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

Bruno Bassi Millan Torres

Filmes finos do ácido poli 3-tiofeno acético

São Carlos
2011

Bruno Bassi Millan Torres

Filmes finos do ácido poli 3-tiofeno acético

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr.

São Carlos
2011

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

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

T693f Torres, Bruno Bassi Millan.
 Filmes finos do ácido poli 3-tiofeno acético. / Bruno
Bassi Millan Torres ; orientador Osvaldo Novais de
Oliveira Jr. São Carlos, 2011.

 Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação de
Interunidades em Ciência 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, 2011.

 1. Filmes finos. 2. Politiofenos. 3. Filmes
automontados. 4. Filmes auto-sustentados.
5. Filmes Langmuir-Blodgett. 6. Detecção de metais
pesados. I. Título.

Em memória de Francisco M. Torres
Uma das pessoas mais lúcidas e inteligentes
que poderia ter conhecido

Agradecimentos

Gostaria primeiramente de agradecer aos meus pais, Cristina e Francisco, pelo apoio durante todos estes anos e pela participação ativa em todos os meus projetos pessoais. Ao Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior pela amizade e orientação. À Prof^{ra}. Marystela Ferreira pelo auxílio com as medidas eletroquímicas. À Dr^a. Débora Terezia Balogh, pela amizade, paciência, bom humor e por ter me ensinado muitas coisas úteis. Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria, pela compreensão e apoio. À Luciana Vizotto, técnica do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, pela amizade e presteza com que sempre me auxiliou. Aos técnicos do Grupo de Polímeros, José Roberto, Níbio, Ademir. Às secretárias do Grupo de Polímeros, Rosângela e Simone. Aos órgãos de fomento, CAPES e FAPESP pelo auxílio financeiro durante parte deste trabalho. Aos meus amigos do grupo, Néia, Vana, Valquíria, André (*em memória*), Analine, Alexandre, Douglas, Giovani, Marcos Felipe, Filipe, Josiani, Adriana, Rafaela, Washington. E aos inúmeros amigos que já se espalharam por aí, mas que de algum modo estão sempre presentes.

*The worthwhile problems are the ones you can really solve or help solve,
the ones you can really contribute something to.
[...]No problem is too small or too trivial
if we can really do something about it.*

Richard Feynman

Resumo

TORRES, B.B.M. (2011). **Filmes finos do ácido poli 3-tiofeno acético**. 108p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

O ácido politiofeno acético (PTAA) é um derivado do politiofeno bastante versátil. Sua solubilidade em alguns solventes orgânicos e em soluções básicas aquosas lhe confere extensa processabilidade na forma de filmes finos, característica importante para dispositivos e sensores. Neste trabalho, investigou-se a formação de filmes de PTAA com as técnicas de automontagem e Langmuir-Blodgett (LB). Os filmes automontados foram preparados com dois polications, hidrocloreto de poli-alilamina (PAH) e cloreto de poli-dialildimetilamônio (PDAC). O crescimento dos filmes depende do pH das soluções e do tipo de polication, sugerindo dependência do mecanismo de crescimento com as interações específicas polímero-polímero. A conformação do PTAA em filme tem correlação com sua conformação em solução, apontando para um efeito de memória. Por outro lado, a energia de superfície destes filmes não sofre influência da arquitetura nem dessas diferenças conformacionais. Ou seja, embora o volume do filme possa ser distinto, as superfícies possuem propriedades semelhantes. A morfologia dos filmes foi caracterizada a partir de imagens de AFM utilizando conceitos de geometria fractal e estatística. A dimensão fractal dos filmes é semelhante, indicando o mesmo processo de crescimento dos filmes, independentemente das condições da deposição. Os filmes obtidos em pH ácido tinham tamanho de grão e comprimentos de correlação maiores, sugerindo a deposição de cadeias mais enoveladas. Foi possível fabricar filmes autossustentados sem degradação aparente do material a partir de filmes automontados de PAH/PTAA, entrecruzando termicamente os grupos ácido carboxílico e amina. Este é o primeiro relato de filmes deste tipo com derivado do politiofeno. Os filmes LB de PTAA foram obtidos sem adjuvantes, mas as condições de deposição precisam ser aprimoradas. Para explorar a elevada afinidade química entre compostos contendo enxofre e metais pesados, filmes foram utilizados para detecção espectroscópica e eletroquímica. Espectros de fotoluminescência e UV-Vis demonstraram que os metais interagem apenas com os estados excitados resultando na supressão da fluorescência; no entanto, sem especificidade e apenas para longos períodos de exposição. Espectros de FTIR mostraram a presença dos sais na matriz dos filmes. Por sua vez, voltametrias cíclicas permitiram detectar Pb^{+2} e Hg^{+2} , mas a irreversibilidade dos processos eletroquímicos, causando alargamento dos picos de oxirredução, inviabiliza a detecção simultânea.

Palavras-chave: Filmes finos. Politiofenos. Filmes automontados. Filmes auto-sustentados. Filmes Langmuir-Blodgett. Detecção de metais pesados.

Abstract

TORRES, B.B.M. (2011). **Filmes finos do ácido poli 3-tiofeno acético**. 108p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Polythiophene acetic acid (PTAA) is a versatile polythiophene derivative. Its solubility in some organic solvents and in basic aqueous solutions makes it attractive for processing thin films, an important feature for the fabrication of devices and sensors. In this thesis, we investigate the formation of PTAA films using the layer-by-layer (LbL) and the Langmuir-Blodgett (LB) techniques. The LbL films were prepared with poly(allylamine hydrochloride) (PAH) and poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDAC), with film growth depending on the pH of the solutions and type of polycation, thus indicating that the growth mechanism depends on polymer-polymer interactions. The conformation of the PTAA molecules in solid state was correlated with that in solution, in a kind of memory effect. The surface energy of the films was not affected by the film architecture or different conformations. The film morphology was characterized with AFM images using concepts of fractal geometry and statistics. The fractal dimension was similar for all films, and therefore the overall growth obeys the same process regardless of the deposition conditions. Nevertheless, films obtained at acidic pH exhibited larger grain size and correlation lengths than those produced at basic pHs, suggesting deposition of more coiled chains. It was also possible to fabricate self-sustained films without apparent PTAA degradation from the PAH/PTAA LbL films, upon thermal crosslinking of carboxylic acid and amine groups. This is the first report of such films with a polythiophene derivative. LB films of PTAA were obtained without co-spreading materials, but the deposition conditions need to be optimized. To explore the high chemical affinity between PTAA and compounds containing sulfur and heavy metals, some films were used for spectroscopic and electrochemical detection. The UV-Vis and photoluminescence spectra indicated that the metals affect only the excited states, leading to fluorescence quenching after long exposure times and without specificity for the metals. The FTIR spectra pointed to salts in the films. Pb^{+2} and Hg^{+2} ions could be detected using cyclic voltammetry, but their simultaneous detection was hampered by the irreversibility of the electrochemical processes which caused broadening of the oxi-reduction peaks.

Keywords: Thin films. Polythiophenes. Layer-by-layer films. Self-sustained films. Langmuir-Blodgett films. Heavy metals detection.

Lista de Figuras

Figura 1. Estruturas de alguns tipos de polímeros condutores	30
Figura 2. Esquema do processo de automontagem de poliânions e policátions.....	31
Figura 3. Exemplo de polieletrólitos	31
Figura 4. Esquema típico de filme de Langmuir obtido de moléculas anfifílicas (ex: ác. esteárico).....	33
Figura 5. Diagrama de forças para uma gota sobre uma superfície plana.....	37
Figura 6. Exemplos de fractais	41
Figura 7. Exemplo de fractal auto-afim.....	42
Figura 8. Exemplo de do comportamento da função de correlação altura-altura (HHCF) para uma superfície	44
Figura 9. Objetos para demonstração do comportamento da ACF	46
Figura 10. Comportamento da ACF para os objetos da Figura 9	46
Figura 11. Superfícies sintéticas com diferentes tamanhos de esfera.....	46
Figura 12. Comportamento da ACF para as superfícies sintéticas da Figura 11	47
Figura 13. Adsorção do policátion ao substrato	51
Figura 14. Adsorção do poliânion ao policátion	52
Figura 15. (a) Espectros de UV-Vis e (b) Halocromismo para solução aquosa de ácido poli-3-tiofeno-acético	56
Figura 16. Espectros UV-Vis do crescimento dos filmes PAH/PTAA	57
Figura 17. Crescimento dos filmes PAH/PTAA em função do pH.....	57
Figura 18. Espectros UV-Vis do crescimento dos filmes PDAC/PTAA	58
Figura 19. Crescimento dos filmes PDAC/PTAA em função do pH	59
Figura 20. FTIR do PTAA e os filmes PAH/PTAA e detalhe para a região da carbonila	60
Figura 21. FTIR do PTAA e dos filmes PDAC/PTAA	60

Figura 22. Energia de Superfície dos filmes LbL segundo diferentes métodos	62
Figura 23. Parcelas dispersivas e polares da energia de superfície para os filmes LbL	62
Figura 24. Componentes Ácido-Base segundo o método de Oss & Good para os filmes LbL	63
Figura 25. Filmes LbL de PTAA com diferentes polications e condições	64
Figura 26. Microscopia Óptica – (PAH/PTAA) ₁₀ 1010 sobre ITO	64
Figura 27. Microscopia Óptica – (PAH/PTAA) ₁₀ 66 sobre ITO	65
Figura 28. Microscopia Óptica – (PDAC/PTAA) ₁₀ 1010 sobre ITO.....	65
Figura 29. Microscopia Óptica – (PDAC/PTAA) ₁₀ 66 sobre ITO.....	65
Figura 30. Comportamento da função de autocorrelação (ACF) para os diferentes filmes LbL	67
Figura 31. Gráficos R_{RMS} x Tamanho da caixa para os diferentes filmes LbL e substrato	68
Figura 32. HHCF para os diferentes filmes LbL e substrato	69
Figura 33. PSDF para os diferentes filmes LbL e substrato (detalhe da região utilizada para a estimativa da dimensão fractal).....	69
Figura 34. FTIR para filmes PAH/PTAA pH:10 sobre Si, antes e após tratamento térmico ..	72
Figura 35. Anisotropia de interações e a tensão superficial.....	75
Figura 36. Típica isoterma de pressão para filmes de Langmuir de um ácido graxo	77
Figura 37. Isoterma π vs A para um filme de PTAA puro.....	79
Figura 38. Módulo de compressibilidade para filmes de Langmuir de PTAA puro.....	80
Figura 39. Espectro eletrônico de um filme LB sobre vidro BK7	81
Figura 40. Filmes LB depositados sobre BK7 – Primeira tentativa.....	82
Figura 41. Filmes LB depositados sobre BK7 – Segunda Tentativa	82
Figura 42. Filmes LB depositados sobre ITO	82
Figura 43. Fotografia de um filme LB sobre ITO com 41 ‘camadas’	83
Figura 44. Espectros vibracionais para filmes (PAH/PTAA) ₁₀ 1010 – Interações Metal/Film	86

Figura 45. Espectro vibracional para filme (PAH/PTAA) ₁₀ 1010 – Interação As ₂ O ₃ /Filme ...	87
Figura 46. Supressão da fluorescência em filmes (PAH/PTAA) ₁₀ 1010 para diferentes cátions ($\lambda_{\text{excitação}}$:450 nm).....	88
Figura 39. Espectro eletrônico UV-Vis de filmes (PAH/PTAA) ₁₀ 1010 com exposição adiferentes cátions	89
Figura 48. Voltamogramas cíclicos em diferentes eletrólitos de suporte. Velocidade de varredura: 50mV.s ⁻¹ . Filme (PAH/PTAA) ₁₀ 1010 sobre ITO	91
Figura 49. Modelo do processo de descolamento eletroquimicamente induzido em meio ácido	92
Figura 50. Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol.L ⁻¹ para diferentes filmes. Velocidade de varredura: 50mV.s ⁻¹	93
Figura 51. Voltametria cíclica. Interação Pb ⁺² – ITO/(PAH/PTAA) ₁₀ 1010.....	94
Figura 52. Voltametria Cíclica. Alteração irreversível do eletrodo ITO/(PAH/PTAA) ₁₀ 1010 devido a Pb ⁺²	94
Figura 53. Voltametria Cíclica. Interação Pb ⁺² – ITO/(PDAC/PTAA) ₁₀ 66	94
Figura 54. Voltametria cíclica. ITO puro em KCl 0,1 mol.L ⁻¹ + HgCl ₂ . Velocidade de varredura: 50 mV.s ⁻¹	95
Figura 55. Voltametria cíclica. ITO/(PAH/PTAA) ₁₀ 1010 em KCl 0,1 mol.L ⁻¹ + HgCl ₂ . Velocidade de varredura: 50 mV.s ⁻¹	95
Figura 56. Voltametria cíclica. ITO/(PAH/PTAA) ₁₀ 1010 em KCl 0,1 mol.L ⁻¹ . Comportamento puramente resistivo.....	96

Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais metais com evidência de carcinogênese segundo o IARC	34
Tabela 2. Parâmetros de tensão superficial para cálculo da energia de superfície	54
Tabela 3. Parâmetros estatísticos determinados a partir de AFM para filmes LbL sobre ITO	66
Tabela 4. Estimativa do tamanho médio dos grãos e distância média segundo ACF	67
Tabela 5. Estimativa da dimensão fractal de diferentes filmes LbL pelo método HHCF	69
Tabela 6. Estimativa da dimensão fractal pelo método PSDF	70
Tabela 7. Potencial padrão para alguns metais pesados	93

Sumário

1	Apresentação	25
2	Objetivos e Etapas do Projeto	27
3	Introdução	29
3.1	<i>Polímeros Conjugados</i>	<i>29</i>
3.2	<i>Filmes Finos: Automontagem (Layer-by-layer)</i>	<i>30</i>
3.3	<i>Filmes Finos: Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)</i>	<i>32</i>
3.4	<i>Metais Pesados: Aspectos Gerais e Detecção.....</i>	<i>33</i>
4	Descrição de Alguns Métodos utilizados.....	37
4.1	Ângulo de Contato e Energia de Superfície	37
4.2	Microscopia de Força Atômica.....	39
4.2.1	<i>Rugosidade, Curtose e Obliquidade.....</i>	<i>40</i>
4.2.2	<i>Geometria Fractal.....</i>	<i>40</i>
4.2.3	<i>Método da “Rugosidade”</i>	<i>42</i>
4.2.4	<i>Método “Cube Counting” – Contagem de cubos.....</i>	<i>43</i>
4.2.5	<i>Função de Correlação Altura-Altura</i>	<i>44</i>
4.2.6	<i>Densidade de Energia Espectral.....</i>	<i>45</i>
4.2.7	<i>Tamanho de Grão, Comprimento de Correlação.....</i>	<i>45</i>
5	Filmes Automontados (LbL).....	49
5.1	Polieletrólitos em solução e formação de Filmes LbL	49
5.2	Mecanismos de Crescimento de Filmes LbL	52
5.3	Procedimento Experimental	53
5.4	Técnicas de Caracterização	54
5.4.1	<i>UV-Vis-NIR, FTIR, Fotoluminescência.....</i>	<i>54</i>
5.4.2	<i>Ângulo de Contato e Energia de Superfície</i>	<i>54</i>
5.4.3	<i>Microscopia Óptica e Microscopia de Força Atômica</i>	<i>55</i>
5.5	Resultados e Discussão.....	55
5.5.1	<i>Halocromismo: PTAA</i>	<i>55</i>
5.5.2	<i>Crescimento de Filmes LbL (PAH/PTAA) e (PDAC/PTAA)</i>	<i>56</i>

5.5.3	<i>Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR</i>	59
5.5.4	<i>Energia de Superfície</i>	61
5.5.5	<i>Microscopia Óptica</i>	64
5.5.6	<i>Microscopia de Força Atômica</i>	66
6	Filmes Auto-sustentados	71
6.1	Procedimento Experimental	71
6.2	Resultados e Discussão	72
6.3	Conclusões e Perspectivas	72
7	Filmes Langmuir-Blodgett (LB)	75
7.1	Formação dos Filmes de Langmuir	75
7.2	Pressão de Superfície	75
7.3	Método de Wilhelmy	76
7.4	Isotermas π vs Área	77
7.5	Procedimento Experimental	78
7.6	Resultados e Discussão	79
7.6.1	<i>Isotermas</i>	79
7.6.2	<i>Espectroscopia UV-Vis-NIR e Fotoluminescência de um Filme LB</i>	80
7.6.3	<i>Espectroscopia Vibracional por FTIR</i>	81
7.6.4	<i>Microscopia Óptica</i>	81
7.7	Aspectos da deposição dos Filmes LB	83
7.8	Conclusões e Perspectivas	84
8	Interação Metais / Filmes – Métodos Espectroscópicos	85
8.1	Procedimento Experimental	85
8.2	Resultados e Discussão	85
8.2.1	<i>Espectro Vibracional</i>	85
8.2.2	<i>Espectro Eletrônico e de Fotoluminescência</i>	87
8.3	Conclusões e Perspectivas	90
9	Interação Metais / Filmes – Métodos Eletroquímicos	91
9.1	Resultados e Discussão	91
9.1.1	<i>Influência do Eletrólito</i>	91

9.1.2	<i>Interação Cátions-Filmes</i>	93
9.2	Conclusões e Perspectivas	96
10	Conclusões Finais e Perspectivas	97
	Referências	99
	Apêndice	108

1 Apresentação

Filmes finos de polímeros conjugados têm sido amplamente investigados para aplicação em dispositivos e sensores. Dentre os diversos polímeros conjugados, os politiofenos são uma classe que merece destaque por sua estabilidade ambiental e facilidade de processamento. Nesta dissertação utilizou-se o ácido politiofeno acético (PTAA) que é solúvel tanto em solventes polares, tais como N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilssulfóxido (DMSO) e N-metil-2-pirrolidona (NMP), como em soluções aquosas básicas. Devido a esta versatilidade, o PTAA pode ser processado na forma de filmes por diversas técnicas, incluindo automontagem e Langmuir-Blodgett, que permitem controle em nível molecular. Além do estudo fundamental a respeito da deposição dos filmes, estes também foram avaliados quanto a sua capacidade em interagir e detectar metais pesados. Essa motivação parte do conhecimento de que compostos de enxofre possuem afinidade química por metais moles (classe em que se insere a maioria dos metais pesados), segundo a classificação de Pearson.

