas do polímero começam a se reorganizar ao redor das moléculas do analito. Por fim, na terceira etapa ocorre a formação de forças atrativas, que também são conhecidas como interações de solubilidade entre o gás e as moléculas de polímero ⁽⁸⁹⁾. As principais características atribuídas a um sensor são fortemente influenciadas pelos mecanismos de adsorção e absorção e também da presença ou não de reações químicas entre as moléculas de polímero e do gás.

Figura 70- Esquema da absorção que ocorre entre o filme polimérico e o analito gasoso em um ensaio de sensor de gás.

Os compostos orgânicos voláteis, ou na sigla em inglês VOCs (Volatile Organic Compounds), são compostos orgânicos com pressão de vapor alta o bastante para vaporizar em pressão e temperatura ambiente, e podem ser gerados na fabricação ou uso de produtos químicos e de indústrias de petróleo. Eles apresentam elevada periculosidade para a saúde humana, podendo causar danos irreversíveis pela inalação ou contato com a pele, por isso a importância em se controlar a quantidade desses gases na atmosfera ⁽⁹⁰⁾. Este tipo de gás ao entrar em contato com o filme polimérico, em especial de derivados de politiofeno, causa mudanças conformacionais nas cadeias ou o inchamento do filme. Estas alterações são prontamente detectadas por medidas óticas, pois aumentam o caminho ótico percorrido pelo feixe e levam também a mudanças nos estados de agregação do filme ^(91, 92), tornando estes filmes promissores para serem aplicados como camadas ativas de sensores.

O trabalho mais antigo que envolve sensores utilizando Politiofenos e seus derivados foi publicado em 1987, mas até o ano de 2004 apresentou pouca ou nenhuma outra publicação. A partir de 2004, o número de trabalhos aumenta e assim permanece até a data dessa pesquisa (01/07/2014), como se observa no gráfico da Figura 71.

Figura 71- Relação entre as publicações de trabalhos que apresentam em seus títulos “*Politiofeno*” e “*Sensores e Politiofeno*” com o tempo, desde a década de 80 até o ano de 2013 (fonte da pesquisa – ISI Web of Knowledge em 01/07/2014).

Análises qualitativas das propriedades sensoras de VOCs de filmes *Spin-coating* de um derivado de politiofeno, o poli(3-hexiltiofeno), P3HT, de média regioregularidade foram realizadas em trabalhos anteriores no grupo de pesquisa⁽⁸⁰⁾. No presente trabalho, o P3HT com alta regioregularidade, na forma de filmes de Langmuir-Schaefer (LS) e *Spin-coating*, foi usado em análises qualitativas de suas propriedades sensoras frente aos solventes: Tolueno, THF, Clorofórmio, n-Hexano, Diclorometano e água (esta última para analisar a influencia da umidade ambiente e presente em alguns vapores na resposta dos sensores). Também foram analisados filmes híbridos de P3HT e nanopartículas de ouro, encapsuladas (NpAuC₁₈Tiol) ou não (NpAu) com 1-octadecanotiol.

Métodos Experimentais

As medidas foram feitas em um espectrofotômetro Hitachi U-2001 pertencente ao Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” do Instituto de física de São Carlos (IFSC-USP), com utilização de um sistema contendo câmeras de ensaio adaptadas para

o procedimento, como ilustrado na Figura 72, desenvolvido em trabalho anterior⁽⁹³⁾. Os filmes foram colocados dentro do sistema ligado a uma linha de fluxo constante de nitrogênio (60 NL/h (Normal litro por hora) controlado por um rotâmetro. As análises qualitativas foram realizadas com a injeção do analito em fluxo, chamado de ensaio dinâmico, que é a forma mais empregada em estudos desse tipo de sensores^(93,94). Nesse tipo de teste avaliou-se a sensibilidade dos filmes frente a diferentes solventes orgânicos arrastados pelo fluxo contínuo de N_2 . Primeiramente, uma medida de absorção foi feita para o filme em condições normais, sem fluxo de solvente ou nitrogênio, seguido das medidas com fluxo de N_2 e N_2 +VOC (fluxo contínuo por 10 minutos para todos os casos). A quantidade de VOC aplicada no sensor não pode ser determinada, pois é muito difícil determinar a quantidade de vapor arrastada com o tempo, o que faz com que esse processo seja qualitativo.

Figura 72- (a) Sistema acoplado ao espectrofotômetro de UV-Vis para medidas dinâmicas. (b) Detalhe da câmara de exposição do filme polimérico. (c) Linha de nitrogênio utilizada para ensaios dinâmicos⁽⁹³⁾.

Resultados e Discussões

Para todos os ensaios dinâmicos (qualitativos) de sensores óticos deste trabalho foram registrados três espectros de absorção no UV-Vis. Primeiramente, o filme foi exposto a um fluxo constante de nitrogênio por 10 minutos, e essa medida foi usada como referência nas possíveis respostas dos sensores. Em seguida, o filme ficou exposto por 10 minutos a um fluxo constante do analito gasoso arrastado pelo nitrogênio. Por fim, o filme novamente ficou exposto ao fluxo de nitrogênio puro pelo mesmo tempo, a fim de determinar reversibilidade do filme analisado frente a determinados solventes.

Filmes de P3HT puro

Filmes LS do P3HT puro foram estudados previamente para determinar o número de camadas que apresentasse a melhor resposta frente aos analitos gasosos determinados, no intervalo de 2 a 10 camadas. Nos ensaios com diclorometano e n-hexano não se observou nenhuma resposta significativa. A água também foi testada para observar a interferência da umidade presente no meio, e observou-se que também não há resposta para esses vapores. Os primeiros testes sempre foram com os filmes com 10 camadas, por serem os filmes mais espessos, e por isso apresentarem maior absorção, e provavelmente maior resposta. Portanto, neste caso, como não ocorreu resposta para os filmes com 10 camadas, os filmes com menos camadas não foram analisados.

Para os demais solventes (clorofórmio, THF e tolueno), os ensaios apresentaram respostas significativas e por isso foram feitos testes em filmes com diferentes números de camadas (2, 6, 8 e 10) para determinar a melhor condição para se aplicar nos testes seguintes, em comparação com filmes spin e filmes LS híbridos de P3HT e nanopartículas de ouro. A quantidade de vapor arrastado pelo fluxo de nitrogênio (mantido constante em 60 NL/h) em cada ensaio foi diferente para cada solvente, dependendo da volatilidade de cada um como ilustra a Tabela 6. Esse valor foi determinado através da subtração do volume inicial e do volume final de analito, dividido pelo tempo de arraste do nitrogênio, que foi de 10 minutos. Para o clorofórmio

e THF o fluxo foi praticamente o mesmo e maior do que o apresentado para o tolueno, o que está de acordo com a volatilidade de cada solvente, fazendo com que o tolueno tenha uma maior dificuldade de ser arrastado.