A dissertação foi organizada em 10 capítulos. Os objetivos do projeto e suas etapas são apresentados no capítulo 2. O capítulo 3 traz uma introdução sobre os materiais utilizados, técnicas de automontagem e Langmuir-Blodgett e uma contextualização da importância e métodos de detecção de metais pesados. Os métodos para o cálculo de energia de superfície e de caracterização de superfície por microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy, AFM*) são abordados no capítulo 4. Os capítulos 5, 6, 7 tratam dos resultados para cada tipo de filme: Automontados, Autossustentados e Langmuir-Blodgett. Os resultados referentes à detecção de metais pesados por espectroscopia e eletroquímica são apresentados nos capítulos 8 e 9, respectivamente. O capítulo 10 conclui o trabalho e apresenta perspectivas futuras. Um apêndice também é incluído com o código fonte do programa em SciLab para cálculo da dimensão fractal pelo método da rugosidade.

2 Objetivos e Etapas do Projeto

O projeto desenvolvido nesta dissertação teve duas etapas gerais. A primeira estava focada na obtenção de filmes de PTAA por diferentes técnicas, enquanto a segunda teve como objetivo principal a aplicação destes filmes na detecção de metais pesados.

Assim, os objetivos específicos foram:

Primeira Etapa – Obtenção de Filmes

- ✓ Obter filmes automontados do PTAA com diferentes polications
- ✓ Correlacionar o crescimento dos filmes com o tipo de polication e diferentes condições de pH.
- ✓ Obter filmes autossustentados a partir de filmes automontados
- ✓ Obter filmes LB de PTAA sem auxílio de adjuvantes
- ✓ Caracterizar os filmes por FTIR, UV-Vis, Fluorescência, Microscopia ótica, AFM e Energia de superfície

Segunda Etapa – Interação Metais-Filmes

- ✓ Caracterizar por técnicas espectroscópicas a interação Metal-Filme
- ✓ Caracterizar eletroquimicamente os filmes
- ✓ Detectar eletroquimicamente alguns metais pesados

3 Introdução

3.1 Polímeros Conjugados

Apesar de existirem relatos (BOLTO et al., 1965; HUSH, 2003; INZELT, 2008; MCGINNESS et al., 1974; MCNEILL et al., 1965) das propriedades condutoras de diversos compostos orgânicos, como os negros de anilina, pirrol e acetileno (nomes da época para o que conhecemos hoje como polianilina, polipirrol e poliacetileno) e melaninas, conceber que uma matriz orgânica atingiria condutividade da ordem do cobre metálico era considerado absurdo e tabu. Foi com a (re)descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno (CHIANG et al., 1977) em 1977 que a pesquisa destes novos materiais tomou fôlego, consolidando uma nova classe de materiais poliméricos, a dos polímeros condutores. Cerca de 30 anos depois, o reconhecimento da importância desses materiais resultaria na concessão do Prêmio Nobel de Química de 2000 a Allan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideki Shirakawa (“The Nobel Prize in Chemistry 2000,” [S.d.]). A polivalência destes materiais é refletida na vasta gama de aplicações e dispositivos já fabricados, incluindo sensores (HWANG et al., 2003), biossensores (PARENTE et al., 1992), transistores (TSAO; MÜLLEN, 2010; WATANABE et al., 2011), supercapacitores (FONSECA et al., 2006), células fotovoltaicas [13], [14], diodos emissores de luz (OLED) (PEREPICHKA et al., 2005), células eletroquímicas emissoras de luz (OLEC) (MATYBA et al., 2011; OUISSE et al., 2002).

Quimicamente, os polímeros condutores são caracterizados por um sistema de ligações π alternadas criando assim um sistema conjugado ou deslocalizado. Nestas condições, os polímeros apresentam propriedades semicondutoras. A presença de dopantes, como Br_2 , I_2 , FeCl_3 , AuCl_3 , ou introdução de portadores por injeção eletroquímica torna-os condutivos (SCHOPF; KOLSSMEH, 1997). Os representantes mais clássicos dos polímeros conjugados, à exceção dos poliacetilenos, são os fenilenos, os fenilenos-vinilenos, polianilinas, politiofenos, polifuranos e polipirróis, alguns dos quais são mostrados na *Figura 1*. Com a busca por novos materiais, principalmente na tecnologia de diodos emissores de luz (com sigla em inglês de OLED's) (PEREPICHKA et al., 2005), copolímeros destes com unidades, por exemplo, de carbazol (MORIN; LECLERC; MARIO, 2002), fluorenos (DONAT-

BOUILLUD et al., 2000; LIM et al., 2003), benzotiazol (ESASHIKA et al., 2009), ganharam destaque.

Figura 1. Estruturas de alguns tipos de polímeros condutores

Os polímeros condutores mais tradicionais servem de modelo para pesquisas mais fundamentais. Dentre eles, os derivados do politiofeno têm destaque devido a sua boa estabilidade química em condições ambientais quando comparados a polifuranos, por exemplo. Politiofenos têm sido usados principalmente como camadas condutoras de buracos (PEDOT-PSS) (MANCEAU et al., 2011; MATYBA et al., 2011), camada ativa de fotovoltaicos (XIAO et al., 2011) e transistores (KIM et al., 2006) (P3HT). Neste trabalho, estudou-se a formação de filmes automontados e Langmuir-Blodgett (LB) do ácido poli 3-tiofeno acético (PTAA) com o intuito de aplicá-lo em dispositivos no futuro.

3.2 Filmes Finos: Automontagem (*Layer-by-layer*)

A técnica de automontagem ou LbL [*layer-by-layer*] foi consagrada por Decher (1997). Consiste em intercalar camadas que interajam entre si, seja eletrostaticamente, por pontes de hidrogênio ou por complexação. Isto gera filmes com certo grau de ordenamento e de espessura controlada. O procedimento é facilmente apreendido se considerarmos um

processo LbL eletrostático. Inicialmente adsorve-se uma camada de, por exemplo, um poliânion, como mostra a *figura 2*. Posteriormente, lava-se o substrato de modo a retirar o excesso de solução de poliânion. Em seguida, o substrato é imerso numa solução de policações para que estes interajam eletrostaticamente com o poliânion, formando uma bicamada. Como os polímeros encontram-se dispersos aleatoriamente, ou seja, de certa forma enovelados, a carga positiva da segunda monocamada não é totalmente neutralizada pela carga negativa da primeira camada. Isso gera um excesso de cargas positivas que permitirá a adsorção de uma nova camada de poliânions. Em seguida à adsorção do policação, o substrato é lavado e o procedimento repetido *ad libitum*.

Figura 2. Esquema do processo de automontagem de poliânions e policações

A técnica de automontagem encontra-se difundida em muitas áreas, desde biossensores (CONSTANTINE et al., 2003) até aplicações em eletrônica orgânica impressa (ANDRES; KOTOV; NICHOLAS, 2010). Na *Figura 3* estão alguns dos polieletrólitos mais utilizados na técnica LbL.

Figura 3. Exemplos de polieletrólitos

Filmes automontados de PTAA são facilmente construídos e têm sido objeto de estudo, geralmente por questões fundamentais acerca da cinética e condições de crescimento dos filmes (FERREIRA; RUBNER, 1995; H; HUANG; HUANG, 2002; TAKEOKA et al., 2005) ou ainda na obtenção de dispositivos (CONSTANTINE et al., 2003). Neste trabalho optamos por investigar os seguintes aspectos: a influência do polímero sobre o crescimento e a conformação do PTAA no filme e a influência de algumas condições de crescimento em relação à morfologia e outras propriedades. O PTAA é particularmente interessante para estudos de alteração conformacional, pois sua banda de absorção é facilmente alterada por torções na cadeia principal.

3.3 Filmes Finos: Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)

A técnica de Langmuir-Blodgett para obter filmes finos tal como hoje a conhecemos está fundamentada no trabalho de Irving Langmuir e Katherine Blodgett. Em 1917, Langmuir realizou um estudo com monocamadas de compostos anfífilicos na interface ar/água (LANGMUIR, 1917). Em 1920, Langmuir cita a possibilidade de se transferir tais filmes para substratos sólidos, mas é somente em 1935 que Katherine Blodgett, assistente de Langmuir na época, demonstra sistematicamente esta possibilidade (BLODGETT, 1935). No entanto, apesar de esta técnica ser consolidada na primeira metade do século XX, existe relato de sua utilização na antiguidade oriental em que filmes de corantes eram utilizados para impressão em tecidos (ROBERTS, 1990). No século XVIII, Benjamin Franklin relata um experimento em que observou a dispersão e formação de um filme de óleo em uma lagoa, que segundo ele, era tão homogêneo quanto um espelho. Já no século XIX, Agnes Pockels utilizando um aparato simples, e tendo sua casa como laboratório, investigou o comportamento interfacial de diversos óleos, publicando em 1891 um artigo na *Nature* (POCKELS, 1891), sob recomendação de Lord Rayleigh. Pockels publicou ainda outros três trabalhos na *Nature* nos anos que se seguiram (POCKELS, 1892, 1893, 1894).

O preparo de filmes finos com o método LB é amplamente difundido, pois permite manipular materiais diversos em nível molecular utilizando ferramentas macroscópicas. A formação destes filmes é realizada pela dispersão de pequenas gotas em diversos pontos da superfície de uma solução em solvente volátil imiscível em água (em geral, CHCl_3) e de baixa

concentração, usualmente menor que $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$. Em seguida, espera-se a evaporação do solvente por cerca de 10 minutos e tem-se o filme de Langmuir. Um esquema de um filme de Langmuir é mostrado na *Figura 4*. Os filmes LB são obtidos pela imersão e emersão de um substrato quando se dá a transferência do material. Há poucos relatos de Filmes de Langmuir e LB de PTAA (ROYAPPA; RUBNER, 1992). Em geral, são mais usados os derivados alquilados do tiofeno (e.g. poli 3-hexiltiofeno, P3HT) (RELLA et al., 1999; SHARMA et al., 2004; SINGHALA et al., 2002), principalmente pela facilidade com que podem ser processados devido à solubilidade em CHCl_3 . Dos estudos realizados com PTAA, filmes LB foram depositados a partir de misturas com ácido esteárico (MELLO, 1999) e estearilamina (ROYAPPA; RUBNER, 1992), não existindo relatos da deposição de filmes puros.

Figura 4. Esquema típico de filme de Langmuir obtido de moléculas anfifílicas (ex: ác. esteárico)
Fonte: Verani (2010)

3.4 Metais Pesados: Aspectos Gerais e Detecção

O monitoramento do nível de metais no meio ambiente é assunto de constante preocupação e acompanha o desenvolvimento industrial. Dos cerca de 90 elementos que ocorrem naturalmente, aproximadamente 30 metais e metalóides (semi-metais) são potencialmente tóxicos para a saúde humana: Be, B, Li, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, W, Pt, Au, Hg, Pb, e Bi (SARKAR, 2002). De maneira geral, estes metais constituem o grupo dos Metais Pesados, mas que se tem preferido utilizar a nomenclatura de Metais Tóxicos.

Os efeitos destes metais na saúde humana são bastante extensos e atingem quase a totalidade da fisiologia, causando desde eritemas superficiais a tumores e doenças neurológicas. Neste trabalho, propomos estudar filmes finos do ácido poli 3-tiofeno acético na

detecção de metais classificados como carcinógenos ou potencialmente carcinógenos pela IARC (*International Agency for Research on Cancer*) e que apresentam certa “moleza” segundo os critérios ácido-base de Pearson (PARR; PEARSON, 1983; PEARSON, 1966, 1993, 2002). Espera-se que a interação ácido-base metal/tiofeno beneficie esta detecção, uma vez que proporcionaria adsorção química dos cátions metálicos ao eletrodo. A saber, os metais ditos moles têm grande afinidade por derivados de enxofre que tendem a ser bases moles. Por isso, os metais escolhidos foram: mercúrio, cádmio, níquel, arsênio e chumbo.

Tabela 1. Principais metais com evidência de carcinogênese segundo o IARC

Metal e compostos	Evidência de Carcinogênese em humanos	Evidência de Carcinogênese em animais
arsênio	Suficiente	Limitada
berílio	Suficiente	Suficiente
cádmio	Suficiente	Suficiente
cromo hexavalente	Suficiente	Suficiente
níquel	Suficiente	Suficiente
cobalto	Insuficiente	Suficiente
chumbo	Insuficiente	Suficiente
mercúrio	Inadequado	Suficiente

Fonte: Sarkar (2002)

Apesar de presentes na natureza, estes metais tornam-se problemas ambientais sérios principalmente pelo manejo inadequado durante processos de extração, refino e descarte, ou ainda da ocupação de áreas geologicamente condenadas. A contaminação por metais pesados é tanto de origem natural como antropogênica, e geralmente esta última ação reforça a primeira. Este é o caso da contaminação geológica em aquíferos por arsênio em regiões da Índia e em praticamente toda Bangladesh (GOVERNMENT OF INDIA, 2011; SARKAR, 2002) e que tem provocado condições crônicas de saúde desde 1978. Situações menos críticas de contaminação geológica por arsênio são vivenciadas nos EUA, Chile, México, Reino Unido, Hungria e China. No Brasil, a contaminação provocada pela mineração de jazidas ricas em arsênio é importante na região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, como herança dos ciclos históricos de mineração aurífera (BORBA et al., 2004; PATACA et al., 2005). Por outro lado, a contaminação por mercúrio, cádmio, níquel e chumbo está predominantemente ligada a ações de um mundo moderno. No caso do chumbo, cita-se o derivado tetraetilado que, apesar de proibido em gasolinas automotivas, ainda é utilizado em aeronaves (PETROBRÁS, 2011) e no uso disseminado em baterias, assim como níquel e cádmio. O

mercúrio, por sua vez, pode ter auxiliado a diminuir a demanda do setor elétrico do país, no entanto, a eliminação indevida de lâmpadas é preocupante.

As principais técnicas de análises destes metais são a espectroscopia de absorção atômica (*AAS*) (ISO, 2005, 2006; SKOOG et al., 2002; SUSSULINI; ARRUDA, 2006), emissão atômica em plasma (*ICP-AES*) (ISO, 2003, 2007). Os níveis de detecção e quantificação destas técnicas são normalmente da ordem de ppb (parte por bilhão). No entanto, são técnicas relativamente onerosas tanto do ponto de vista da instalação, quanto de sua manutenção e operação. Técnicas baseadas em espectroscopia no UV-Vis oferecem resultados geralmente menos sensíveis e menos seletivos (FRAIGE et al., 2007; PARADKAR; WILLIAMS, 1994; ZAHIR; KESHTKAR, 1998), mas possuem portabilidade e menor custo, principalmente com arranjos de diodos e fibras ópticas. Já as técnicas de determinação eletroquímica de metais pesados apresentam alta sensibilidade e boa portabilidade.

A principal técnica eletroquímica para detectar metais pesados é baseada no eletrodo de gota pendente de mercúrio (DONATO; GUTZ, 2005; KALVODA; KOPANICA, 1989), em que os analitos são reduzidos formando amálgamas com o mercúrio. A amálgama é então oxidada gerando uma corrente proporcional ao analito amalgamado. Variações desta técnica substituem a gota por filmes finos de mercúrio co-reduzidos com o analito ou previamente depositados (DONATO; GUTZ, 2005; REHACEK et al., 2007). Apesar da excelente sensibilidade, comparável à de algumas das técnicas de AAS e ICP-AES, os eletrodos de mercúrio demandam cuidados específicos de manejo, com riscos de contaminação ambiental. Por isso, eletrodos modificados vêm sendo usados, como os recobertos com polímeros condutores eletropolimerizados para detectar prata, mercúrio, cádmio e zinco (MOMMA et al., 1995; SANTOS et al., 1998; YOO; WOO, 2001; YOO et al., 2003; ZEJLI et al., 2007). A modificação superficial de materiais eletródicos, seja por filmes orgânicos ou inorgânicos, é a forma mais simples de se projetar um novo eletrodo.

O politiofeno destaca-se dos demais polímeros condutores devido à presença do heteroátomo de enxofre (LACHKAR et al., 1994) que propicia maior reatividade com metais pesados. Além de interagir com esses metais, os politiofenos são estáveis em condições ordinárias (SCHOPF; KOLSSMEH, 1997) (25° C, 1 atm, iluminação indireta, pH 4-10) e seus monômeros podem ser obtidos a partir de fontes de biomassa (ADAMS; VOORHEES, 1921; PHILLIPS, 1932). A eletropolimerização permite obter filmes poliméricos *in situ* de modo simples e eficiente, mas gera materiais com menores massas molares e em pouca quantidade. Os métodos químicos geram polímeros com maiores massas molares, maior

regiorregulariedade e em maior escala (MCCULLOUGH, 1998; RONCALI, 1992, 1997). Além disso, possibilitam usar cadeias laterais que seriam degradadas na rota eletroquímica. Os polímeros sintetizados quimicamente podem formar filmes por diversas técnicas, como a de automontagem (MELLO, 1999) e LB (NICHOLSON et al., 2006; SINGHALA et al., 2002), que permitem controle preciso da espessura e arquitetura.

Apesar da viabilidade do uso de filmes eletropolimerizados de politiofeno (YOO; WOO, 2001; ZEJLI et al., 2007) para detectar metais pesados, não existem estudos para estabelecer correlação entre a morfologia dos filmes e sua qualidade analítica. Esta é uma pesquisa fundamental já que a detecção eletroquímica de metais pesados por filmes poliméricos está relacionada com propriedades interfaciais, como a capacidade de adsorção, permeabilidade e distribuição superficial de cargas. Também há poucos estudos do uso de derivados do politiofeno para detectar metais pesados (NG et al., 1998), bem como de filmes de materiais obtidos por via química para esta finalidade. Surgiu então a motivação neste trabalho de estudar a correlação entre filmes automontados e LB do PTAA, obtidos em diferentes condições, e sua capacidade de detectar cátions de metais pesados por medidas espectroscópicas e eletroquímicas.

4 Descrição de Alguns Métodos utilizados

4.1 Ângulo de Contato e Energia de Superfície

A determinação do ângulo de contato de uma superfície não serve apenas para identificar se esta possui características hidrofílicas ou hidrofóbicas. Quando este procedimento é realizado com diferentes líquidos, pode-se determinar a energia de superfície daquela interface, bem como de suas componentes polares e apolares (dispersivas). Esta informação é importante no design de aplicações em que a adesão é necessária. Por exemplo, para a construção de biossensores é interessante conhecer a energia de superfície da interface, pois esta modula a adesão de proteínas e o crescimento de células (COMELLES et al., 2010; MICHARDI et al., 2007). Outro exemplo é a modificação de superfícies em substratos flexíveis para depositar filmes poliméricos por jato de tinta (inkjet) (CHENG et al., 2005; GUO et al., 2002; YANG et al., 2011). Neste quesito, os filmes LbL são aplicáveis permitindo o controle fino da energia de superfície (KÖSTLER et al., 2005). A determinação da energia de superfície também permite analisar qualitativamente quais grupos estão na interface.

Ao contrário do que acontece com líquidos em que a energia superficial e a tensão superficial são facilmente obtidas de experimentos capilares, determinar a tensão superficial de um sólido não é trivial, pois pela equação de Young o número de incógnitas é maior do que o de equações. Por isso, diversas aproximações foram propostas relacionando a tensão interfacial γ_{SL} com as tensões superficiais γ_L e γ_S .

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta_c \quad [4.1.1]$$

Figura 5. Diagrama de forças para uma gota sobre uma superfície plana

Dentre as aproximações, usamos a teoria de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (GINDL et al., 2001; LAMPROU et al., 2010), também conhecida como aproximação das médias geométricas, a de Wu (1982), conhecida como aproximação das médias harmônicas, e a teoria de Oss & Good (GINDL et al., 2001), também chamada de Ácido-Base. Na teoria OWRK, a tensão interfacial γ_{SL} depende das tensões individuais γ_L e γ_S e de um fator de correção que envolve a média geométrica destes termos. Além disto, a teoria também separa as componentes polares e apolares da interação interfacial, de modo que a tensão interfacial e a equação de Young se tornam:

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P \quad [4.1.2]$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \left(\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P} \right) \quad [4.1.3]$$

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P} \right) \quad [4.1.4]$$

A equação [2.1.4] pode ser rearranjada para que um ajuste linear permita determinar as parcelas polares (coeficiente angular) e apolares (coeficiente linear) da tensão superficial do sólido.

$$\left(\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}} \right) = \sqrt{\gamma_S^D} + \left(\frac{\sqrt{\gamma_L^P}}{\sqrt{\gamma_L^D}} \right) \sqrt{\gamma_S^P} \quad [4.1.5]$$

Na teoria de Wu, a tensão interfacial é aproximada através da média harmônica das tensões superficiais do sólido e do líquido envolvidos.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4 \left(\frac{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D}{\gamma_S^D + \gamma_L^D} + \frac{\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P}{\gamma_S^P + \gamma_L^P} \right) \quad [4.1.6]$$

De modo que a equação de Young resulta em

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{4} = \left(\frac{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D}{\gamma_S^D + \gamma_L^D} + \frac{\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P}{\gamma_S^P + \gamma_L^P} \right) \quad [4.1.7]$$

Esta função não pode ser transformada em função linear, e por isso os parâmetros γ_S^D, γ_S^P , de diversos líquidos e amostras, foram determinados com um método iterativo de Mínimos Quadrados não-linear no software Statistica 7®.

Na teoria de Oss & Good, além das tensões superficiais serem separadas em duas parcelas, apolar e polar, a parcela polar é resultado da combinação de duas outras parcelas, uma básica (doadora de elétrons), γ^- e uma ácida (aceitadora de elétrons), γ^+ .

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma^D + \gamma^{AB} \\ \gamma^{AB} &= 2\sqrt{\gamma^- \gamma^+} \end{aligned} \quad [4.1.8]$$

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2} = \left(\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+} + \sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} \right) \quad [4.1.9]$$

$$\left[\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2} \right] = \begin{bmatrix} \sqrt{\gamma_L^D} & \sqrt{\gamma_L^-} & \sqrt{\gamma_L^+} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sqrt{\gamma_S^D} \\ \sqrt{\gamma_S^+} \\ \sqrt{\gamma_S^-} \end{bmatrix} \quad [4.1.10]$$

Os parâmetros do sólido foram determinados aqui com uma versão matricial do método dos mínimos quadrados, implementada no Microsoft Excel®.

4.2 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy, AFM*) permite estudar superfícies em escala nanométrica. Seu funcionamento baseia-se em um princípio análogo ao da perfilometria em que uma sonda (ponta) varre a superfície da amostra colhendo seu perfil topográfico. No entanto, ao contrário da perfilometria que necessariamente baseia-se no contato físico entre a sonda e a amostra, a AFM possui três métodos principais de operação: contato, não-contato e intermitente (*tapping mode*). O último modo é o mais usado no estudo da morfologia de materiais poliméricos e biológicos, pois evita tanto danos à superfície da amostra como a contaminação da ponta, posto que estes materiais geralmente são moles. Neste modo, a ponta é colocada a vibrar em uma determinada frequência enquanto varre a superfície da amostra. Um sistema de retroalimentação monitora a oscilação e sua defasagem. Assim, ao mesmo tempo em que é registrada a topografia da amostra, registra-se a variação de fase da oscilação da sonda. Esta imagem de fase permite identificar diferenças, por exemplo, de rigidez e adesão na superfície, o que geralmente indica materiais diferentes. No entanto, apesar de se obter imagens topográficas satisfatórias, as imagens de fase obtidas dos filmes deste trabalho se apresentaram extremamente ruidosas. Neste trabalho o tratamento das imagens de AFM foi realizado no software open-source Gwyddion v2.25 (“Gwyddion,” 2011).

4.2.1 Rugosidade, Curtose e Obliquidade

A rugosidade média quadrática (R_{rms}) é o parâmetro mais usado para caracterizar uma superfície. É obtida do desvio padrão das alturas amostradas por AFM, como indica a Equação 2.2.1.1, tratando-se, portanto, de uma ferramenta estatística clássica. Por outro raciocínio, ela é uma medida do quão uma superfície é afastada de um plano ideal. No entanto, apesar de ser amplamente utilizada, a R_{rms} não caracteriza univocamente uma superfície, pois podem existir morfologias completamente diferentes com mesma a R_{rms} .

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h})^2} \quad [4.2.1.1]$$

Outros dois parâmetros pouco utilizados, mas de igual importância estatística, são a Curtose ou Achatamento (*Kurtosis*, K) e a Obliquidade (*Skewness*, S). A curtose mede o quão plana é a distribuição das alturas da amostra, ou seja, o quão estreita é a distribuição em torno da média central. Já a obliquidade permite avaliar se a distribuição é assimétrica em relação à média. Para distribuições Gaussianas, K e S são iguais a zero.

$$K = \frac{1}{N} \frac{\sum (h_i - \bar{h})^4}{\sigma^4} - 3 \quad [4.2.1.2]$$

$$S = \frac{1}{N} \frac{\sum (h_i - \bar{h})^3}{(\sigma^2)^{3/2}} \quad [4.2.1.3]$$

4.2.2 Geometria Fractal

A geometria fractal (BARABÁSI; STANLEY, 1995; GLEICK, 1989; STEWART, 1991) surge na história da matemática como uma melhor definição dos objetos geométricos que invariavelmente não são euclidianos, ou seja, que não podem ser resumidos a pontos (0 D), retas (1 D), planos (2 D) ou sólidos (3 D). A geometria fractal é, portanto, superior à euclidiana na caracterização de diversas formas geométricas encontradas no cotidiano, desde o padrão de crescimento de folhas até a distribuição das galáxias no cosmos. Por isso, comumente a geometria fractal está associada a fenômenos que aparentam (e podem ser verdadeiramente) ‘caóticos’.

A primeira característica dos objetos fractais é que eles apresentam invariância geométrica em qualquer escala que sejam observados, ou seja, eles constituem cópias de si mesmos. O floco de neve de Koch e o triângulo de Sierpinski, mostrados na *Figura 6*, são exemplos de fractais bastante simples.

Poeira de Cantor

$D_f: 0,63$

Floco de Neve de Koch $D_f: 1,26$

Triângulo de Sierpinski

$D_f: 1,585$

Superfície Quádrica de Koch ($D_f: 2,3347$)

Figura 6. Exemplos de fractais

Matematicamente, esta invariância é descrita por uma lei de potência. Seja $N(S)$ o número de objetos de tamanho S necessários pra cobrir o objeto original,

$$N(S) = S^{-D} \text{ ou } D = \ln N(S) / \ln S \quad [4.2.2.1]$$

Em que D é uma constante de proporcionalidade. Para objetos euclidianos, como a linha e o cubo, D é a própria dimensão, ou seja, 1 e 3 respectivamente. Para objetos fractais, esta dimensão é um número fracionário. Por exemplo, o triângulo de Sierpinski possui dimensão de 1,585. Numa interpretação bastante simples, tal objeto preenche mais espaço do que uma linha, mas também não chega a ser um plano euclidiano. Os objetos citados são estritamente *determinísticos*; são gerados por regras fixas, e sua similaridade é exata. No entanto, muitos objetos na natureza são aleatórios, mas ainda assim podem ser similares estatisticamente. Um exemplo típico é o litoral de um continente. Se observarmos dois mapas em diferentes escalas, eles serão muito similares. A não ser que estejamos familiarizados com o traçado, não há como distinguir entre eles e afirmar se um está contido no outro. Obviamente que estes mapas não podem ser sobrepostos perfeitamente, mas suas propriedades estatísticas são as mesmas e seguem também leis de potência. A este tipo de

objetos dá-se o nome de *fractais estatísticos*. De fato, esta é a classe de fractais estudada na análise da superfície de filmes finos.

Ressalte-se que nem sempre um objeto apresenta invariância geométrica isotrópica. Quando a variância é anisotrópica tem-se um fractal *auto-afim*. A *figura 7* mostra um caso em que é necessário escalonar diferentemente a altura e a largura do objeto para que a similaridade ocorra. Apesar de mais complexo, o objeto continua obedecendo a uma lei de potencia similar à de fractais auto-similares. Portanto, de maneira geral a superfície de filmes finos pode ser classificada como um *fractal estatístico auto-afim*.

Figura 7. Exemplo de fractal auto-afim

Há vários métodos para estimar a dimensão fractal de objetos reais, alguns dos quais serão descritos a seguir, assim como outras ferramentas de caracterização.

4.2.3 Método da “Rugosidade”

Para estimar a dimensão fractal por este método (ALMQVIST, 1996; VAZQUEZ et al., 1995), a micrografia é segmentada no maior número de quadrados possíveis sendo que para cada um calcula-se a R_{RMS} e obtém-se a média aritmética de todo o grupo. Em seguida, a micrografia é novamente dividida só que em quadrados maiores e executam-se os mesmos cálculos. O procedimento é repetido até que o maior quadrado corresponda à própria micrografia. Com isso, um gráfico bilogarátmico $R_{RMS}(S) \times S$ permite estimar a dimensão fractal como sendo $D = 3 - H$, sendo S o tamanho dos quadrados e H o coeficiente angular da reta (ou coeficiente de Hurst).

$$R_{RMS}(S) \propto S^{3-D_{RMS}} \quad [4.2.3.1]$$

Também se pode optar por dividir a imagem em linhas de tamanho S , e realizar o mesmo procedimento ao invés da divisão em quadrados, ou ainda, fazer com que um quadrado de tamanho S percorra toda a imagem. Todas estas versões foram implementadas em ambiente SciLab (opensource análogo ao MatLab).