Tabela 6- Fluxo de gás dos analitos utilizados nos ensaios de sensores dinâmicos

Analito	Quantidade de solvente arrastado
Clorofórmio	1,0 mL/min
THF	1,1 mL/min
Tolueno	0,4 mL/min

Mesmo apresentando menor quantidade de gás arrastado, a resposta para o tolueno foi maior que para os demais solventes em qualquer número de camadas, como se observa nos espectros da Figura 73. A resposta para todos os testes foi totalmente reversível, ou seja, após a passagem do fluxo de nitrogênio pelo filme por 10 minutos após a passagem do gás, a absorção é a mesma que a encontrada na primeira exposição ao fluxo de nitrogênio. As curvas correspondentes a exposição do filme pela segunda vez ao N₂ não estão representadas nos espectros da Figura 73 para facilitar a visualização da diferença na absorbância. É possível observar a diferença nas curvas em duas diferentes regiões do espectro, em aproximadamente 550 e 600 nm, que correspondem a região de máxima absorção e ao ombro do lado direito da curva respectivamente.

Figura 73- Ensaio de sensibilidade aos solventes: (A) Clorofórmio, (B) THF e (C) Tolueno por UV-Vis dos filmes LS do P3HT com diferentes números de camadas

A Figura 74 ilustra a relação entre a diferença na absorbância máxima com o aumento do número de camadas dos filmes LS do P3HT nos comprimentos de onda de 550 e 600 nm. Em 600 nm pode se ver que as respostas dos ensaios com tolueno foram muito maiores que para o clorofórmio e THF. A presença de um “ombro” nessa região do espectro representa possíveis processos de agregação do polímero, e a resposta maior nessa região sugere que ao penetrar no filme, o solvente (principalmente o tolueno) interfere de alguma forma na agregação dessas moléculas, e não somente leva ao inchamento do filme. Além disso, a agregação do polímero pode estar ligada a formação de nanoestruturas (como nanofios e nanobastões) que podem ter algum grau de ordenamento devido ao processo de deposição por LS. A maior resposta neste caso ocorreu para o filme com 6 camadas, e em 550 nm a maior resposta foi para o filme com 10 camadas. Quanto maior o número de camadas menor será o ordenamento do filme LS, então, por isso, o número de camadas escolhido para fazer as comparações

entre os filmes LS e Spin e também dos filmes contendo nanopartículas de ouro foi de 6 camadas.

Figura 74- Relação entre a Diferença na absorbância máxima versus o número de camadas dos filmes LS do P3HT na região de (A) 550 nm e (B) 600 nm

Para medidas de comparação foram feitas análises com filmes spin obtidos a partir de solução de concentração 5,0 mg/mL, na qual foi possível obter filmes com absorção próxima à do filme LS com 6 camadas. É possível observar no gráfico da

Figura 75 que as respostas dos filmes spin foram sempre maiores para qualquer um dos três solventes analisados. Isso se deve ao fato do filme LS ser mais organizado e por isso tem um melhor “empacotamento” das moléculas, tornando o filme mais rígido, e, por isso, mais difícil do gás permear e provocar o inchamento do filme e mudanças na orientação das moléculas, modificando o caminho ótico do feixe, e em consequência disso os filmes LS são menos sensíveis que os filmes spin de P3HT frente aos solventes utilizados neste estudo.

Figura 75- Diferença na absorbância máxima para ensaios de sensores óticos com os solventes clorofórmio, THF e tolueno para os filmes LS e Spin de P3HT

O fato do filme ser mais ordenado também dificulta que as moléculas de solvente fiquem retidas no filme, tornando-o totalmente reversível, o que não é observado nos filmes *spin*. Outra característica importante é a seletividade, e neste caso observa-se que o filme LS apresentou-se mais seletivo que o filme *spin*, pois este apresenta maior diferença entre as respostas com os três solventes analisados (clorofórmio, THF e tolueno). A Tabela 7 resume a comparação entre as respostas dos filmes LS e *spin* com relação às principais características de um sensor, e pode-se observar que mesmo apresentando uma menor sensibilidade, os filmes LS são melhores ou iguais aos filmes *spin* em outros parâmetros como seletividade e reversibilidade.

Tabela 7: Comparação entre as características de um sensor de gás para os filmes LS e *spin* de P3HT

Filme	Sensibilidade	Seletividade	Reversibilidade	Reprodutibilidade*
LS		😊	😊	😊
Spin	😊			😊

*Todos os ensaios foram feitos em duplicatas

Filmes LS de P3HT contendo nanopartículas de ouro

Nanopartículas de ouro foram incorporadas aos filmes LS de P3HT de duas diferentes formas. Na primeira, uma solução contendo nanopartículas de ouro em fase aquosa (NpAu) foi colocada na subfase da cuba de Langmuir e, então, a solução de P3HT em clorofórmio foi espalhada na interface ar/água. Neste caso, as NpAu encontram-se na camada mais externa do filme LS, sendo que nos filmes multicamadas estarão também “sanduichadas” entre duas camadas de P3HT. Outro tipo de filme híbrido foi obtido através de soluções em clorofórmio de misturas de polímero e nanopartículas de ouro encapsuladas com tiol (NpAuC₁₈Tiol) em diferentes proporções como descrito no Capítulo 2.

Para os testes dos filmes LS contendo nanopartículas de ouro, recobertas ou não com 1-octadecanotiol, as respostas encontradas para clorofórmio e THF não apresentaram grande diferença às encontradas para os filmes LS de P3HT puro. Para o tolueno, a resposta do filme LS de P3HT puro foi consideravelmente maior do que a

resposta dos filmes de P3HT contendo nanopartículas de ouro, como se observa nos gráficos da Figura 76. A menor resposta encontrada para os filmes de P3HT contendo nanopartículas de ouro sugere que no filme está ocorrendo uma forte interação entre as nanopartículas e o polímero, e essa interação é mais forte que a interação entre o analito e o polímero, fazendo com que as moléculas de gás não fiquem retidas no filme. Nos filmes contendo nanopartículas de ouro as respostas também foram totalmente reversíveis, assim como nos filmes LS do P3HT puro.

Figura 76: Diferença na absorbância máxima, em 600 nm, para ensaios de sensores óticos com os solventes clorofórmio, THF e tolueno para os filmes LS de P3HT puro e P3HT contendo NpAu e NpAuC₁₈Tiol.

Conclusões Parciais

Comparando filmes LS e *Spin-coating* do P3HT frente à sensibilidade como sensores de gás, observou-se que os filmes *Spin-coating* apresentaram maior sensibilidade aos solventes THF, clorofórmio e tolueno, porém os filmes LS apresentaram maior seletividade e reversibilidade, pois obtiveram resposta muito mais intensa para o tolueno do que para o THF e clorofórmio, e a após a passagem do analito, o filme LS apresentou o mesmo espectro de absorbância observado para o filme antes da passagem do analito, o que não se observa para os filmes *Spin-coating*.

Filmes LS do P3HT contendo nanopartículas de ouro também foram comparados com os filmes LS do P3HT puro e observou-se que para os três solventes analisados, a resposta para os filmes contendo nanopartículas de ouro sempre foi menor que a resposta do filme de P3HT puro, o que indica uma forte interação entre as moléculas de polímero e as nanopartículas de ouro, que faz com que a interação entre analito-polímero seja menos pronunciada.

Capítulo 4

Estudo de Eletrocromismo por Voltametria Cíclica

Introdução

O fenômeno de cromismo em materiais orgânicos e inorgânicos se manifesta na alteração da cor de materiais através de estímulos físicos ou químicos (termocromismo, solvatocromismo, piezocromismo, ionocromismo, fotocromismo, eletrocromismo e biocromismo). Os polímeros conjugados e seus derivados ⁽⁹⁵⁻¹⁰⁵⁾ são materiais orgânicos que apresentam grande interesse no estudo de suas propriedades crômicas, com ênfase nos politiofenos ^(96,99-101,104-108), que apresentam esse efeito mais pronunciado, possibilitando a sua aplicação em sensores óticos.