Fractais ideais, por serem infinitos, apresentam comportamento linear nos gráficos dilog. Para fractais ‘reais’ naturalmente surge a questão da resolução máxima e mínima da amostra, com isso, nos limites inferiores e superiores dos gráficos é típico o surgimento de platôs. Por outro lado, é conhecido de simulações que a correlação entre os pontos da amostra causa, por exemplo, a saturação da R_{rms} , fazendo com que as leis de escala só sejam válidas para uma região menor do que esta distância de correlação (BARABÁSI; STANLEY, 1995). Também existem situações em que nitidamente observa-se comportamento não linear; neste caso há duas possibilidades, ou o objeto não é fractal ou é multifractal. Os multifractais são uma extensão dos objetos fractais e correspondem a uma sobreposição de vários fractais. Assim, para cada intervalo de escala teremos uma dimensão fractal associada.

4.2.4 Método “Cube Counting” – Contagem de cubos

O método Cube-Counting para determinar a dimensão fractal de superfícies é uma extrapolação do método para determinar a dimensão fractal de imagens e contornos. No caso bidimensional, a imagem a ser caracterizada é dividida em diversos quadrados e então conta-se o número de quadrados ocupados. Por extrapolação, uma superfície pode ser incluída numa matriz de N cubos de tamanho S , e conta-se o número de cubos ocupados por pelo menos um ponto da superfície. Isto é realizado para diversos tamanhos de S e de forma semelhante à equação 4.2.2.1 determina-se D_{Cube} . Este procedimento foi realizado no software Gwyddion (“Gwyddion,” 2011).

4.2.5 Função de Correlação Altura-Altura

Outro método que permite estimar a dimensão fractal de uma superfície utiliza-se da propriedade que a Função de Correlação Altura-Altura (BARABÁSI; STANLEY, 1995; PELLICCIONE; TOH-MING, 2008) (*HHCF*, *height-height correlation function*) está associada à dimensão fractal da seguinte forma:

$$HHCF(m) = \frac{1}{N(M-m)} \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^{M-m} (h_{n+m,l} - h_{n,l})^2 \quad [4.2.5.1]$$

$$HHCF(x) = 2R_{RMS}^2 \left(1 - \exp\left(\frac{-x}{\xi}\right)^{6-2D_{HHCF}} \right) \quad [4.2.5.2]$$

Sendo a dimensão fractal do objeto, D_{HHCF} , e ξ é o comprimento de correlação.

Para $x \ll \xi$, a função pode ser aproximada por

$$HHCF \propto x^{6-2D_{HHCF}} \quad [4.2.5.3]$$

A *Figura 8* traz um exemplo de comportamento da função de correlação altura-altura (*HHCF*) e seus principais parâmetros para uma superfície fractal gerada artificialmente.

Figura 8. Exemplo do comportamento da função de correlação altura-altura (*HHCF*) para uma superfície

A *HHCF* foi calculada através do programa Gwyddion (“Gwyddion,” 2011).

4.2.6 Densidade de Energia Espectral

O cálculo da Densidade de Energia Espectral (RAOUI et al., 2007; VAZQUEZ et al., 1995) (*Power Spectral Density, PSD*) é realizado tomando-se a transformada de Fourier de cada linha da imagem, seguido pela média de todos os espectros de energia determinados. A função resultante $PSD(k)$ possui uma relação de escala com k (recíproco da distância, m^{-1}) para determinar a dimensão fractal. Além disso, a PSD permite identificar estruturas periódicas na imagem de AFM.

$$PSD(k) \propto k^{-\gamma} \quad [4.2.6.1]$$

$$D_{PSDF} = 4 - \frac{\gamma}{2} \quad [4.2.6.2]$$

4.2.7 Tamanho de Grão, Comprimento de Correlação

O tamanho de grão em um filme fino pode ser determinado manualmente tomando diversos perfis da amostra. No entanto, a função de autocorrelação (*ACF, autocorrelation function*) permite determinar não só o tamanho médio dos grãos, mas também a distância média entre seus centros e a distância de correlação (PELLICCIONE; TOH-MING, 2008). A ACF pode ser obtida de forma 2D, sendo possível determinar o tamanho médio dos grãos e seu distanciamento em todas as direções, portanto permitindo avaliar a isotropia da amostra. No entanto, geralmente utiliza-se uma função unidimensional tomando-se como orientação o eixo de varredura rápida.

$$ACF(m) = \frac{1}{N(M-m)} \sum_{l=1}^N \sum_{k=1}^{M-m} z_{k+m,l} z_{k,l} \quad [4.2.7.1]$$

Para uma superfície modelo com dois círculos espaçados, como na *figura 9*, a função de autocorrelação apresenta pelo menos um mínimo e um máximo. O primeiro mínimo corresponde ao tamanho do círculo e o máximo à distância entre centros.

Diâmetro: 117 px

Espaçamento: 150 px

Diâmetro: 117 px

Espaçamento: 305 px

Figura 9. Objetos para demonstração do comportamento da ACF

A *Figura 10* mostra o comportamento da ACF para os conjuntos de círculos em que se observa que as dimensões determinadas por este método concordam com o dos objetos criados.

Figura 10. Comportamento da ACF para os objetos da figura 9

O mesmo acontece para superfícies mais complexas, como os da *Figura 11*, demonstrando a versatilidade do método para tal tipo de determinação.

20 px

50 px

Figura 11. Superfícies sintéticas com diferentes tamanhos de esfera

Figura 12. Comportamento da ACF para as superfícies sintéticas da figura 11

A correlação do ponto de vista fenomenológico surge da interação entre as partículas. Neste caso, das cadeias de polímeros que estão se depositando com as que já estão depositadas (BARABÁSI; STANLEY, 1995). Assim, embora o crescimento da superfície seja local, ele sofrerá influência lateral da vizinhança. A distância crítica para a qual este efeito se torne desprezível é denominada distância de correlação, distância característica ou ainda comprimento característico (ξ). Para qualquer superfície pode ser definido pelo menos um comprimento característico.

Nas próximas seções serão relatadas as atividades experimentais desenvolvidas no projeto. Os Capítulos 3, 4, 5 apresentam os filmes fabricados e suas caracterizações e o Capítulo 6 o estudo de interação metal/filme.

5 Filmes Automontados (LbL)

5.1 Polieletrólitos em solução e formação de Filmes LbL

Os polieletrólitos possuem grupos ionizáveis ou ionizados. A interação eletrostática entre estes grupos confere às soluções destes materiais propriedades físico-químicas diferenciadas das de polímeros neutros. Em soluções diluídas, ou seja, na condição que as interações intracadeia são mais fortes que as interações intercadeias, a energia potencial do sistema pode ser descrita pela seguinte equação (DOBRYNIN; RUBINSTEIN, 2005):

$$\frac{U(\{\mathbf{r}_i\})}{k_B T} = \frac{3}{2b^2} \sum_{i=1}^{N-1} (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \frac{l_B q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \exp(-\kappa |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \frac{U_{sh}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{k_B T} \quad [5.1.1]$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, r , o vetor posição das partículas, b , o comprimento da ligação, l_B , o comprimento de Bjerrum, q , a carga formal da partícula, κ , o recíproco do comprimento de Debye e U_{sh} , um potencial de interação de curto alcance, por exemplo, o potencial 6-12 de Lennard-Jones.

O primeiro termo da equação 5.1.1 corresponde à energia potencial elástica das ligações química, o segundo termo diz respeito à repulsão eletrostática em que l_B é o comprimento de Bjerrum que corresponde à distância em que a interação eletrostática entre duas cargas elementares é igual à energia térmica.

$$l_B = \frac{e^2}{(\epsilon k_B T)} \quad [5.1.2]$$

As interações com contra-íons e outros íons da solução é considerada implicitamente com a dependência do comprimento de Debye com a força iônica da solução (termo exponencial). O comprimento de Debye (r_D) define um volume de interação entre as partículas, sendo que para partículas fora dessa região a interação eletrostática é atenuada.

$$r_D^{-2} = \kappa^2 = 4\pi l_B \sum_s c_s q_s^2 \quad [5.1.3]$$

Considerando um comportamento de cadeia aleatória sem cruzamentos, o tamanho médio da cadeia em solução, R_e^F , será dado pela minimização da soma das parcelas configuracionais e eletrostáticas do sistema e será aproximadamente igual a:

$$R_e^F \approx bNu^{1/3}f^{2/3} \left[\ln \left(eN \left(uf^2 \right)^{2/3} \right) \right]^{1/3} \quad [5.1.4]$$

$$u = l_B/b \quad [5.1.5]$$

Quando fN , sendo f a fração de meros carregados e N o número de meros, é da ordem de $u^{-1/2}N^{1/4}$, a cadeia apresenta um comportamento típico gaussiano enovelado (*'coil'*). À medida que a fração de meros carregados aumenta, a cadeia polimérica sofre alongação, atingindo no limite uma conformação totalmente esticada que se assemelha a um bastão (*'rod'*). O efeito da força iônica nos polieletrólitos igualmente altera sua conformação. Para baixas forças iônicas, que é o caso típico de soluções sem adição de sais, o comprimento de Debye é maior ou da mesma ordem que o tamanho da cadeia. Assim, as interações intracadeias não são atenuadas e o polímero adquire uma conformação mais estendida que em soluções de alta força iônica. De maneira geral, estas são as duas condições experimentais que permitem controlar a conformação de um polímero.

A formação dos filmes LbL de polieletrólitos está intimamente relacionada com a sua conformação em solução, mas também é influenciada por interações específicas entre os polieletrólitos e com o substrato escolhido para a deposição. O modelo mais difundido para o processo de crescimento destes filmes é o eletrostático, ou seja, de que a formação dos filmes se dá puramente pela formação de pares iônicos (atração eletrostática) dos diferentes polieletrólitos. No entanto, resultados experimentais em diferentes sistemas de macromoléculas, microcalorimetria e dinâmica molecular apontam para uma considerável importância das interações dispersivas e componente entrópica do processo que se relaciona com a liberação dos contra-íons e de moléculas de solvente para o volume do sistema. Por exemplo, mioglobinas e lisozimas carregadas positivamente não se adsorvem sobre aluminossilicatos carregados negativamente, enquanto não se encontram dificuldades para o crescimento de multicamadas destas proteínas com poliânions (LVOV et al., 1995), indicando que as interações eletrostáticas não são suficientes neste caso.

Kotov (1999) estimou diversas contribuições termodinâmicas para a deposição de um polieletrólito sobre outro e concluiu que a variação de energia livre total do sistema, excluindo-se o efeito da liberação da água estrutural de solvatação de resíduos hidrofóbicos (efeito gaiola ou efeito hidrofóbico), é desfavorável, sendo $\Delta G_{LbL} > 17,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Já considerando tal contribuição, de caráter fortemente entrópico, $\Delta G_{LbL} > -42,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, demonstrando de que pelo menos as interações hidrofóbicas têm a mesma importância que os demais processos na formação dos filmes. Resultados de calorimetria por titulação isotérmica (ITC, *isothermal titration calorimetry*) indicam importância ainda maior para a variação da

entropia do sistema. A titulação de PAH com PSS em 0,1M NaCl determinou que: $\Delta G_{PAH/PSS} = -36,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $T\Delta S_{PAH/PSS} = -35,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H_{PAH/PSS} = -1,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ou seja, 96% da variação da energia livre são devidos à variação de entropia (BHARADWAJ et al., 2006). Outras combinações de polieletrólitos, como PDAC/PSS e PDAC/SPEEK, mostram a mesma tendência, sendo que para o último caso o processo é ligeiramente endotérmico (BUCUR et al., 2006), contrariando ainda mais o senso comum de que a força motora do processo são meramente as interações eletrostáticas. Simulações (OU; MUTHUKUMAR, 2006) demonstram que quanto maior o fator de força coulombiano, u (eq.[5.1.5]), definido como a razão entre o comprimento de Bjerrum pela distância média das cargas no polieletrólito, maior a contribuição entrópica para a formação do complexo. Para $u > 1,5$, a parcela entrópica domina, sendo o caso de polieletrólitos fortes como o poliestireno sulfonato de sódio (NaPSS) e de polieletrólitos fracos quando extensamente ionizados (PTAA e PAH, por exemplo).

Com base na discussão acima, podemos propor o esquema para a automontagem de polieletrólitos:

1. Adsorção do polycation ao vidro.

Figura 13. Adsorção do polycation ao substrato

O ponto isoelétrico de vidros em geral ocorre em $\text{pH} \sim 2$, assim nas condições utilizadas neste trabalho a superfície do substrato encontra-se carregada negativamente devido à ionização dos grupos silanol.

Nesta etapa ocorre a formação dos pares iônicos entre o substrato e o polycation, ao mesmo tempo em que ocorre liberação dos íons e moléculas de solvente para o volume da

solução. Posteriormente, o poliânion se adsorve ao policação da mesma forma que ao substrato.

2. Adsorção do poliânion ao policação

Figura 14. Adsorção do poliânion ao policação

5.2 Mecanismos de Crescimento de Filmes LbL

Experimentalmente verificam-se dois tipos de crescimentos em filmes LbL, o linear e o exponencial. Os filmes com crescimento linear são em geral mais compactos, mais estratificados, ocorrendo menor difusão e interpenetração de uma camada de polieletrólito na outra. Em contrapartida, os filmes com crescimento exponencial são muito menos estratificados, altamente hidratados e pouco compactos atingindo a espessura de micra com poucas camadas. Cohen Stuart e colaboradores foram os primeiros a sugerir que o mecanismo de crescimento está relacionado à força de interação entre os polieletrólitos (LAUGEL *et al.*, 2006). Além disso, propuseram que em filmes com crescimento linear, as cadeias poliméricas estão em estado vítreo, enquanto os presentes em filmes com crescimento exponencial assemelham-se mais a um gel. Estas idéias são consistentes com experimentos de compressão de filmes de PAH/PSS (linear) (KULCSÁR *et al.*, 2005) e PGA/PLL (exponencial) (KULCSÁR *et al.*, 2004). O primeiro apresenta histerese, ao passo que o segundo relaxa de volta ao seu estado inicial cessada a compressão. Filmes crescidos com ácido hialurônico e

quitosana em elevada força iônica apresentam crescimento exponencial devido à blindagem eletrostática causada pela atmosfera iônica enquanto filmes obtidos destes materiais em baixa força iônica apresentam crescimento linear (RICHERT et al., 2004). A intensidade de interação entre os grupos dos polieletrólitos pode ser estimada pela entalpia de complexação. Laugel et al. (2006) verificaram que em sistemas em que a entalpia de complexação é positiva ou maior que -500 J.mol^{-1} , os filmes têm crescimento exponencial, enquanto para entalpias mais negativas que -500 J.mol^{-1} , os filmes apresentam crescimento linear, em acordo com o modelo proposto.

5.3 Procedimento Experimental

A concentração de todas as soluções, tanto de poliânion (PTAA) e policações (PAH, PDAC), foi de $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$. Inicialmente fora contemplada a utilização de um tampão universal (Borato-Fosfato) para crescer os filmes. No entanto, as soluções de PAH e PTAA precipitaram, em condições ácidas ou básicas. Assim, foi adotada a sistemática de se ajustar o pH das soluções imediatamente antes de seu uso com soluções concentradas (5M e 1M) de HCl e NH_4OH . Por precaução, as soluções tiveram seu pH medido após o crescimento dos filmes e após 24 horas, sendo a variação da ordem de 0,5 unidades. Como solução de lavagem, utilizou-se água Milli-Q® em volume cerca de dez vezes maior que a solução dos polímeros com pH ajustado também com HCl e NH_4OH . O tempo de imersão do substrato (vidro BK7, ITO) nas soluções de polímero foi de 10 minutos de acordo com a referência (FERREIRA; RUBNER, 1995), seguida de lavagem até a retirada do excesso da solução anterior e secagem manual em jato de N_2 . Os pHs foram 6 e 10, e para todos os filmes foram crescidas dez bicamadas em ambos os lados do substrato, totalizando 20 bicamadas. Para a nomenclatura dos filmes, indicam-se os constituintes da bicamada, seguido pelo número de bicamadas e das condições de pH das soluções. Assim, um filme de 20 bicamadas (10 de cada face do substrato) obtido com PAH e PTAA, ambos em pH 6, será referido como $(\text{PAH/PTAA})_{10 \text{ 66}}$.

5.4 Técnicas de Caracterização

5.4.1 UV-Vis-NIR, FTIR, Fotoluminescência

Para as espectroscopias eletrônicas UV-Vis-NIR utilizaram-se espectrofotômetros de duplo feixe, HITACHI modelos U-2001 e U-2900. O estudo do halocromismo (variação do espectro eletrônico em função do pH) do PTAA foi realizado em cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico. A espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier foi realizada em filmes LbL depositados sobre silício, em modo de transmissão, em um equipamento Nicolet Nexus 470 com resolução de 4 cm^{-1} . A fotoluminescência dos filmes foi obtida em um fluorímetro Shimadzu modelo RF-5301PC.

5.4.2 Ângulo de Contato e Energia de Superfície

Como líquidos-sonda utilizou-se água, formamida, etilenoglicol, bromo-naftaleno e diiodometano. A *Tabela 2* traz os parâmetros utilizados.

Tabela 2. Parâmetros de tensão superficial para cálculo da energia de superfície

	γ_{total}	$\gamma_{\text{dispersiva}}$	γ_{polar}	$\gamma_{\text{ácida}}$	$\gamma_{\text{básica}}$
Água	72,8	21,8	51	25,5	25,5
Formamida	58	39	19	2,28	39,6
Etilenoglicol	48	29	19	3	30,1
Bromo-naftaleno	44,4	44,4	0	0	0
Diiodometano	50,8	50,8	0	0	0

5.4.3 Microscopia Óptica e Microscopia de Força Atômica

As imagens ópticas foram obtidas em um microscópio óptico Olympus BX41. As microscopias de força atômica foram realizadas em um microscópio Nanoscope IIIa (Digital Instruments) sob condição ambiente com resolução de 512x512 pixels em uma região de 10 μ m x 10 μ m. As análises fractais foram implementadas em SciLab (opensource similar ao MatLab).

5.5 Resultados e Discussão

5.5.1 Halocromismo do PTAA

A *Figura 15* traz a variação do comprimento de onda de máxima absorção em função do pH para o PTAA em solução aquosa. Em condições ácidas, estes grupos encontram-se protonados diminuindo o caráter polar do polímero. Isso causa enovelamento e diminuição do comprimento de conjugação efetivo, levando a um deslocamento hipsocrômico. Duas forças motrizes são responsáveis pelo enovelamento: a formação de ligações de hidrogênio inter e intra-cadeia e a má solubilidade do polímero em água (ou seja, as interações polímero-polímero são mais favoráveis que as polímero-solvente). Já em condições básicas, os grupos carboxílicos estão negativamente carregados fazendo com que o polímero se estenda devido à repulsão eletrostática conforme o modelo discutido na seção 5.1, causando assim o aumento do comprimento de conjugação efetivo.

Figura 15. (a) Espectros de Uv-Vis e (b) Halocromismo para solução aquosa de ácido poli-3-tiofenoacético

O pH de inflexão foi 5,8 podendo ser tomado como uma estimativa do pKa do polímero. De fato, este valor é comparável aos obtidos por titulação, 5,53 e 5,33 em soluções 0,2 e 1 M de NaCl (CHEN; OSADA, 1999). Considerando o ácido poliacrílico como referência (pKa~4,3), nota-se que o PTAA é menos ácido. Esta diferença é reflexo da maior hidrofobicidade da cadeia principal do PTAA que prejudica a solvatação tanto na forma neutra quanto na ionizada. Além disso, o sistema conjugado introduz uma barreira torsional que bloqueia determinadas conformações. Com isso, o processo de se ionizar um íon carboxilato ao lado do outro é dificultado, pois envolve a torção do esqueleto polimérico devido à repulsão eletrostática. Ressalta-se que poliacídicos normalmente possuem pKa mais alto que seus respectivos monômeros pelos motivos descritos acima.

5.5.2 Crescimento de Filmes LbL (PAH/PTAA) e (PDAC/PTAA)

5.5.2.1 Espectroscopia Eletrônica UV-Vis - Filme (PAH/PTAA)

Os filmes preparados em pH mais básico apresentam absorção máxima em 450 nm, enquanto os filmes obtidos em pH ácido têm absorção máxima em 435 nm conforme se observa nos espectros da *Figura 16*. Isto significa dizer que em média, as cadeias poliméricas no filme (PAH/PTAA)₁₀ 1010 estão mais estendidas que no filme (PAH/PTAA)₁₀ 66. Este

resultado indica que a conformação média na solução parece ser preservada no filme transferido para o suporte sólido.

Figura 16. Espectros UV-Vis do crescimento dos filmes PAH/PTAA

Destaca-se, também, que o crescimento da camada de PTAA depende do pH. Os filmes obtidos em condições básicas apresentam crescimento cerca de 4 vezes o de filmes em condições ácidas, como mostra a *Figura 17*. Em pH 10, os polieletrólitos encontram-se em suas formas ionizadas, assim o fator de força coulombiano u nesta condição é da ordem de 2 e segundo simulações de mecânica molecular (OU; MUTHUKUMAR, 2006) existe um mínimo na variação de energia livre para tal valor e consequentemente a complexação dos polieletrólitos deve ser maior.

Figura 17. Crescimento dos filmes PAH/PTAA em função do pH

5.5.2.2 Espectroscopia Eletrônica UV-Vis - Filme (PDAC/PTAA)

O comprimento de onda de máxima absorção dos filmes com PDAC apresenta o mesmo comportamento em relação ao pH que os filmes PAH/PTAA, ou seja, filmes crescidos em condições ácidas têm PTAA em forma mais enovelada e portanto absorvendo em menores comprimento de onda. Isso é ilustrado na *Figura 18*. Porém, a absorção do filme (PDAC/PTAA)₁₀ 1010 está centrada em 458 nm, o que pode indicar que as cadeias de PTAA apresentam menos defeitos de conjugação ou algum efeito solvatocrômico.

Figura 18. Espectros UV-Vis do crescimento dos filmes PDAC/PTAA

Os filmes com PAH crescem linearmente, mas os filmes de PDAC apresentam outras formas de crescimento, como mostra a *Figura 19*. Os filmes produzidos em condições básicas têm crescimento aparentemente exponencial, enquanto os obtidos em meio ácido parecem tender a uma saturação da adsorção. Esta diferença de mecanismo entre os filmes de PAH e PDAC é atribuível à diferença estrutural destes polycations. A PAH é uma amina primária associada a uma estrutura alifática linear, enquanto o PDAC é uma amina quaternária com estrutura de anéis alifáticos e conseqüentemente o grau de interação entre os resíduos carboxílicos do PTAA e os grupos aminas se dão com intensidade diferenciada, de acordo com o que foi apresentado na seção 5.2. em que resultados da literatura demonstram uma correlação entre a intensidade dessas interações e os mecanismos de crescimento. Entretanto, poder-se-ia argumentar que o tempo adotado de 10 minutos para a adsorção de cada camada seja insuficiente para o estabelecimento de um estado estacionário, o que levaria a uma aparente diferença no mecanismo de crescimento. Contudo, outros filmes na literatura com PDAC (JIANG et al., 2008; LAUGEL et al., 2006; SRIVASTAVA et al., 2008) também

mostraram crescimento exponencial, sugerindo que este crescimento seja uma característica de sistemas com este polícatón.

Figura 19. Crescimento dos filmes PDAC/PTAA em função do pH

Conclui-se que as condições e o tipo de polícatón influem no crescimento dos filmes automontados com PTAA podendo mudar significativamente a quantidade de material adsorvida a cada camada. Além disso, destaca-se que os polímeros no filmes guardam certa memória de sua conformação em solução.

5.5.3 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A Figura 20 mostra que os filmes PAH/PTAA crescidos em meio ácido ou básico apresentam espectros de FTIR bastantes semelhantes. Destacam-se as regiões de 1575 e 1375 cm^{-1} , atribuídas principalmente aos estiramentos assimétrico e simétrico dos carboxilatos. Na região destacada no detalhe da Figura 20 nota-se maior presença de grupos ácidos nos filmes fabricados com pH 6/6 do que os obtidos em pH 10/10.

Figura 20. FTIR do PTAA e os filmes PAH/PTAA e detalhe para a região da carbonila

Os espectros vibracionais dos filmes PDAC/PTAA da *Figura 21* são bastante diversos. Nos filmes preparados em condição básica, os grupos carboxílicos encontram-se nitidamente como carboxilatos, o que se infere da banda intensa e estreita em 1590 cm^{-1} . Já nos filmes obtidos em pH ácido, observam-se majoritariamente grupos ácidos (1720 cm^{-1}).

Figura 21. FTIR do PTAA e dos filmes PDAC/PTAA

Comparativamente, nos filmes PAH/PTAA a variação da proporção de grupos ácidos e carboxilatos com o pH da automontagem é muito menos evidente, provavelmente por causa do policação diferente. A combinação PAH/PTAA permite formar ampla rede de ligações de hidrogênio (evidente pela maior largura da banda em 1575 cm^{-1}) e com isto apenas grupos

ácidos carboxílicos realmente isolados apresentam vibração típica na região de $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$. Os resultados de FTIR, principalmente para o sistema PDAC/PTAA, confirmam a hipótese sugerida na análise dos espectros eletrônicos de que os polímeros em filmes LbL guardam informações (conformações e natureza dos grupos químicos) das suas soluções de preparo. Resultados semelhantes foram observados para filmes de polianilina a partir de estudos de SAXS (*Small Angle X-Ray Scattering*) (LEITE et al., 2007).

5.5.4 Energia de Superfície

Os filmes automontados em geral apresentam energia de superfície menor do que o vidro BK7 hidrofiliado, como indicado na *Figura 22*. Parece existir uma correlação entre a espessura dos filmes e a energia de superfície. Os filmes de (PAH/PTAA)₁₀ 1010 são os mais espessos com cerca de 150 nm seguidos pelos filmes (PAH/PTAA)₁₀ 66 com cerca de 60 nm, conforme avaliado por perfilometria. Estes são os filmes que mais diferem do vidro puro, enquanto os outros com espessuras insuficientes para a medida de perfilometria apresentam energia praticamente idêntica (dentro da margem de erro) à do substrato. Poder-se-ia supor, portanto, que o substrato não esteja homogeneamente recoberto para os filmes obtidos com PDAC e para o filme (PAH/PTAA)₁₀ 66. Para verificar esta hipótese, foram fabricados filmes (PAH/PTAA)₃ 1010 e (PDAC/PTAA)₁₅ 1010. Observa-se que para o filme (PAH/PTAA)₆ 1010 a energia de superfície é intermediária à do vidro BK7 e à do filme mais espesso com 10 bicamadas, ao passo que para o filmes (PDAC/PTAA)₁₅ 1010 a energia é semelhante ao filme mais espesso (PAH/PTAA)₁₀ 1010, sugerindo que de fato a diferença de energia entre os diferentes filmes deve-se à presença de defeitos. Se o substrato estiver totalmente recoberto, não existe diferença nas energias de superfície entre as arquiteturas PAH/PTAA e PDAC/PTAA. Por outro lado, filmes PDAC/PSS possuem energia de superfície (Método de Oss) ligeiramente maior, da ordem de 56 mJ.m^{-2} (KÖSTLER et al., 2005).

Figura 22. Energia de Superfície dos filmes LbL segundo diferentes métodos

Das componentes individuais, dispersivas e polares, na *Figura 23*, nota-se que todos os tipos de filmes contribuíram da mesma forma para a diminuição da parcela dispersiva da energia em relação ao substrato puro. No entanto, a parcela polar nos filmes mais finos (PDAC/PTAA) é idêntica à do vidro BK7. Do mesmo modo, o filme (PAH/PTAA)₁₀ com espessura intermediária possui também uma parcela polar intermediária. Este conjunto de dados reforça a hipótese de a componente polar da superfície ser afetada pelo recobrimento dos filmes, enquanto a componente dispersiva não o é. O tipo de policação e as condições de pH parecem não influir na componente dispersiva.

Figura 23. Parcelas dispersivas e polares da energia de superfície para os filmes LbL

Analisando os resultados com o método de Oss na *Figura 24*, obtêm-se as parcelas de energia atribuídas aos sítios com caráter de ácido e base de Lewis. Dentro dos erros experimentais, a acidez não tem variação significativa, ao passo que a basicidade apresenta o mesmo comportamento correlacionado com o recobrimento do substrato. Conclui-se, então, que a diminuição do caráter polar dos filmes está majoritariamente relacionada à diminuição de seu caráter básico, o que é plausível pois o filme possui muito menos sítios doadores de elétrons que o vidro.

Figura 24. Componentes Ácido-Base segundo o método de Oss & Good para os filmes LbL

Em resumo, filmes com diferentes arquiteturas, mas tendo um mesmo tipo de material em sua superfície (no caso PTAA), não apresentam energia de superfície diferente. O volume do filme, mesmo sendo constituído por diferentes polications, não tem efeito sobre as propriedades da interface. Este resultado assinala que eventualmente diferentes arquiteturas em filmes LbL podem não resultar em alteração de suas propriedades de adesão e adsorção, o que muitas vezes é procurado em aplicações de biossensores em que são imobilizadas células ou proteínas.

As diferentes abordagens para o cálculo da energia de superfície não resultam em comportamentos diferenciados. Observa-se apenas que as energias calculadas pelo método de Wu são sistematicamente maiores que as do método OWRK que por sua vez são maiores que do método de Oss. Por outro lado, do ponto de vista operacional, o método OWRK é o mais simples de ser usado, por se tratar de uma regressão linear, sem perda na qualidade das informações.

5.5.5 Microscopia Óptica

A Figura 25 traz imagens dos filmes automontados. Aqueles obtidos com PAH são aparentemente mais homogêneos que os de PDAC. Em especial, o filme (PDAC/PTAA)₁₀ 1010 apresenta um aspecto ‘granulado’, com glóbulos, ligeiramente mais avermelhados que os demais, sendo a correspondência visual dos resultados na espectroscopia eletrônica no UV-Vis.

Figura 25. Filmes LbL de PTAA com diferentes policações e condições

Figura 26. Microscopia Óptica – (PAH/PTAA)₁₀ 1010 sobre ITO

Curiosamente, os filmes ITO/(PAH/PTAA)₁₀ 1010 apresentam microfilamentos que não são originados de material insolúvel na amostra, uma vez que a mesma solução matriz de PTAA foi usada para fabricar todos os filmes LbL. Esses microfilamentos devem estar associados com o processo de formação do filme.

Figura 27. Microscopia Óptica – $(PAH/PTAA)_{10}$ 66 sobre ITO

Figura 28. Microscopia Óptica – $(PDAC/PTAA)_{10}$ 1010 sobre ITO

Figura 29. Microscopia Óptica – $(PDAC/PTAA)_{10}$ 66 sobre ITO

5.5.6 Microscopia de Força Atômica

A *Tabela 3* traz parâmetros estatísticos para filmes LbL adsorvidos sobre ITO. Os filmes crescidos em pHs menores, independentemente do polícatión, apresentam as maiores rugosidades. As distribuições de altura nos filmes poliméricos são menos afuniladas em torno da média e mais próximas de uma distribuição normal. À exceção do filme PDAC/PTAA 1010, os outros têm assimetria na distribuição para maiores valores de altura do que a média.

Tabela 3. Parâmetros estatísticos determinados a partir de AFM para filmes LbL sobre ITO

Filmes	R _{RMS} (nm)	K	S	Área (μm^2)
ITO	4,9	51,8	3,3	100,9518
PAH/PTAA 1010	5,9	38,1	4,3	102,0390
PAH/PTAA 66	17,3	14,3	2,6	103,7988
PDAC/PTAA 1010	4,4	5,27	0,1	101,3637
PDAC/PTAA 66	18,7	33	4,65	103,0110

O tamanho característico dos grãos nos filmes LbL é ligeiramente menor do que aqueles da superfície do substrato. As funções de auto-correlação na direção da varredura mais rápida são mostradas em seguida e permitem observar que as alturas nos filmes obtidos em pH 6/6 são correlacionadas de um modo diferente das dos filmes preparados em pH 10/10. De modo geral, a perda de correlação é muito mais acentuada para estes últimos, indicando domínios menores. Utilizando a *ACF* (*Figura 30*), estimou-se o tamanho médio dos grãos e a distância média entre eles; para alguns filmes algumas determinações não foram possíveis.