Nesta parte do trabalho foram feitos estudos sobre o eletrocromismo dos filmes contendo o P3HT através de medidas de voltametria cíclica. O eletrocromismo é definido como a mudança reversível na cor do material que ocorre após a aplicação de um estímulo na forma de corrente elétrica ou diferença de potencial. Uma das formas de estudo do eletrocromismo em materiais é através de estudos de voltametria, que pode ser resumida como um grupo de técnicas eletroanalíticas nas quais é possível observar informações de corrente elétrica em função de um potencial aplicado, e é uma técnica bastante utilizada em diferentes ramos da química com finalidades não analíticas. No presente trabalho, foram utilizados estudos de voltametria cíclica, que é um tipo de voltametria na qual a resposta da corrente é dada através da excitação por um potencial de onda triangular. A variação do potencial acontece de forma linear, indo de um potencial V_1 até V_2 e então voltando a V_1 , e esse ciclo pode ser repetido várias vezes. Os potenciais V_1 e V_2 são chamados de *potenciais de inversão* e o intervalo escolhido entre esses potenciais é onde ocorre a oxidação ou redução ^(109,110).

O sistema utilizado para a realização dos experimentos de voltametria cíclica é chamado de células eletroquímicas (Figura 77). Essas células podem ser composta por 2, 3 ou 4 eletrodos, sendo que os de 2 e 3 são os mais utilizados para estudos analíticos, e o de 3 mais frequentemente utilizado. O eletrodo marcado com o número 1 na Figura 76 é chamado de eletrodo de referência e o com número 2 é o eletrodo de trabalho. O eletrodo de numero 3 é o chamado de contra eletrodo, e pode ser de platina, ouro, carbono vítreo, dentre outros.

Figura 77- Célula eletroquímica contendo 3 eletrodos: referência, trabalho e contra eletrodo

A fim de estudar o fenômeno de eletrocromismo, a técnica de UV-Vis é utilizada simultaneamente com a alteração no potencial, como ilustrado na Figura 78. A alteração no espectro de absorção na região do ultravioleta e visível é então observada conforme o intervalo de potencial vai sendo varrido, e então é possível traçar uma relação entre a variação do espectro de absorção com o potencial de interesse.

Figura 78- Ilustração de parte de uma célula eletroquímica com medidas de UV-Vis acoplado.

Na literatura é possível encontrar muitos trabalhos que relatam estudos de eletrocromismo em polímeros derivados do politiofeno. Os mais recentes trabalhos nessa linha mostram a síntese e utilização de diferentes derivados do politiofeno em estudos que envolvem voltametria cíclica para visualização das propriedades electrocrômicas desses polímeros ⁽¹¹¹⁻¹¹⁷⁾.

Métodos Experimentais

As propriedades electrocrômicas dos filmes foram avaliadas através de medidas de absorção na região no visível durante medidas de voltametria cíclica. Para isso, utilizou-se o sistema apresentado na Figura 79, em que uma célula eletroquímica, contendo abertura para os eletrodos de referência, trabalho e o contra eletrodo e superfícies planas para a passagem do feixe de radiação visível que atravessava o filme do eletrodo de trabalho.

O meio eletroquímico consistia em uma solução de perclorato de tetrabutilamônio em acetonitrila (0,1 mol/L). Esta solução também foi utilizada no interior do eletrodo de referência, que continha um fio de prata, e por isso esse eletrodo é chamado de “quase referência”, comumente usado em processos que utilizam solvente orgânico no lugar do meio aquoso convencional. O contra eletrodo ou eletrodo auxiliar

utilizado foi um eletrodo de platina com 2 cm² de área. Para o eletrodo de trabalho foi utilizado filme LS ou *spin* com espessura em torno de 60 nm em substrato de ITO.

Para os filmes de P3HT puro a velocidade de varredura foi variada (10, 25, 50, 75 e 100 mV/s) a fim de observar a transferência de elétrons pelo filme. Para os filmes contendo P3HT e nanopartículas as varreduras foram realizadas na velocidade de 25 mV/s. Todas as medidas foram feitas no intervalo de potencial de 250 a 900 mV.

Os espectros de UV-Vis foram gravados com intervalo de 1 segundo de cada medida, para obter a absorbância em cada valor de potencial varrido.

Figura 79- Aparato experimental para realização de medidas de voltametria e UV-Vis simultaneamente dos filmes de P3HT puro e P3HT contendo nanopartículas de ouro

Resultados e Discussões

Testes de voltametria cíclica e simultaneamente espectroscopia de absorção no visível foram feitos primeiramente em uma lâmina de ITO sem a adsorção de nenhum

material, a fim de observar a estabilidade do substrato no meio eletroquímico na faixa de potencial entre 250 e 900 mV. Através do voltamograma e do espectro de absorção na região do visível da Figura 80 é possível constatar que nessa faixa de potencial aplicado, o ITO não sofre nenhuma modificação significativa para a realização dos estudos com os filmes *spin* e LS.

Figura 80- Voltametria cíclica e espectro de absorção no visível de uma lâmina de ITO.

Filmes *spin* e LS de P3HT puro foram analisados por voltametria cíclica utilizando diferentes velocidades de varredura de potencial (10, 25, 50, 75, 100 mV/s) no intervalo de potencial de 250 a 900 mV, no qual se assegura a não degradação do filme polimérico nem a alteração da constituição do substrato de ITO. A Figura 81 apresenta o voltamograma cíclico do filme LS e *spin* de P3HT puro. No valor de potencial em torno de 550 mV é possível observar um suave pico de oxidação em qualquer velocidade de varredura. O comportamento do voltamograma é o mesmo, independente da velocidade de varredura e mesmo em velocidade elevada (100 mV/s), o filme LS de P3HT sobre o substrato de ITO faz a transferência eletrônica de maneira eficiente, pois não ocorre mudança no comportamento do voltamograma, somente um aumento da corrente por unidade de área. Em todos os casos a varredura foi realizada em 3 ciclos, que estão representados no voltamograma da Figura 80, e as três curvas são coincidentes, o que indica que o filme não sofre nenhum tipo de degradação durante o processo nesse intervalo de potencial.

Figura 81- Voltametria cíclica de um filme LS (direita) e *spin* (esquerda) de P3HT puro em substrato de ITO em diferentes velocidades de varredura

Relacionando o valor da densidade de corrente no pico de oxidação com a velocidade ou com a raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 82), observa-se que há uma dependência linear entre a densidade de corrente com a velocidade de varredura e não com a raiz quadrada da velocidade. Esse fato indica que a reação na superfície é limitada preferencialmente pela transferência de carga e não por difusão⁽¹¹⁸⁾. A inclinação da reta referente ao filme LS do P3HT puro é ligeiramente maior do que a do filme *Spin* do mesmo material.

Figura 82- Dependência da corrente elétrica com a velocidade e com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial para os filmes LS e *Spin* do P3HT puro.