Tabela 4. Estimativa do tamanho médio dos grãos e distância média segundo ACF

Filmes	Tamanho dos Grãos	Distância média
ITO	2,0	-
PAH/PTAA 1010	0,6	~0,9
PAH/PTAA 66	1,7	3,0
PDAC/PTAA 1010	0,6	-
PDAC/PTAA 66	1,4	1,9

Figura 30. Comportamento da função de autocorrelação (ACF) para os diferentes filmes LbL

5.5.6.1 Estimativa da Dimensão Fractal

A estimativa da DF pelo método da ‘rugosidade’ resultou em um gráfico sem linearidade evidente. Assim, não foi possível estimar a dimensão fractal. Por outro lado, estes resultados sugerem que a superfície possa ser mais bem caracterizada por métodos multifractais. Ainda existe a possibilidade de a resolução estar introduzindo desvios no

método. Esta não linearidade neste método já foi observada em filmes de polianilina (SOUZA et al., 2007) e de azopolímeros (SOUZA et al., 2005). Analisando os gráficos obtidos aqui é evidente que uma regressão linear seria inadequada. Em geral, esta não-linearidade pode estar associada tanto com a estrutura de grãos do filme (OLIVEIRA; REIS, 2007; OLIVEIRA; AARÃO REIS, 2011), como a existência de duas fases de crescimento do filme por mecanismos que possuam processos de difusão e dessorção (BARABÁSI; STANLEY, 1995).

Figura 31. Gráficos R_{RMS} x Tamanho da caixa para os diferentes filmes LbL e substrato

Os filmes obtidos a partir de soluções de pH 10/10 apresentam maior semelhança estrutural com o substrato virgem que aqueles de soluções de pH 6/6. A mudança de policação parece não ter influência. A estimativa da dimensão fractal pelo método de contagem de cubos para todos os filmes é da ordem de 2,3.

Com os métodos baseados na função de correlação altura-altura (HHCF, *figura 32*) e na densidade de energia espectral, pôde-se obter uma estimativa da dimensão fractal dos diferentes filmes. De forma semelhante ao observado na função de autocorrelação, os filmes preparados com pH 6/6 são mais diferenciados em relação ao substrato que os outros. Por outro lado, a dimensão fractal, estimada da região aparentemente linear das curvas na *figura 32*, é semelhante, cerca de 2,4. Os resultados individuais estão discriminados na *Tabela 5*. O comprimento de correlação indica que as estruturas dos filmes obtidos em pH = 6 são ligeiramente maiores que para ITO e os filmes obtidos em pH básico.

Figura 32. HHCF para os diferentes filmes LbL e substrato

Tabela 5. Estimativa da dimensão fractal de diferentes filmes LbL pelo método HHCF

	α	Dimensão Fractal $D = 3 - \alpha$	Comprimento de correlação (ξ , μm)
ITO	0,64	2,36	0,1
PAH/PTAA 1010	0,69	2,31	0,1
PAH/PTAA 66	0,55	2,45	0,6
PDAC/PTAA 1010	0,49	2,51	0,1
PDAC/PTAA 66	0,59	2,41	0,4

Além de ser possível estimar a dimensão fractal pela PSDF, como na *Figura 33*, ela também é útil para identificar padrões periódicos nas imagens. No entanto, não se observa evidência desses padrões nos filmes LbL. A dimensão fractal foi estimada da região mostrada em detalhe e os resultados sumarizados na *Tabela 6*.

Figura 33. PSDF para os diferentes filmes LbL e substrato (detalhe da região utilizada para a estimativa da dimensão fractal)

Os filmes em geral apresentam dimensão fractal menor que o ITO puro. Os filmes com PAH apresentam por sua vez maiores dimensões fractais que os filmes de PDAC. O pH parece ter uma influência menor que o tipo de policação.

Tabela 6. Estimativa da dimensão fractal pelo método PSDF

	Coef. Angular $-\gamma$	Dimensão Fractal $D = 4 - \gamma/2$
ITO	-2,75	2,62
PAH/PTAA 1010	-2,82	2,59
PAH/PTAA 66	-3,09	2,45
PDAC/PTAA 1010	-3,55	2,22
PDAC/PTAA 66	-3,47	2,26

As análises com imagens de AFM demonstram que os filmes obtidos em pH 6/6 têm maior comprimento de correlação e maiores tamanhos de grão que os obtidos em pH 10/10. Muito provavelmente isto é reflexo da formação de agregados durante a deposição do filme, principalmente induzida pela solubilidade mais baixa do PTAA neste pH. No entanto, apesar dos diferentes mecanismos de crescimento (linear e exponencial) observados por UV-Vis, as dimensões fractais são muito semelhantes para todos os filmes, sugerindo que o crescimento se dá por uma mesma classe fenomenológica. Estudos mais detalhados, com maior resolução nas microscopias, assim como acompanhando o crescimento camada a camada e para diferentes tempos, podem ajudar a identificar outros parâmetros que levem à identificação precisa do modelo que descreve a deposição dos filmes.

6 Filmes Auto-sustentados

A possibilidade de se obter dispositivos flexíveis a partir de polímeros condutores, que tipicamente não são plásticos, é bastante desejável. Além de melhorar suas propriedades mecânicas, possibilita uma nova gama de aplicações, por exemplo a construção de sensores baseados em MIP (*molecularly imprinted polymers*) (GAUCZINSKI et al., 2010). Guo et al. (2009); Ma et al. (2007); Ma e Sun (2009) demonstraram a possibilidade de transformar filmes automontados PAA e PAH sobre silício em filmes auto-sustentados a partir de tratamento térmico adequado seguido de esfoliação química. O tratamento térmico a 180°C por 2 h visa a desidratar os carboxilatos de amônio formados durante a automontagem, gerando grupos amida que entrecruzam as diversas camadas do filme. No entanto, apesar de possuírem maior integridade mecânica, os filmes não podem ser prontamente destacados do substrato. Para tanto, recorre-se a uma esfoliação química que visa a enfraquecer as interações filme/substrato a partir da incorporação de cátion e ânions nesta interface, tal como num processo de troca iônica. Tanto soluções alcalinas como ácidas se mostraram eficientes, destacando o filme em não mais do que 15 min. de imersão.

Com um procedimento semelhante obtivemos nesta dissertação filmes auto-sustentados de PAH/PTAA, até então, inéditos na literatura. Demonstrou-se também que o método descrito não requer substratos de baixa energia superficial, como é o caso do Si, podendo ser empregado vidro alcalino BK7.

6.1 Procedimento Experimental

Os filmes auto-sustentados foram preparados a partir de filmes automontados com a estrutura (PDAC/PTAA)₂ (PAH/PTAA)₂₅, em soluções aquosas 0,1 mg.mL⁻¹ dos polímeros em pH~10 utilizando vidro BK7 hidrofílicado em potassa alcoólica 10%. O entrecruzamento das bicamadas foi realizado em estufa a 180 °C por 2 h sob vácuo. Também foram preparados filmes sobre Si hidrofílicos pelo mesmo método para análise via FTIR. Para a esfoliação química, as laterais dos filmes foram ligeiramente raspadas com uma espátula, e o filme foi submerso em solução aquosa de HCl 10⁻² mol.L⁻¹ por cerca de 10 min.

6.2 Resultados e Discussão

Após o tratamento térmico, os filmes, ainda aderidos ao substrato, não apresentaram visualmente defeitos físicos que poderiam ter sido causados pela desidratação intermolecular. Além disto, destacaram-se facilmente após cerca de 10 minutos de imersão na solução ácida. No entanto, os filmes são extremamente frágeis, rasgando-se facilmente. Os espectros vibracionais de FTIR na *Figura 34* confirmam a conversão dos grupos amida, caracterizada pela supressão das bandas em 1570 e 1380 cm^{-1} atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, dos grupos carboxilatos e do surgimento da banda em 1665 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de amidas. Não houve qualquer alteração dos anéis tiofênicos do PTAA.

Figura 34. FTIR para filmes PAH/PTAA pH:10 sobre Si, antes e após tratamento térmico

6.3 Conclusões e Perspectivas

Demonstrou-se a possibilidade de se obter filmes auto-sustentados de PAH/PTAA como uma derivação da técnica de automontagem. A obtenção de filmes deste tipo de um polímero condutor é inédita e abre perspectivas, pois geralmente filmes auto-sustentados são fabricados com técnicas que não permitem controle molecular, por exemplo *casting*. Em

princípio, filmes deste tipo podem ter suas propriedades moduladas e combinadas levando a propriedades diferenciadas das de filmes auto-sustentados tradicionais. Além disso, a técnica de automontagem é relativamente simples e barata podendo ter sua escala facilmente redimensionada para grandes áreas. Estudos futuros devem focar na possibilidade de entrecruzar os resíduos amínicos e carboxílicos em temperaturas menores que 180 °C, bem como obter filmes mais espessos e menos frágeis, talvez utilizando outros polímeros. Além disso, com filmes mais espessos será possível analisar suas propriedades mecânicas e físico-químicas.

7 Filmes Langmuir-Blodgett (LB)

7.1 Formação dos Filmes de Langmuir

A formação de filmes interfaciais representa um caso extremo de adsorção em uma superfície líquida, em geral, uma interface água-ar. Para tanto, é desejável que a substância de interesse seja insolúvel, do contrário existirá uma partição entre a interface e a subfase, e que apresente certa polaridade. A formação dos filmes de Langmuir é realizada através da dispersão de pequenas gotas em diversos pontos da superfície de uma solução em solvente volátil imiscível em água (em geral, CHCl_3) e de baixa concentração, usualmente menor que $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$. Em seguida, espera-se a evaporação do solvente por cerca de 10 min. e forma-se o filme de Langmuir. Fatores como temperatura, pH e pureza da água influem em maior ou menor grau nas propriedades dos filmes formados.

7.2 Pressão de Superfície

Toda interface caracteriza uma descontinuidade de fase, pois as espécies que se encontram no limite da fase não estão sujeitas à mesma intensidade de interações que as que se encontram no volume do sistema. Existe, portanto, um gradiente de energia no sentido seio-interface, e para que a área da interface seja aumentada é necessário realizar trabalho aplicando uma força para deslocar partículas do volume da solução para a interface. Esta força é a tensão superficial, inferida do esquema da *Figura 35*.

Figura 35. Anisotropia de interações e a tensão superficial

$$\gamma dA = dW \quad [7.2.1]$$

$$\gamma 2L dx = F dx \Rightarrow \gamma = F/2L \quad [7.2.2]$$

onde γ é a tensão superficial, L o comprimento da interface e F a força exercida para deslocar a interface. Pode-se também definir a tensão superficial a partir de princípios termodinâmicos, como a energia livre necessária (G) para aumentar uma unidade de área da superfície (A) à temperatura, mantidos pressão e número de partículas constantes, $\gamma = \left(\frac{dG}{dA}\right)_{T,P,n}$.

Na formação de um filme de Langmuir, sabe-se por considerações termodinâmicas que a tensão superficial será diminuída (CASTELAN, 2003). A diferença entre a tensão superficial da interface limpa e da interface com o filme de Langmuir é chamada de Pressão de Superfície ($\pi = \gamma_0 - \gamma$), e pode ser compreendida como um análogo bidimensional do conceito de pressão aplicado para gases. É justamente a variação desta pressão em uma cuba de Langmuir que permite manipular as moléculas na interface. A determinação da pressão de superfície é comumente realizada pelo método da Balança de Wilhelmy.

7.3 Método de Wilhelmy

Este método permite obter a variação da pressão de superfície, pois mede a diminuição da tensão superficial do líquido da subfase pelo filme formado na interface. Um pequeno pedaço de material hidrofílico (em geral papel de filtro) é imerso parcialmente na subfase e preso ao braço de uma balança eletrônica. A balança mede a força necessária para manter o sensor estacionário sob variações da tensão superficial, tal que

$$\pi = -\Delta\gamma = -\frac{\Delta F}{2l} \quad [7.3.1]$$

onde l é a largura do papel utilizado. Esta equação só é válida para o caso em que o material do sensor seja totalmente molhado pela subfase e plano.

7.4 Isotermas π vs Área

Em comparação com os gases que têm seu comportamento caracterizado por isotermas do tipo Pressão vs Volume, os filmes de Langmuir correspondem a seu análogo bidimensional possuindo isotermas Pressão de Superfície vs Área que permitem sua caracterização. O estudo de isotermas é realizado numa cuba de Langmuir, que consiste de uma cuba dotada de barreiras móveis para variar a pressão aplicada ao filme na superfície. Um filme de Langmuir ao ser comprimido pode experimentar transições de fases que são facilmente identificáveis para moléculas de ácido graxo. Em elevadas áreas por molécula, a pressão de superfície é muito baixa, uma vez que não existe praticamente interação lateral entre as moléculas do filme; esta é a fase gasosa. Em valores intermediários de área, as interações laterais começam a ser significativas e a pressão de superfície tende a aumentar de forma análoga à de um líquido. E, no limite de áreas muito pequenas, a interação lateral entre as moléculas é tal que se observa um aumento significativo da pressão de superfície, tal como ocorre com um sólido. Eventualmente, são observados patamares nas isotermas que podem estar associados a transições de fase de primeira ordem, ou com o colapso dos filmes (PETTY, 1996). No caso de filmes poliméricos, as isotermas não são tão facilmente modeladas. Dois parâmetros importantes são obtidos dos estudos de isoterma, a área mínima por molécula e a pressão de colapso.

Figura 36. Típica isoterma de pressão para filmes de Langmuir de um ácido graxo

7.5 Procedimento Experimental

A priori, o PTAA foi tratado por 30 min com cerca de 50 μL de HCl concentrado a fim de garantir a conversão de grupos carboxilatos a ácidos. Posteriormente, adicionou-se DMF e deixou-se solubilizando em agitador magnético por cerca de um dia. A solução foi então filtrada em papel e algodão. Posteriormente, verificou-se a necessidade de se realizar uma filtração em filtro Millipore 0,22 μm devido à formação de um fino precipitado após a solução permanecer estocada por 2 dias. Nominalmente, fora preparada uma solução 0,4 mg.mL^{-1} . Duas tentativas de determinação gravimétrica foram realizadas; no entanto, o material seco apresentou cristais incolores higroscópicos, além do polímero. Tais cristais são provavelmente oriundos da hidrólise do DMF. Com isso, este resíduo foi suspenso em água ultrapura, seguido de centrifugação. A lavagem foi realizada por cinco vezes, deixando-se secar novamente em estufa a vácuo por 24 horas, sendo que nesta oportunidade não se observaram cristais. A concentração de polímero na solução em DMF foi $0,20 \pm 0,02 \text{ mg.mL}^{-1}$. Para o preparo dos filmes de Langmuir, a solução PTAA/DMF foi diluída na proporção de 1:1 em CHCl_3 sendo espalhados de 1,8 a 2 mL em subfase aquosa. O tempo de evaporação foi de 10 min. As isothermas foram obtidas com deslocamento da barreira à velocidade de 10 mm.min^{-1} . A deposição dos filmes de Langmuir-Blodgett foi realizada em vidro BK7 hidrofiliado em KOH/EtOH 10%, em ITO hidrofiliado pelo método RCA e em lâminas de Au. A pressão de superfície utilizada foi de 30 mN.m^{-1} , com velocidade de barreira de 3 mm.min^{-1} e velocidade de imersão 5 mm.min^{-1} , com tempo de espera fora da subfase de 30 min na primeira camada e 15 min nas camadas seguintes.