No sentido do aumento do valor do potencial aplicado, descrito no voltamograma, ocorre a oxidação do polímero, ocasionando a dopagem do mesmo pela entrada do ânion. O filme do P3HT apresenta coloração rosa característica, como representado imagem da esquerda na Figura 81, que mostra um filme LS de P3HT puro. Com a sua dopagem o filme perde totalmente a coloração, adquirindo a coloração ligeiramente azulada do ITO, como é possível observar na comparação dos dois filmes da Figura 83. O filme da direita foi exposto à variação do potencial aplicado até um valor de 900 mV, valor no qual o filme perdeu totalmente a sua coloração, ficando rosa somente a parte que se encontrava fora da solução, precisando da aplicação do potencial para reestabelecer a cor imediatamente, se o filme é deixado ao ar, ele também recupera a coloração original, porém um tempo muito maior. O mesmo comportamento foi observado para todos os filmes LS.

Figura 83- Imagem de um filme LS de P3HT antes e depois da aplicação do potencial até 900 mV.

Os voltamogramas cíclicos, na velocidade de varredura de 25 mV/s, de cada filme foi comparado com seus respectivos espectros de absorção no visível. A Figura 84 mostra os voltamogramas e os espectros dos filmes LS e spin do P3HT puro. O formato do voltamograma dos filmes LS e *spin* é nitidamente diferente, porém, em ambos os filmes, o comportamento dos espectros de absorção é semelhante. A absorção na região de 520 nm diminui com o aumento do potencial aplicado e simultaneamente ocorre um aumento na absorção na região em torno de 800 nm, que indica a formação de portadores de carga de baixos níveis de energia ^(116,119). Esse processo é totalmente reversível, pois o filme recupera totalmente a cor e a absorção inicial quando o potencial é varrido no sentido contrário. Quando a aplicação do potencial, no filme LS, é interrompida em valores próximos a 900mV, o filme permanece sem cor, sendo

necessário a aplicação do potencial inverso para a recuperação da coloração inicial, já para o filme *spin*, ao desligar o potencial, o filme recupera a cor instantaneamente. Esse fato é devido a maior organização das moléculas de polímero nos filmes LS, que já foi bastante discutida no capítulo 2.

Os valores de potencial de ionização pode ser obtido através da correção do eletrodo de quase referência de prata de 4,48 eV ⁽¹²⁰⁾. Para os filmes *spin* e LS do P3HT puro encontram-se no mesmo valor de 4,93 eV, indicando que o ordenamento do filme, neste caso, não influencia nas suas propriedades eletroquímicas.

Figura 84- Espectroscopia no visível e voltametria cíclica, na velocidade de varredura de 25 mV/s, dos filmes LS e *Spin* do P3HT puro

A Figura 85 apresenta a comparação entre os voltamogramas e os espectros de absorção dos filmes LS do P3HT puro e P3HT/NpAu. O voltamograma e o espectro do filme LS do P3HT puro estão repetidos para comparação. No voltamograma do filme de P3HT/NpAu não é possível ver nenhum pico de oxidação nem redução, mas o comportamento do espectro de absorção no visível é bem parecido com o do LS do P3HT puro, e a cor do filme também não volta imediatamente após desligar o potencial.

O valor de potencial de ionização para o filme LS do P3HT contendo NpAu foi de 4,90 eV, e encontra-se em valores ligeiramente menores quando comparado com o filme LS do polímero puro. O deslocamento do potencial de ionização é um indício da influência das nanopartículas de ouro no comportamento eletroquímico do filme.

Figura 85- Espectroscopia no visível e voltametria cíclica, na velocidade de varredura de 25 mV/s, dos filmes LS do P3HT puro e P3HT/NpAu

A Figura 86 apresenta a comparação entre os voltamogramas e os espectros de absorção dos filmes LS do P3HT puro, P3HT75%/NpAuC₁₈Tiol25%, P3HT50%/NpAuC₁₈Tiol50% e P3HT25%/NpAuC₁₈Tiol75%. Em todos os casos, a curva do voltamograma é semelhante, podendo observar um pico de oxidação em torno de 550 mV. Os respectivos espectros de absorção no visível também apresentam comportamento similar em todos os casos, e somente pela análise dos espectros e voltamogramas não se pode concluir nada a respeito a interação entre o P3HT e as NpAuC₁₈Tiol.

Os valores de potencial de ionização para os filmes LS do P3HT contendo NpAuC₁₈Tiol foi de 4,90 eV para os filmes contendo 25 e 50% de P3HT e 4,91 eV para o filme com 75% de polímero. Neste caso, observa-se que o deslocamento está de acordo com o aumento da quantidade de nanopartículas de ouro no filme, sendo o valor do potencial de ionização do filme contendo 75% de P3HT mais próximo do valor do P3HT puro.

Figura 86- Espectroscopia no visível e voltametria cíclica, na velocidade de varredura de 25 mV/s, dos filmes LS do P3HT puro, P3HT75%/NpAuC₁₈Tiol25%, P3HT50%/NpAuC₁₈Tiol50% e P3HT25%/NpAuC₁₈Tiol75%

Nos espectros de todos os filmes observa-se um ponto isobéstico, indicando que existe equilíbrio entre o polímero dopado e desdopado. Para os filmes de P3HT puro esse ponto encontra-se em 418 e 420 nm para os filmes *spin* e LS respectivamente, e para os filmes contendo nanopartículas de ouro o equilíbrio ocorre em maiores valores de comprimento de onda. Os espectros apresentados na Figura 87 ilustram as curvas de absorção quando os filmes foram expostos aos potenciais de 250 e 900 mV, nos três ciclos, e é possível observar que ocorre a total recuperação da absorção inicial do filme com a aplicação do potencial contrário, provando que, neste intervalo de potencial, todos os filmes apresentam comportamento reversível.

Figura 87- Espectros de absorção no visível dos filmes *spin* e LS do P3HT puro e LS do P3HT/NpAu, P3HT75%/NpAuC₁₈Tiol25%, P3HT50%/NpAuC₁₈Tiol50% e P3HT25%/NpAuC₁₈Tiol75%, com a aplicação dos potenciais de 250 e 900 mV nos três ciclos.

Para melhor visualizar o comportamento da absorbância do filme em relação ao potencial aplicado, foram construídos os gráficos da Figura 88. O gráfico da esquerda representa a queda de absorção com a varredura do potencial na região de 520 nm e o da direita na região do infravermelho, em torno de 800 nm.

Figura 88- Relação do valor máximo de absorbância nas regiões de 520 e 800 nm com o potencial aplicado nos filmes LS e *spin* do P3HT puro e LS do P3HT contendo nanopartículas de ouro

As tabelas 8 e 9 resumem os valores encontrados nos gráficos da Figura 88. Observa-se que em ambas as regiões de 520 nm e 800 nm o comportamento dos filmes são similares, sendo que o potencial para a primeira queda na absorção em 520 nm e o primeiro aumento da absorção em 800 nm, ficou em entre 350 e 500 mV. A menor queda de absorbância ocorreu para o filme de P3HT/NpAu, no qual apresentou 40% da absorção inicial depois da aplicação do potencial de 900 mV. Foi também o filme de P3HT/NpAu que sofreu o menor aumento de absorbância na região de 800 nm, que foi de 58%. O comportamento dos demais filmes foi semelhante entre si, onde a queda da absorbância na região de 520 nm, no potencial de 900 mV ficou em torno de 35% e o aumento, nesse mesmo valor de potencial, na região de 80 nm, ficou em torno de 75%. O valor do potencial na primeira queda de absorção em 520 nm o valor do aumento em 800 nm para o filme P3HT25%/NpAuC₁₈Tiol75% foi igual aos valores encontrados para os filmes LS e *spin* do P3HT puro e isso está de acordo com o que foi observado no estudo das isothermas de pressão de superfície dos filmes de Langmuir no Capítulo 2, onde mostrou-se que na concentração de 25% de P3HT e 75% de NpAuC₁₈Tiol, o filme possui comportamento mais parecido com os filmes de P3HT e NpAuC₁₈Tiol puros do que os demais estudados nesta etapa do trabalho.