7.6 Resultados e Discussão

7.6.1 Isotermas

A *Figura 37* traz as isotermas de 3 ciclos de compressão intercalados por um intervalo de 10 min. O baixo valor de área mínima na primeira compressão, $\sim 7,5 \text{ \AA}^2$ por molécula, sugere que o filme de Langmuir não é uma monocamada, o que é comum em filmes poliméricos devido às fortes interações intra e inter-cadeias. Observa-se também que a pressão de colapso não se altera permanecendo em torno de 45 mN.m^{-1} ; no entanto, a cada nova compressão a área mínima é reduzida. Isto indica que a cada ciclo o filme de PTAA se torna mais compacto, indicando sua instabilidade. Tanto a perda de material para a subfase, como o enovelamento do polímero, pode levar a estes resultados.

Figura 37. Isoterma π vs A para um filme de PTAA puro

O módulo de compressibilidade (K) do filme também é alterado a cada ciclo, tornando-se cada vez maior, significando um filme menos compressível.

$$K = -A \frac{d\pi}{dA} \quad [7.6.1.1]$$

Na região em que ocorre variação da pressão de superfície com a área nota-se que o módulo de compressibilidade varia linearmente com a área e que o coeficiente angular dobra a cada ciclo. Esta variação no módulo de compressibilidade indica que o efeito de compactação é mais significativo do que a perda de material para a subfase. Esta instabilidade

dos filmes de Langmuir de PTAA obtidos a partir de soluções em DMF já foi citada por Sarita V. Mello, em seu trabalho de doutorado (MELLO, 1999).

Figura 38. Módulo de compressibilidade para filmes de Langmuir de PTAA puro

7.6.2 Espectroscopia UV-Vis-NIR e Fotoluminescência de um Filme LB

O espectro UV-Vis-NIR de um filme LB 41 camadas sobre vidro BK7 mostra uma banda de absorção em 420 nm. Este valor é consideravelmente mais baixo que para uma solução de PTAA em meio básico (~450 nm), situação em que o polímero está o menos enovelado possível, indicando que a quebra da conjugação é considerável e portanto que o polímero está enovelado. Por tratar-se de um filme muito delgado, não foi possível obter seu espectro de fotoluminescência.

Figura 39. Espectro eletrônico de um filme LB sobre vidro BK7

7.6.3 Espectroscopia Vibracional por FTIR

Apesar de ser possível observar a deposição de um filme sobre Au, sua espessura não foi suficiente para que se pudesse obter seu espectro de FTIR por reflexão (Filmes de até 51 ‘camadas’). A otimização das condições de deposição em Au precisa ser avaliada.

7.6.4 Microscopia Óptica

As primeiras tentativas de obtenção de filmes LB sobre BK7 não foram bem sucedidas, ocorrendo a deposição de aglomerados e não de filmes conforme se observa na *Figura 40*. Para contornar este problema, os substratos foram novamente hidrofiliizados e utilizados imediatamente. Com isso, conseguiu-se a deposição de filmes finos de PTAA sobre BK7 como mostra a *Figura 41*. (A região ‘defeituosa’ mostrada corresponde ao menisco formado durante a deposição e que facilita a visualização do filme devido ao contraste com o substrato.)

Figura 40. Filmes LB depositados sobre BK7 – Primeira tentativa

Figura 41. Filmes LB depositados sobre BK7 – Segunda Tentativa

A *Figura 42* mostra que os filmes LB transferidos sobre ITO não apresentam aglomerados, nem falhas. Na região direita das figuras, limite dos filmes depositados, o PTAA depositado está na forma de uma fina película.

Figura 42. Filmes LB depositados sobre ITO

Apesar de a deposição poder ser caracterizada como um filme, esta não é uniforme por toda a extensão do substrato. O filme tende a ser mais bem transferido na região do menisco com a subfase. Considerando que a região do menisco fica consideravelmente mais tempo em contato com o filme de Langmuir é de se esperar que ocorra maior deposição nesta região. Por outro lado, este resultado indica que filmes mais homogêneos poderiam ser obtidos com menores velocidades de imersão e emersão, em um limite quase-estático. É importante ressaltar que a obtenção de filmes LB de PTAA puro é inédita. Em geral, filmes de PTAA são depositados a partir de misturas com ácido esteárico e aminas monoalquiladas.

Figura 43. Fotografia de um filme LB sobre ITO com 41 ‘camadas’

7.7 Aspectos da deposição dos Filmes LB

Nas deposições sobre Au e ITO as taxas de transferência diminuem significativamente com o aumento do número de ‘camadas’, variando de 1,00 até 0,05. Isto tanto pode refletir uma perda de afinidade pelo substrato, como também a introdução de defeitos no filme de Langmuir durante os ciclos de imersão/emersão. Nota-se também que inicialmente a deposição ocorre tanto na imersão quanto na emersão, sendo que em torno da 20ª camada a deposição ocorre preferencialmente na emersão, não ocorrendo perda na imersão. No caso dos vidros BK7, as taxas de transferência variam de 0,2 a 0,4 e não apresentam um comportamento padrão.

7.8 Conclusões e Perspectivas

Estes estudos demonstram a possibilidade de se obter filmes de Langmuir e LB do PTAA sem adição de coadjuvantes, como o ácido esteárico e a estearil-amina. Por outro lado, a deposição dos filmes LB é ainda de baixa qualidade, pois o filme de Langmuir é rígido e relativamente instável. Este comportamento parece ser típico da classe de politiofenos, inclusive a dificuldade de deposição de filmes LB em situação comum (sem aditivos, temperatura ambiente), sendo também observado em trabalhos (resultados não publicados) do Grupo de Polímeros com politiofenos alquilados. A microscopia em Ângulo de Brewster (BAM) e a obtenção de informação estrutural pela técnica de PM-IRRAS podem ajudar a compreender estes filmes e com isto aperfeiçoar-se a deposição. Por outro lado, existe também a possibilidade de se variar a temperatura da subfase e outras condições.

8 Interação Metais / Filmes – Métodos Espectroscópicos

8.1 Procedimento Experimental

Para estudar a interação entre os filmes e os cátions Pb^{+2} [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$], Cd^{+2} [CdCl_2], Ni^{+2} [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$], Hg^{+2} [HgCl_2], As^{+3} [As_2O_3], optou-se por utilizar filmes LbL (PAH/PTAA)₁₀, principalmente por serem mais espessos, facilitando as análises. Inicialmente, os filmes foram submersos em soluções de 10 ppm por 15 minutos e analisados por espectroscopia eletrônica UV-Vis e fotoluminescência. Os mesmos filmes foram imersos por um período de 24 h em soluções de concentração 1000 ppm a fim de verificar-se um efeito tardio de saturação. Para o estudo por FTIR, apenas se imergiu os filmes em soluções de 1000 ppm dos cátions por 24 horas. Os filmes foram secos com N_2 antes das medidas. Como referência, utilizou-se um filme imerso pelo mesmo período em água Milli-Q.

8.2 Resultados e Discussão

8.2.1 Espectro Vibracional

O filme submerso em água ultrapura apresenta uma banda na região de $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ alargada em relação ao filme nativo, que pode ser atribuída à presença de água no filme. Nota-se para os filmes submersos em solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e CdCl_2 um alargamento da banda em $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, mas com uma forma de linha diferente da observada só para o efeito da água. Isto sugere que os íons metálicos interajam com os grupos carboxílicos do PTAA. Por outro lado, o alargamento da banda em $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ só ocorre para as solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, indicando a presença de nitrato nos filmes.

Figura 44. Espectros vibracionais para filmes $(PAH/PTAA)_{10}$ 1010 – Interações Metal/Filme

Para o filme exposto à solução de $HgCl_2$, não existem mudanças significativas na região do grupo amino. A alteração nos resíduos carboxílicos também é mínima, mas em $3200-3000\text{ cm}^{-1}$ aparecem duas bandas superpostas, cuja atribuição não é precisa. O filme sobre Si submerso em solução de As_2O_3 apresentou comportamento inesperado. Após 24 horas o filme parecia ter sido calcinado e sua coloração era negra, semelhante à fuligem. No entanto, deve-se destacar que o mesmo filme sobre BK7 não apresentou este comportamento. Na *Figura 45* observa-se o espectro vibracional do filme sobre Si e em KBr. O pico em 1650 cm^{-1} sugere a presença de carbonilas, enquanto a larga banda em $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ pode indicar grupos CH_2 e $Si-O-CH_2$. Além disso, em 3500 cm^{-1} pode-se considerar a ligação $Si-OH$, $Si-NH_2$, $Si-NH-Si$. De forma geral, a solução de arsênio parece ter promovido reações químicas do substrato com o filme.

Figura 45. Espectro vibracional para filme $(PAH/PTAA)_{10}$ 1010 – Interação As_2O_3 /Filme

8.2.2 Espectro Eletrônico e de Fotoluminescência

A incorporação dos íons metálicos na matriz do filme é mais bem inferida pela supressão da fluorescência do PTAA na *Figura 46*. De maneira geral, os íons metálicos de transição causam a supressão de diversos fluoróforos. A supressão é evidente para todos os metais, exceto para o As. Os resultados para 15 min. de imersão não são exibidos para fluorescência, uma vez que não houve variação significativa do espectro de emissão. No caso do filme exposto à solução de As_2O_3 não se observou supressão da fluorescência, mas um deslocamento da banda de emissão, evidenciando que o mecanismo de interação polímero/As é diferenciado.

Figura 46. Supressão da fluorescência em filmes $(PAH/PTAA)_{10}$ 1010 para diferentes cátions ($\lambda_{excitação}: 450\text{ nm}$)

A fotoluminescência do PTAA aparenta possuir pelo menos duas componentes, e os filmes expostos a Pb^{+2} e Hg^{+2} apresentam mudança na contribuição destas componentes. A emissão de maior comprimento de onda parece ser favorecida. Quanto ao espectro eletrônico na Figura 47, os filmes, com exceção do exposto à solução de As_2O_3 , não apresentaram alteração em seus espectros na região analisada em comparação ao filme nativo.

Figura 47. Espectro eletrônico UV-Vis de filmes $(PAH/PTAA)_{10}$ 1010 com exposição a diferentes cátions

Supõe-se que os cátions e os íons nitrato e cloreto não estejam interagindo diretamente com o sistema conjugado do PTAA. Para o caso do As_2O_3 em que se observa deslocamento da banda de absorção para menor comprimento de onda, duas explicações são possíveis. A primeira seria a de que os íons As^{+3} interagem diretamente com o sistema conjugado e a segunda seria que a presença destes cátions na matriz dos filmes estaria forçando fisicamente

a quebra da conjugação. No entanto, a última hipótese é menos provável uma vez que também se espera este comportamento para os outros metais, principalmente para o íon Pb^{+2} que possui grande raio iônico.

8.3 Conclusões e Perspectivas

O uso conjunto das técnicas de espectroscopia UV-Vis e de fluorescência permitiu identificar diferença de comportamento entre os cátions Cd^{+2} , Pb^{+2} , Hg^{+2} , Ni^{+2} e o As^{+3} . A origem dessa diferença de comportamento precisa ser mais bem investigada, mas abre possibilidades de que seja aproveitada para a discriminação entre esses metais. Além disso, o uso de adjuvantes que sejam seletivos a algum dos cátions pode permitir a construção de sensores baseados em supressão de fluorescência.

9 Interação Metais / Filmes – Métodos Eletroquímicos

9.1 Resultados e Discussão

9.1.1 Influência do Eletrólito

Foram obtidos voltamogramas cíclicos em KCl e HCl 0,1 M, eletrólitos de comumente utilizados e de mais fácil acesso, do que sais de perclorato. Tendo KCl como eletrólito de suporte, observamos uma janela útil de potencial de -300 a 600 mV vs. E.C.S. (*eletrodo de calomelano saturado*). Esta janela de potencial dificulta a detecção de metais pesados que são apenas reduzidos em potenciais mais negativos. Se HCl for usado, tem-se comportamento completamente diverso caracterizado por, aparentemente, dois picos oxidativos na região de -800 / -400 mV. Este processo é verificado até que o filme se desprenda do eletrodo, o que ocorre após 3 ou 4 ciclos. Uma vez descolado, o filme não recupera sua aderência ao substrato, mesmo retirando-o da solução e deixando secar. Portanto, esta resposta eletroquímica está associada de alguma forma com mudanças induzidas na interface filme/ITO intermediadas pela presença de H^+ na solução. Pode-se sugerir que os processos oxidativos correspondam à oxidação de H_2 e/ou H_2O_2 formados e aprisionados na interface filme/ITO.

Figura 48. Voltamogramas cíclicos em diferentes eletrólitos de suporte. Velocidade de varredura: $50mV.s^{-1}$. Filme (PAH/PTAA)₁₀ 1010 sobre ITO

O descolamento do filme pode ser explicado considerando que a permeabilidade dos íons H^+ é maior do que dos íons K^+ devido ao seu menor raio iônico. Assim, em situações em que o eletrodo se encontra polarizado negativamente há competição destes íons com os grupos carregados dos polieletrólitos pelos sítios disponíveis na superfície do ITO. Conseqüentemente a região imediatamente próxima ao eletrodo se torna ácida diminuindo a interação entre o filme e o eletrodo. Além disso, há ainda o efeito da formação de H_2 na superfície do eletrodo contribuindo para a perda da adesão. A *Figura 49* esquematiza o processo.

Figura 49. Modelo do processo de descolamento eletroquimicamente induzido em meio ácido

Durante os experimentos tendo HCl como eletrólito de suporte, o filme pareceu ter propriedades eletrocromáticas, mas que não puderam ser confirmadas. O tamanho do eletrodo e a instabilidade do filme impossibilitaram esta caracterização.

Para fins de comparação, filmes LB e automontados também foram submetidos à voltametria cíclica em KCl, e não se observou processo redox inerente aos filmes depositados. O PTAA neste intervalo de potenciais é eletroquimicamente inerte não importando o tipo de filme. Este resultado de certo modo confirma a incapacidade de se dopar filmes LbL de PTAA utilizando $FeCl_3$ em acetonitrila (tentativa realizada neste trabalho).

Figura 50. Voltamogramas cíclicos em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para diferentes filmes. Velocidade de varredura: 50 mV.s^{-1}

9.1.2 Interação Cátions-Filmes

Tendo em vista a janela de potencial disponível para o ensaio eletroquímico, alguns cátions não foram analisados, pois seria necessário um potencial redutor menor que -300 mV (vs. ECS). A *Tabela 7* traz o potencial de redução dos cátions usados nos estudos espectroscópicos. Escolhemos para a voltametria cíclica apenas os cátions que possuem potencial de redução no intervalo de potencial útil dos eletrodos, Hg^{+2} e Pb^{+2} .

Tabela 7. Potencial padrão para alguns metais pesados

	$E^{\circ} \text{ (mV)}$	vs. E. C. S. (mV)
$\text{Cd}^{+2} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cd}^0$	-400	-641
$\text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}^0$	-130	-371
$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}^0$	-250	-491
$\text{Hg}^{+2} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Hg}^0$	780	539

A *Figura 52* traz resultados da voltametria cíclica de um filme $\text{ITO}/(\text{PAH}/\text{PTAA})_{10} 1010$ em solução contendo Pb^{+2} . O eletrodo sofre mudanças irreversíveis devido à interação com íons Pb^{+2} e que este permanece adsorvido ao filme, como evidenciado nas voltametrias cíclicas executadas apenas em KCl da *Figura 52*. O ITO puro não apresenta processo redox para o cátion Pb^{+2} neste intervalo de potencial (voltamograma não mostrado). O mesmo comportamento é observado para um filme $\text{ITO}/(\text{PDAC}/\text{PTAA})_{10} 66$, embora seja mais fácil discriminar um processo oxidativo em $0,8 \text{ V}$ (*Figura 53*). No entanto, o processo redox para o

Pb^{+2} acontece em potencial bastante diverso do esperado para o íon indicando alguma interação específica do filme com o cátion.