Tabela 8- Valores de potencial na primeira queda da absorção e a porcentagem final da absorção no potencial de 900 mV para os filmes spin e LS do P3HT puro e LS do P3HT contendo nanopartículas de ouro, na região de 520 nm.

<i>Filme</i>	<i>Valor do potencial na primeira queda na absorção em 520 nm</i>	<i>% da absorção inicial no potencial de 900 mV em 520 nm</i>
<i>Spin – P3HT</i>	500 mV	31%
<i>LS – P3HT</i>	450 mV	33%
<i>P3HT/NpAu</i>	450 mV	40%
<i>P3HT75%/NpAuC₁₈Tiol25%</i>	350 mV	33%
<i>P3HT50%/NpAuC₁₈Tiol50%</i>	400 mV	33%
<i>P3HT25%/NpAuC₁₈Tiol75%</i>	500 mV	36%

Tabela 9- Valores de potencial na primeira queda da absorção e a porcentagem do aumento da absorção no potencial de 900 mV para os filmes spin e LS do P3HT puro e LS do P3HT contendo nanopartículas de ouro, na região de 800 nm.

<i>Filme</i>	<i>Valor do potencial no primeiro aumento da absorção em 800 nm</i>	<i>Aumento da absorção inicial no potencial de 900 mV em 800 nm</i>
<i>Spin – P3HT</i>	500 mV	77%
<i>LS – P3HT</i>	500 mV	79%
<i>P3HT/NpAu</i>	500 mV	58%
<i>P3HT75%/NpAuC₁₈Tiol25%</i>	400 mV	76%
<i>P3HT50%/NpAuC₁₈Tiol50%</i>	450 mV	75%
<i>P3HT25%/NpAuC₁₈Tiol75%</i>	500 mV	77%

Conclusões Parciais

O comportamento eletrocromico do P3HT pode ser comprovado em todos os filmes analisados, tanto contendo P3HT puros quanto nos filmes híbridos de P3HT e nanopartículas de ouro. A coloração inicial era cor de rosa e com a passagem do potencial o filme foi tornando-se transparente, até que no valor de 900 mV o filme apresentou-se completamente sem cor.

Nenhum filme estudado apresentou algum tipo de degradação com a varredura do potencial no intervalo de 250 a 900 mV, pois os voltamogramas são iguais nos 3 ciclos apresentados. No caso dos filmes LS e *Spin-coating* do P3HT puro, observou-se que a variação da velocidade de varredura no intervalo entre 10 e 100 mV/s não interfere no comportamento da curva do voltamograma, somente no valor da corrente máxima encontrada.

Todos os filmes LS apresentaram reversão da cor original somente com a passagem do potencial inverso ou após um tempo relativamente longo de espera ao ar. Para o filme *Spin-coating*, a cor se restabelecia apenas com a interrupção da aplicação do potencial. Essa diferença no comportamento dos filmes é devido ao maior ordenamento, e consequentemente empacotamento, dos filmes de Langmuir, o que segura a dopagem do filme por mais tempo.

O comportamento dos espectros de absorção da luz visível foi similar para todos os filmes, onde ocorre diminuição da absorção na região em torno de 520 nm e aumento na região de 800 nm com o aumento do potencial aplicado. O que variou entre os filmes foi o valor da queda e do aumento de absorbância, e esses valores foram menores para o filme de P3HT/NpAu. Para os filmes híbridos contendo NpAuC₁₈Tiol, o que apresentou os valores de queda e aumento da absorção mais próximos dos valores encontrados para o filme LS do P3HT puro foi o P3HT25%/NpAuC₁₈Tiol75%, que também apresentou o comportamento mais próximo do polímero puro no estudo de pressão de superfície, descrita no Capítulo 2.

Capítulo 5

Conclusões Finais e Perspectivas

O Objetivo principal deste trabalho foi obtido com sucesso, uma vez que foi possível fabricar filmes híbridos de P3HT e nanopartículas de ouro. Foram obtidas nanopartículas de ouro em fase aquosa, pelo método de Turkevich, com formato esférico e diâmetro de 10 e 20 nm e nanopartículas de ouro encapsuladas com 1-Octadecanotiol, solúveis em clorofórmio, com dimensões entre 20 e 50 nm, e formatos de esferas, bastões, triângulos e hexágonos. Os filmes de Langmuir de P3HT/NpAu mostraram que as nanopartículas de ouro na subfase deslocam a isoterma de pressão de superfície para maiores valores de área por unidade repetitiva, mostrando um efeito sobre o arranjo das moléculas no filme. As isotermas dos filmes de Langmuir das misturas de P3HT e NpAuC₁₈Tiol mostraram comportamento intermediário entre as isotermas dos compostos puros, com atração entre as moléculas de polímero e as nanopartícula de ouro. Os filmes LS foram caracterizados quanto a sua morfologia e propriedades, e observou-se a presença das nanopartículas de ouro as quais influenciam de maneira significativa grande parte das propriedades dos filmes e também o seu ordenamento, quando comparadas com as do P3HT puro.

Visando futuras aplicações em dispositivos, como sensores óticos de gases, testes de solvatocromismo dos filmes LS foram realizados. Os filmes LS do P3HT puderam ser comparados com as filmes *Spin-coating* do mesmo material com espessura similar e observou-se que os filmes *Spin-coating* apresentaram maior sensibilidade aos solventes, mas os filmes LS apresentaram maior seletividade e reversibilidade. Comparações também foram feitas entre os filmes LS do P3HT puro e contendo nanopartículas de ouro e concluiu-se que a resposta para os filmes contendo nanopartículas de ouro foi menor que a resposta do filme de P3HT puro em todos os casos testados, o que indica uma forte interação entre as moléculas de polímero e as nanopartículas de ouro, que faz com que a interação entre analito-polímero seja menos pronunciada.

Também visando futuras aplicações, as propriedades eletrocromicas dos filmes de P3HT puro e P3HT contendo nanopartículas de ouro foram exploradas por voltametria cíclica. Com a varredura do potencial todos os filmes apresentaram mudança de coloração, sendo que a coloração rosa inicial muda para transparente em todos os filmes analisados, nas condições utilizadas. Todos os filmes LS apresentaram reversão da cor original com a passagem do potencial inverso ou após um tempo relativamente longo de espera ao ar e o no caso do filme *Spin-coating*, a cor se restabelecia logo após interrupção da aplicação do potencial, o que sugere que maior ordenamento dos filmes LS mantém a dopagem do filme por um tempo maior.

Novos materiais híbridos de nanopartículas de ouro e derivados do politiofeno também podem ser obtidos utilizando o polímero no próprio meio reacional das nanopartículas de ouro, podendo fazer parte da estabilização e na definição do tamanho e formato das mesmas. Durante o presente trabalho de doutorado, alguns experimentos e discussões já foram iniciados, utilizando polímeros com solubilidade em solução aquosa, como o Poli[2-(3-tienil)etoxi-4-butilsulfonato de sódio] (ADS2000P), que foi introduzido no meio reacional de redução das nanopartículas de ouro pelo método de Turkvich, no qual se utiliza o citrato de sódio como agente redutor, e também na redução por boroidreto de sódio. Nos dois casos foi possível a obtenção de nanopartículas estáveis com o tempo. Também foram feitas sínteses das nanopartículas utilizando o citrato de sódio como agente redutor, na presença do polímero 3-(2-hidroxietil)tiofeno (PHET), que apresenta solubilidade em solventes miscíveis em água, como o metoxietanol e aminoetanol. Neste caso também foi possível a obtenção de nanopartículas estáveis com o tempo. Estudos de filmes finos desses materiais ainda serão estudados em trabalhos futuros, e também a sua aplicação em testes de cromismo, como realizado para os filmes contendo P3HT.

Novos estudos dos filmes de P3HT puro e híbrido também poderão ser feitos utilizando esses materiais como plataformas sensoriais de algumas moléculas orgânicas, como pesticidas.

Referências

- 1 CHIANG, C.K.; et al. (1977). Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101.
- 2 SKOTHENN, T. A.; ELSENBAUINEI, R.L. (1998). **Handbook of conducting polymers**. Marcel Dekker, New York 2ed.
- 3 KLABUNDE, K. J. (2001). **Nanoscale Materials in Chemistry**. Wiley-Inter-science, New York.
- 4 FELDHEIM, D. L.; FOSS, C. A., Jr. (2002). **Metal Nanoparticle**. Marcel Dekker. New York.
- 5 GANGOPADHYAY, R.; DE, A. (2000). Conducting polymer Nanocomposites: A Brief Overview. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 3, p. 608-622.
- 6 REUTER, T.; et al. (2002). Two-Dimensional Networks via Quase One-Dimensional Arrangements of Gold Clusters. **Nano Letters**, v. 2, n. 7, p. 709-711
- 7 FREESTONE, I.; et al. (2007). The Lycurgus Cup – A Roman Nanotechnology. **Gold Bulletin**, v. 40, p. 270-277.
- 8 BENNEMANN, K. H.; KOUTECKY, J. (1985). **Small Particles and Inorganic Clusters**, North Holland, Amsterdam.
- 9 MORSE, M. D. (1986). Clusters of Transition-Metal Atoms. **Chemical Reviews**, v. 86, n. 6, p. 1049-1109.
- 10 JENA, P.; et al. (1986). **Physics and chemistry of small clusters**, Plenum, New York.

- 11 HENGLEIN, A. (1989). Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. **Chemical Reviews**, v. 89, n. 8, p. 1861-1873
- 12 GOESMANN, H.; FELDMANN, C. (2010). Nanoparticulate Functional Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 8, p. 1362-1395.
- 13 RODUNER, E. (2006). **Nanosopic Materials: Size-Dependent Phenomena**. RCS publishing, Cambridge.
- 14 LIZ-MARZÁN, L. M. (2006). Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. **Langmuir**, v. 22, n.1, p. 32-41.
- 15 TOMA, H. E. (2004) **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**. Ed. Oficina de Textos: São Paulo.
- 16 BONIFÁCIO, L. S. (2006). **Processos de agregação e fusão de nanopartículas de ouro: Uma abordagem Química**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil.
- 17 HORVATH, H. (2009). Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, v. 110, n. 11, p. 787-799.
- 18 CORTI, C.; HOLLIDAY, R. **Gold: science and applications**. Ed. Taylor & Francis Group, 2010.
- 19 MAIER, S. A. **Plasmonics: Fundamentals and Applications**. Ed Springer, 2007.
- 20 ALEXANDRIDIS, P. (2011). Gold Nanoparticle Synthesis, Morphology Control, and Stabilization Facilitated by Functional Polymers. **Chemical Engineering Technology**, v. 34, n. 1, p. 15-28.

- 21 SUN, Y.; et al. (2002). Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). **Chemistry of Materials**, v 14, n. 11, p. 2736-4745.
- 22 HU, J.; et al. (2007). Gold Nanoparticles with Special Shapes: Controlled Synthesis Surface-enhanced Raman Scattering, and the Application in Biodetection. **Sensors**, v. 7, n. 12, p. 3299-3311.
- 23 LEFF, D.; et al. (1995). Thermodynamic Control of Gold Nanocrystal Size: Experiment and Theory. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 18, p. 7036-7041.
- 24 PHILIP D. (2008). Synthesis and Spectroscopic Characterization of Gold Nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A**, v 71, n. 1, p. 80-85.
- 25 SUN, Y.; XIA, Y. (2002). Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. **Science**, v. 298, n. 5601, p. 2176-2179.
- 26 JANA, N. R.; et al. (2001). Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. **Advanced Materials**, v. 13, n. 18, p. 1389-1393.
- 27 AHMADI, T. S.; et al. (1996). "Cubic" colloidal Platinum Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 6, p. 1161-1163.
- 28 PALMAL, S.; et al. (2013). Thiol-Directed Synthesis of Highly Fluorescent Gold Clusters and Their Conversion into Stable Imaging Nanoprobes. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 3. p. 943-949.
- 29 MORAIS, A.; et al. (2012) Gold Nanoparticles on a Thiol-functionalized Silica Network for Ascorbic Acid Electrochemical Detection in Presence of Dopamine and Uric Acid. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 9, p. 2957-2966.

- 30 ZHANG, Y. X.; et al. (2012). Suspended Hybrid Films Assembled from Thiol-Capped Gold Nanoparticles. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, p. 295-300.
- 31 FRENKEL, A. I.; et al. (2005). Size-controlled Synthesis and Characterization of Thiol-stabilized Gold Nanoparticles. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 18, p. 184701-(1-6).
- 32 CORBIERRE, M. K.; LENNOX, R. B. (2005). Preparation of Thiol-Capped Gold Nanoparticles by Chemical Reduction of Soluble Au(I)-Thiolates. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 23, p. 5691-5696.
- 33 KYRYCHENKO, A.; et al. (2012). Fluorescence Probing of Thiol-Functionalized Gold Nanoparticles: is Alkylthiol Coating of a Nanoparticle as Hydrophobic as Expected? **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 39, p. 21059–21068.
- 34 ZHAI, L.; MCCULLOUGH, R. D. (2004). Regioregular Polythiophene/Gold Nanoparticle Hybrid Materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 141-143.
- 35 SHAN, J.; TENHU, H. (2007). Recent Advances in Polymer Protected Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications. **Chemical Communications**, v. 43, n. 44, p. 4580–4598.
- 36 BRUST, M.; et al. (1995). Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 1655-1656.
- 37 HUANG, X.; et al. (2007). Gold Nanoparticles: Interesting Optical Properties and Recent Application in Cancer Diagnostics and Therapy. **Nanomedicine**, v. 2, n. 5, p. 681 – 693.
- 38 MORGERMAN, W. D. (1974). Faraday's Lecture on Gold. The Optical Effects on Fine Particles. **Gold Bulletin**, v. 7, n. 1, p. 22-24.

- 39 TURKEVICH, J.; et al. (1951). A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, p. 55-75.
- 40 BRUST, M.; et al. (1994). Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communication**, v. 7, n. 7, p. 801-802.
- 41 CHEN, H.M.; et al. (2009). A Versatile Route to the Controlled Synthesis of Gold Nanostructures. **Crystal Growth Design**, v. 9, n. 5, p. 2079-2087.
- 42 WEISBECKER, C. S.; et al. (1996). Molecular Self-Assembly of Aliphatic Thiols on Gold Colloids. **Langmuir**, v. 12, p. 3763-3772.
- 43 Lewis, D. J.; et al. (2006). Luminescent Nanobeads: Attachment of Surface Reactive Eu(III) Complexes to Gold Nanoparticles. **Chemical Communication**, v. 13, p. 1433-1435.
- 44 RAJALINGAM, K. (2008). **Reaction at an organic surface**. Tese de doutoramento – Ruhr University Bochum- Alemanha.
- 45 MOULDER, J. F; et al. (1992). **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. Edited by J. Chastain. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie.
- 46 UVDAL, K.; et al. (1992). L-Cysteine Adsorbed on Gold and Copper: An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 149, n. 1, p. 162-173.
- 47 LAIBINIS P.E., et al. (1991). Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 19, p. 7152-7167.

- 48 VARGO T.G., et al. (1989). Development of Ti $K\alpha$ x radiation for electron spectroscopy for chemical analysis of polymer surfaces. **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 7, n. 3, p. 1733-1741.
- 49 SODHI R.N.S., CAVELL R.G. J. (1986). *KLL* Auger and Core Level ($1s$ and $2p$) Photoelectron Shifts in a Series of Gaseous Sulfur Compounds. **Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena**, v. 41, n. 1, p. 1-24.
- 50 BRIGGS, D.; SEAH, M. P. (1990). **Practical Surface Analysis, v. 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy**. John Wiley & Sons, Chichester.
- 51 WOODRUFF, D. P.; DELCHAR, T. (1986). **A Modern Techniques of Surface Science**. Cambridge University press, Cambridge.
- 52 ERTL, G.; KUPPERS, J. (1985). **Low Energy Electrons and Surface Chemistry**. VCH, Weinheim.
- 53 NASCENTE, P. (1998). Análise de Superfícies por Espectroscopia de Elétrons. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 17, n. 1, p. 15-22.
- 54 GONÇALVES, V. C. (2006). **Preparação e Caracterização de Polímeros Conjugados com Propriedades Crômicas**. 117 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, Brasil..
- 55 ZAGÓSKA, M.; et al. (1998). Preparation and Spectroscopic and Spectroelectrochemical Characterization of Copolymers of 3-Alkylthiophenes and Thiophenes Functionalizes with an Azo Chromophore. **Macromolecules**, v. 31, n. 26, p. 9146-9153.
- 56 CHEN, S. A.; NI, J. M. (1992). Structure/Properties of Conjugated Conductive Polymers. 1. Neutral Poly(3-alkylthiophene)s. **Macromolecules**, v. 25, n. 23, p. 6081-6089.

- 57 PRON, A.; RANNO, P. (2002). Processible Conjugated Polymers from Organic Semiconductors to Organic Metals and Superconductors. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 1, p. 135-190.
- 58 BIANCHI, R. F. (2002). **Estudo das Propriedades Eletrônicas e Ópticas de Filmes e Dispositivos Poliméricos**. 141 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, Brasil.
- 59 BLODGETT, K. B. (1935). Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, n. 6, p. 1007-1022.
- 60 PETTY, C. (1996). **Langmuir-Blodgett Films**. Cambridge: Cambridge University.
- 61 ADAMSON, A. W. (1976). **Physical Chemistry of Surfaces**. New York. Wiley & Sons.
- 62 SHAW, D. J. (1980). **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**, 3^a ed. London. Butterworth & Co.
- 63 BALOGH, D. T.; et al. (2011). Langmuir-Blodgett Kuhn Multilayer Assemblies: Past, Present and Future of the LB Technology. **Functional Polymer Films, First Edition. Edited by Wolfgang Knoll and Rigoberto C. Advincula. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2011 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.**, 1, 113-138.
- 64 GARBASSI, F.; et al. (1998). **Polymer Surfaces from Physics to Technology**. 3^a ed. New York, Wiley.
- 65 LECLERC, M. (1999). Optical and Electrochemical Transducers Based on Functionalized Conjugated Polymer. **Advanced Materials**, v. 11, n 18, p. 1491-1498.

- 66 LANGMUIR, I.; SCHAEFER, V. J. (1938). **A Modified Langmuir Schaefer Method for the Creation of Functional thin Films**. Gengler, Regis Yves Norbert – PHD Thesis – Universidade de Groningen ; JACS 60, 1351.
- 67 OLIVATI, C.A., et al. (2012). Optically Anisotropic and Photoconducting Langmuir-Blodgett Films of Neat Poly(3-hexylthiophene). **Thin Solid Films**, v. 520, p. 2208 - 2210,
- 68 BOLOGNESI, A.; et al. (1997). Characterization of Poly(3-decylmethoxythiophene) Multilayers. **Thin Solid Films**, v. 299, n. 1-2, p. 169-172.
- 69 BOLOGNESI, A.; et al. (1996). Preparation and Characterization of Poly[3-(6-tetrahydropyraniloxyhexyl)-2,5-thienylene Langmuir-Blodgett films. **Thin Solid Films**, V. 289, n. 1-2, p. 129-132.
- 70 OLIVATI, C. A.; et al. (2003). Anisotropy in the Properties of Oriented Langmuir-Blodgett Films of OC₁OC₆-PPV. **Chemical Physics Letters**, v. 381, n. 3-4, p. 404-409.
- 71 MANCEAU, M.; et al. (2009). The Mechanism of Photo- and Thermooxidation of Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) Reconsidered. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 898-907.
- 72 Sanfelice, R. C.; et al. (2014). Langmuir and Langmuir-Schaefer Films of Poly(3-hexylthiophene) with Gold Nanoparticles and Gold Nanoparticles Capped with 1-Octadecanethiol. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 24, p. 12944-12951.
- 73 ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. (2004). Polymer in Sensor Application. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 7, p.699-766.
- 74 HULANICKI, A.; et al. (1991). Chemical sensors definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1247-1250.

- 75 FRADEN, J. (2003). **Handbook of modern sensors: physics, designs and applications**. 3th ed. New York: Springer-Verlag, Inc,
- 76 SEYAMA, T. (1988). **Chemical sensor thecnology**. Tokyo: Kodansha LTD, 250 p.
- 77 JAMES, D.; et al. (2005). Chemical Sensors for Electronic Nose Systems. **Microchimica Acta**, v. 149, n. 1-2, p. 1-17.
- 78 JANATA, J.; BEZEGH, A (1988). Chemical Sensors. **Analytical Chemistry**, v. 60, n. 12, p. R62-R74.
- 79 PERSAUD, K. C. (2005). Polymer for chemical sensing. **Materials Today**, v. 8, n. 4, p. 38-44.
- 80 MEDEIROS, E. S.; et al. (2012). Uso de polímeros condutores em sensores. Pate 2: Aplicação em sensores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 3, p. 144-158.
- 81 MCQUADE. D. T.; et al. (2000). Conjugated Polymer – Based chemical sensors. **Chemical Review**, v. 100, p. 2537-2573.
- 82 GERARD, M.; et al. (2009). Application of Conducting Polymers to Biosensors. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 17, p. 345-359.
- 83 BAI, H.; SHI, G. (2007). Gas Sensors Based on Conducting Polymers. **Sensors**, v. 7, p. 267-307.
- 84 BAKKER, E.; QUIN, Y. (2006). Electrochemical Sensors. **Analytical Chemical**, v. 78, n.12, p. 3965-3984.
- 85 PERSAUD, K; DODD, G. (1982). Analisis of Discrimination Mechanisms in the Mammalian Olfactory System Using a Model Nose. **Nature**, v. 299, n. 5881, p. 352-355.

- 86 PEARCE, T.C.; et al. (2003). **Handbook of machine olfaction: electronic nose technology**. Weinheim: wiley – VCH Verlag GmbH & Co., 592 p.
- 87 ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. (1997). **Physical Chemistry of Surfaces**. 6th. Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 784 p.
- 88 LI, B.; et al. (2007). Inkjet Printed Chemical Sensor Array Based on Polythiophene Conductive Polymers. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 123, n. 2, p. 651-660.
- 89 GRATE, J. W.; ABRAHAM, M. H. (1991). Solubility Interactions and the Design of Chemically Selective Sorbentcoatings for Chemical Sensors and Arrays. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 3, n. 2, p. 85-111.
- 90 PERSAUD, K. C. (2005). Polymers for Chemical Sensing. **Materials Today**, v. 8, n. 4, p. 38-44.
- 91 JANATA, J.; JOSOWICZ, M. (2003). Conducting Polymers in Electronic Chemical Sensors. **Nature Materials**, v. 2, n. 1, p. 19-24.
- 92 ALBUQUERQUE, E. L. (2007). **Compostos Orgânicos Voláteis na Atmosfera Urbana da Região Metropolitana de São Paulo**. 2007. 499 p. (Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Qupimica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- 93 GONÇALVES V. C. (2010). **Síntese e Caracterização de Derivados do Politiofeno para Utilização em Sensores**. 160 p. Tese de doutorado. Instituto de física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 94 KIM, Y. S.; et al. (2007). Gas Sensor Measurement System Capable of Sampling Volatile Organic Compounds (VOCs) in Wide Concentration Range. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 122, n. 1, p. 211-218.

- 95 LEVESQUE, I.; Leclerc, M. (1997). Chromism in Polythiophene Derivatives. **Synthetic Metals**, v. 84, p. 203-204.
- 96 BERTINELLI, F.; et al. (2001). Solvent and Temperature Effects on the Chromic Behavior of Poly[3-(10-hydroxydecyl)-2,5-thienylene]. **Synthetic Metals**, v. 122, p. 267-273.
- 97 KODALI, N.B.; et al. (1994). Unusually Low Energy Electronic Transitions in Poly(diacetylene) Solutions: Solvate and Thermochromic Behavior of Poly(1,4-bis(3-quinolyl)buta-1,3-diyne). **Macromolecules**, v. 27, p. 6612-6619.
- 98 KUO, T.; O'Brien, D.F. (1990). Synthesis and Properties of Diacetylenic Glutamate Lipid Monomer and Polymer: Thermochromic Polydiacetylene Free-Standing Films. **Macromolecules**, v. 23, p. 3235-3230.
- 99 LECLERC, M.; et al. (1997). Processing Induced Chromism in thin Films of Polythiophene Derivatives. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 18, p. 733-737.
- 100 LECLERC, M.; et al. (2001). Molecular design of chromic functionalized conjugated polymers. **Synthetic Metals**, v. 119, p. 45-48.
- 101 LEE, S.J.; et al. (2001). Reversible Thermochromism and Luminescence in Copolymers of 3-alkylthiophene. **Synthetic Metals**, v. 121, p. 1691-1692.
- 102 LIANG, W.; Karasz, F. (1993). Solid State Thermochromic Transition in Poly(2-methoxyphenylene-vinylene). **Polymer**, v. 34, p. 2702-2706.
- 103 MASTERS, J.G.; (1992). Thermochromism in the Insulating Forms of Polyaniline. **The Journal of Chemical Physics**, v. 96, p. 4768-4778.

- 104 ROUX, C.; LECLERC, M. (1994). Thermochromic Properties of Polythiophene Derivatives: Formation of Localized and Delocalized Conformational Defects. **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 620- 624.
- 105 YANG, C; et al. (1996). A Phenomenological Model for Predicting Thermochromism of Regioregular and Nonregioregular Poly(3-alkylthiophene). **Macromolecules**, v. 29, p. 6510-6517.
- 106 DUFRESNE, G.; et al. (2000). Thermochromic and Solvatochromic Conjugated Polymers by Design. **Macromolecules**, v. 33, p. 8252 - 8257.
- 107 LEVESQUE, I.; LECLERC, M. (1997). Chromism in Polythiophene Derivatives. **Synthetic Metals**, v. 84, p. 203-204.
- 108 BERTINELLI, F.; DELLA CASA, C. (1996). Solvatochromism in Poly[3-(10-hidroxydecyl)]thiophene: a Spectrokinetic Study of the Conformational Transition. **Polymer**, v. 24, p. 5469-5475.
- 109 SKOOG, D.A; et al. (2007). **Fundamentos da Química Analítica**, Tradução da 8ª edição norte americana. São Paulo, Ed.Thomson.
- 110 VOGEL, A. (2002) **Análise Química Quantitativa**. 6ª ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro.
- 111 ZHONG, Y.; et al. (2013). Preparation and Electrochromic Properties of Polythiophene Derivatives. **Key Engineering Materials**, v. 538, p. 7-10.
- 112 SICARD, L.; et al. (2013). On-substrate Preparation of an Electroactive Conjugated Polyzomethine from Solution-Processable Monomers and its Applications in Electrochromic Devices. **Advanced Functional Materials**, v. 23, p. 3549-3559.
- 113 XU, G.; et al. (2013). Novel Multicolor Electrochromic Polymers Coitaining Phenanthrene-9,10-Quinone and Thiophene Derivatives Moieties. **Electrochimica Acta**, v. 112, p.95-103.

- 114 AKPINAR, H. Z.; et al. (2013). Spray-Processable Thiazolothiazole-based Copolymers with Altered Donor Groups and Their Electrochromic Properties. **Polymer Chemistry**, v. 51, p. 3901-3906.
- 115 YILDIRIM, M.; et al. (2013). Azomethine Coupled Fluorene-thiophene-pyrrole based Copolymers: Electrochromic Applications. **Reactive Functional Polymers**, v. 73, p. 1167-1174.
- 116 AYDIN, A. KAYA, I.; (2013). Synthesis, Characterization and Electrochromic Applications of Polymers Derived from Carbazole Cointaing Thiophene Rings in sid Chain with Elestrochemical and FeCl₃ Methods. **Organic Electronics**, v. 14, p.730-743.
- 117 KIM, D.; et al. (2013). Spectroelectrochemical and Electrochromic behaviors of newly synthesized Poly[3-(2-aminopyrimidyl)-2,2:5,2-terthiophene]. **Electrochimica Acta**, v. 104, p. 322-329.
- 118 BARD, A.J.; FAULKNER, L. R. (2001). **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, INC. New York.
- 119 KO, H. C.; (2002). Electrochemistry and Electrochromism of the Polythiophene derivative with viologen pendant. **Synthetic Metals**, v. 132, p. 15-20.
- 120 FOSCHINI, M. (2004) **Síntese e determinação da afinidade eletrônica, potencial de ionização e energia de banda proibida de polímeros eletroluminescentes**. Dissertação de Mestrado. Instituto de física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.