Figura 51. Voltametria cíclica. Interação Pb^{+2} – ITO/(PAH/PTAA)₁₀ 1010

Figura 52. Voltametria Cíclica. Alteração irreversível do eletrodo ITO/(PAH/PTAA)₁₀ 1010 devido a Pb^{+2}

Figura 53. Voltametria Cíclica. Interação Pb^{+2} – ITO/(PDAC/PTAA)₁₀ 66

Na *Figura 54* observa-se a oxirredução do Hg^{+2} tendo apenas ITO como eletrodo. Já na presença de um filme $(\text{PAH/PTAA})_{10}$ 1010, há somente o pico da oxidação da espécie, indicando interação com o material do filme que dificultaria a transferência eletrônica na etapa de redução (*Figura 55*).

Figura 54. Voltametria cíclica. ITO puro em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{HgCl}_2$. Velocidade de varredura: 50 mV.s^{-1}

Para verificar alteração residual no eletrodo após a voltametria cíclica em solução contendo Hg^{+2} , o eletrodo foi submetido a um novo ciclo apenas no eletrólito de suporte. Ao contrário do que ocorre para o chumbo, o eletrodo não apresentou comportamento eletroativo, nem mesmo para as regiões mais extremas de potencial. Seu comportamento é puramente resistivo, indicando alteração significativa tanto do filme quanto da camada de ITO.

Figura 55. Voltametria cíclica. $\text{ITO}/(\text{PAH/PTAA})_{10}$ 1010 em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{HgCl}_2$. Velocidade de varredura: 50 mV.s^{-1}

Figura 56. Voltametria cíclica. ITO/(PAH/PTAA)₁₀ 1010 em KCl 0,1 mol.L⁻¹. Comportamento puramente resistivo

9.2 Conclusões e Perspectivas

Os filmes de PTAA apresentam interação com Pb^{+2} e Hg^{+2} . No caso do cátion Pb^{+2} observou-se adsorção irreversível que pode ser aproveitada na construção de uma membrana trocadora, bem como na criação de um sensor descartável para este cátion. No entanto, os processos são irreversíveis do ponto de vista eletroquímico o que dificulta a obtenção de curvas eletroquímicas com sinais redox mais bem definidos e conseqüentemente que se prestem à determinação analítica. A utilização de outros substratos, como platina, grafite ou carbono vítreo é uma possibilidade de otimização para trabalhos futuros, tanto visando a uma melhor resposta eletroquímica como um aumento da janela de potencial útil.

10 Conclusões Finais e Perspectivas

Demonstrou-se que o PTAA é um polímero de grande versatilidade, podendo ser processado por três métodos para obter filmes. Futuramente, estes filmes podem ser aplicados na construção de células fotovoltaicas híbridas de PTAA/TiO₂, bem como transistores, utilizando as mais diversas arquiteturas, e por métodos mais econômicos do que o de *spin coating*. Outro ponto que precisa ser explorado, mas que não foi objeto desta dissertação, diz respeito à síntese de PTAA com elevada regiorregularidade, aspecto fundamental para aplicações eletrônicas. A obtenção de filmes autossustentados também abre perspectivas para a caracterização mecânica de filmes ultrafinos, e do uso de sistemas entrecruzados para fabricar sensores do tipo MIP (*molecular imprinted*).

Na área de filmes de LB, a otimização do processo de deposição é fundamental para futuras aplicações. Além disso, destaca-se que da mesma forma que nos filmes LbL a cadeia polimérica guarda determinada memória da sua conformação, a troca da mistura de solventes utilizada DMF/CHCl₃ pode acarretar mudanças também nos filmes LB e na qualidade da deposição. DMSO, NMP são possíveis candidatos. Para sensores, os filmes de PTAA são promissores para aplicações envolvendo supressão de fluorescência, mas sua aplicação depende da utilização conjunta de moléculas ou estruturas que proporcionem alguma seletividade. O único cátion que pôde ser discriminado utilizando conjuntamente UV-Vis e fluorescência foi o As⁺³. Do ponto de vista eletroquímico, explorar outros substratos parece ser a alternativa para melhorar a detecção de metais pesados.

Referências

- ADAMS, R.; VOORHEES, V.F. (1921). Furfural **Organic Syntheses**, v.1, p.49.
- ALMQVIST, N. (1996). Fractal analysis of scanning probe microscopy images. **Surface Science**, v.355, n.1-3, p.221-228, June.
- ANDRES, C.M.; KOTOV, N.A. (2010). Inkjet deposition of layer-by-layer assembled films. **Journal of the American Chemical Society**, v.132, n.41, p.14496-14502, Oct.
- BARABÁSI, A.L.; STANLEY, H.E. (1995). **Fractal concepts in surface growth**. Oxford: Cambridge University Press.
- BHARADWAJ, S.; MONTAZERI, R.; HAYNIE, D.T. (2006). Direct determination of the thermodynamics of polyelectrolyte complexation and implications thereof for electrostatic layer-by-layer assembly of multilayer films. **Langmuir**, v.22, n.14, p.6093-6101, July.
- 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.
- BOLTO, B.; WEISS, D.; WILLIS, D. (1965). Electronic conduction in polymers. V. Aromatic semiconducting polymers. **Australian Journal of Chemistry**, v.18, n.4, p.487.
- BORBA, R.P.; FIGUEIREDO, B.R.; CAVALCANTI, J.A. (2004). Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). **Rem: Revista Escola de Minas**, v.57, n.1, p.45-51, mar.
- BUCUR, C.B.; SUI, Z.; SCHLENOFF, J.B. (2006). Ideal mixing in polyelectrolyte complexes and multilayers: entropy driven assembly. **Journal of the American Chemical Society**, v.128, n.42, p.13690-13691, Oct.
- CASTELAN, G.G. (2003). **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: LTC.
- CHEN, L.; OSADA, Y. (1999). Titration behavior and spectral transitions of water-soluble polythiophene carboxylic acids. **Macromolecules**, v.32, n.12, p.3964-3969, June.
- CHENG, K. et al. (2005). Ink-jet printing, self-assembled polyelectrolytes, and electroless plating: low cost fabrication of circuits on a flexible substrate at room temperature. **Macromolecular Rapid Communications**, v.26, n.4, p.247-264, Feb.
- CHIANG, C. et al. (1977). Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v.39, n.17, p.1098-1101, Oct.
- COMELLES, J. et al. (2010). The Role of surface energy of technical polymers in serum protein adsorption and MG-63 cells adhesion. **Nanomedicine: nanotechnology, biology, and medicine**, v.6, n.1, p.44-51, Feb.
- CONSTANTINE, C.A. et al. (2003). Layer-by-layer self-assembled chitosan/poly(thiophene-3-acetic acid) and organophosphorus hydrolase multilayers. **Journal of the American Chemical Society**, v.125, n.7, p.1805-1809, Feb.

DECHER, G. (1997). Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. **Science**, v.277, n.5330, p.1232-1237, Aug.

DOBRYNIN, A.; RUBINSTEIN, M. (2005). Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. **Progress in Polymer Science**, v.30, n.11, p.1049-1118, Nov.

DONAT-BOUILLUD, A.; LÉVESQUE, I.; TAO, Y. et al. (2000). Light-emitting diodes from fluorene-based π -conjugated polymers. **Chemistry of Materials**, v.12, n.7, p.1931-1936, July.

DONATO, A.; GUTZ, I.G.R. (2005). Fast mapping of gunshot residues by batch injection analysis with anodic stripping voltammetry of lead at the hanging mercury drop electrode. **Electroanalysis**, v.17, n.2, p.105-112, Feb.

ESASHIKA, K. et al. (2009). Synthesis and optical properties of poly(thiophene-fluorene) copolymers with benzothiazole moiety. **Synthetic Metals**, v.159, n.21-22, p.2184-2187, Nov.

FERREIRA, M.; RUBNER, M.F. (1995). Molecular-level processing of conjugated polymers. 1. Layer-by-layer manipulation of conjugated polyions. **Macromolecules**, v.28, n.21, p.7107-7114, Oct.

FONSECA, C.; BENEDETTI, J.; NEVES, S. (2006). Poly(3-methyl thiophene)/PVDF composite as an electrode for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v.158, n.1, p.789-794, July.

FRAIGE, K.; CRESPILO, F.N.; REZENDE, M.O.O. (2007). Determinação de zinco em solo utilizando colorimetria. **Química Nova**, v.30, n.3, p.588-591, jun.

GAUCZINSKI, J. et al. (2010). Mechanism of surface molecular imprinting in polyelectrolyte multilayers. **Langmuir**, v.26, n.12, p.10122-10128, June.

GINDL, M. et al. (2001). A Comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v.181, n.1/3, p.279-287, June.

GLEICK, J. (1989). **Caos: a criação de uma nova ciência**. 12.ed. Rio de Janeiro: Campus, 1989.

GOVERNMENT OF INDIA. (2011). **India environmental portal**. Disponível em: <<http://www.indiaenvironmentportal.org.in/>>. Acesso em: 7 Sept. 2011.

GUO, T.F.; CHANG, S.C.; PYO, S. (2002). Vertically integrated electronic circuits via a combination of self-assembled polyelectrolytes, ink-jet printing, and electroless metal plating processes. **Langmuir**, v.18, n.21, p.8142-8147, Oct.

GUO, Y.; GENG, W.; SUN, J. (2009). Layer-by-layer deposition of polyelectrolyte-polyelectrolyte complexes for multilayer film fabrication. **Langmuir**, v.25, n.2, p.1004-1010, Jan.

GWYDDION. (2011). Disponível em: <<http://gwyddion.net>>. Acesso em: 10 Sept. 2011.

H, X. et al. (2002). Self-assembled film of Tb³⁺ and poly (3-thiophene acetic acid) via layer-by-layer complexation technique and its photoluminescence. **Journal of Rare Earths**, v.20, n.5, p.333-338.

HUSH, N.S. (2003). An Overview of the first half-century of molecular electronics. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v.1006, n.1, p.1-20, Dec.

HWANG, H.R. et al. (2003). Sensing behavior of the polypyrrole and polyaniline sensor for several volatile organic compounds. **Metals and Materials International**, v.9, n.3, p.287-291, June.

INZELT, G. (2008). **Conducting polymers**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg. p.265-269.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. (2003). **ISO 17294-1:2003 / ISO 17294-2:2003**: Water quality - application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - part 1: determination of 62 elements. Washington.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. (2005). **ISO 6561-1:2005 / ISO 6561-2:2005** : Fruits, vegetables and derived products - determination of cadmium content - part 1: method using graphite furnace atomic absorption spectrometry. Washington.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. (2006). **ISO/TS 6733:2006**: Milk and milk products - determination of lead content - graphite furnace atomic absorption spectrometric method. Washington.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. (2007). **ISO 11885:2007**: Water quality - determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Washington.

JIANG, X. (2008). Basic law controlling the growth regime of layer-by-layer assembled polyelectrolyte multilayers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.209, n.2, p.175-183, Jan.

KALVODA, R.; KOPANICA, M. (1989). Adsorptive stripping voltammetry in trace analysis. **Pure and Applied Chemistry**, v.61, n.1, p.105-112.

KIM, D.H. et al. (2006). Controlled one-dimensional nanostructures in poly(3-hexylthiophene) thin film for high-performance organic field-effect transistors. **The Journal of Physical Chemistry - B**, v.110, n.32, p.15763-15768, Aug.

KOTOV, N.A. (1999). Layer-by-layer self-assembly: the contribution of hydrophobic interactions. **Nanostructured Materials**, v.12, n.5/8, p.789-796.

KULCSÁR, A. et al. (2004). Interactions between two polyelectrolyte multilayers investigated by the surface force apparatus. **Langmuir**, v.20, n.2, p.282-286, Jan.

KULCSÁR, A. et al. (2005). Glassy state of polystyrene sulfonate/polyallylamine polyelectrolyte multilayers revealed by the surface force apparatus. **Langmuir**, v.21, n.4, p.1166-1170, Feb.

KÖSTLER, S.; DELGADO, A.V.; RIBITSCH, V. (2005). Surface thermodynamic properties of polyelectrolyte multilayers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.286, n.1, p.339-48, June.

LACHKAR, A. et al. (1994). Metallization of polythiophenes I. Interaction of vapor-deposited Cu, Ag and Au with poly(3-hexylthiophene) (P3HT). **Synthetic Metals**, v.66, n.3, p.209-215, Oct.

LAMPROU, D.A. et al. (2010). A Comparative study of surface energy data from atomic force microscopy and from contact angle goniometry. **Applied Surface Science**, v.256, n.16, p.5082-5087, June.

LANGMUIR, I. (1917). The Constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids.1. **Journal of the American Chemical Society**, v.39, n.9, p.1848-1906.

LAUGEL, N. et al. (2006). Relationship between the growth regime of polyelectrolyte multilayers and the polyanion/polycation complexation enthalpy. **The Journal of Physical Chemistry. B**, v.110, n.39, p.19443-19449, Oct.

LEITE, F.L. et al. (2007). Nanoscale conformational ordering in polyanilines investigated by SAXS and AFM. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.316, n.2, p.376-387, Dec.

LIM, E.; JUNG, B.J.; SHIM, H.K. (2003). Synthesis and characterization of a new light-emitting fluorene–thieno[3,2- b]thiophene-based conjugated copolymer. **Macromolecules**, v.36, n.12, p.4288-4293, June.

LVOV, Y. et al. (1995). Assembly of multicomponent protein films by means of electrostatic layer-by-layer adsorption. **Journal of the American Chemical Society**, v.117, n.22, p.6117-6123, June.

MA, Y.; SUN, J. (2009). Humido- and thermo-responsive free-standing films mimicking the petals of the morning glory flower. **Chemistry of Materials**, v.21, n.5, p.898-902, Mar.

MA, Y.; SUN, J.; SHEN, J. (2007). Ion-triggered exfoliation of layer-by-layer assembled poly(acrylic acid)/poly(allylamine hydrochloride) films from substrates: a facile way to prepare free-standing multilayer films. **Chemistry of Materials**, v.19, n.21, p.5058-5062, Oct.

MANCEAU, M. et al. (2011). ITO-free flexible polymer solar cells: From small model devices to roll-to-roll processed large modules. **Organic Electronics**, v.12, n.4, p.566-574, Apr.

MATYBA, P. et al. (2011). Flexible and metal-free light-emitting electrochemical cells based on graphene and PEDOT-PSS as the electrode materials. **ACS Nano**, v.5, n.1, p.574-580, Jan.

MCCULLOUGH, R.D. (1998). The Chemistry of conducting polythiophenes. **Advanced Materials**, v.10, n.2, p.93-116, Jan.

MCGINNESS, J.; CORRY, P.; PROCTOR, P. (1974). Amorphous semiconductor switching in melanins. **Science**, v.183, n.4127, p.853-855, Mar.

MCNEILL, R.; WEISS, D.; WILLIS, D. (1965). Electronic conduction in polymers. IV. Polymers from imidazole and pyridine. **Australian Journal of Chemistry**, v.18, n.4, p.477.

MELLO, S.V. (1999). **Filmes ultrafinos de langmuir-blodgett e automontados de polímeros condutores**. 165p. Tese (Doutorado) - Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

MELLO, S.V.; PEREIRA, E.C.; OLIVEIRA JR., O.N. Poly (3-thiophene acetic acid) - poly (o- methoxyaniline) self-assembled films. **Synthetic Metals**, v.102, n.1/3, p.1204-1204, June.

MICHIARDI, A. et al. (2007). The Influence of surface energy on competitive protein adsorption on oxidized NiTi surfaces. **Biomaterials**, v.28, n.4, p.586-594, Feb.

MOMMA, T. et al. (1995). Cation sensitivity of a polypyrrole/polyanion composite film electrode. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.68, n.5, p.1297-1304.

MORIN, J.F.; LECLERC, M. (2002). 2,7-Carbazole-based conjugated polymers for blue, green, and red light emission. **Macromolecules**, v.35, n.22, p.8413-8417, Oct.

NG, S.C. et al. (1998). Quartz crystal microbalance sensor deposited with Langmuir-Blodgett films of functionalized polythiophenes and application to heavy metal ions analysis. **Langmuir**, v.14, n.7, p.1748-1752, Mar.

NICHOLSON, P.G. et al. (2006). Effect of composition on the conductivity and morphology of poly(3-hexylthiophene)/gold nanoparticle composite Langmuir-Schaeffer films. **Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP**, v.8, n.43, p.5096-5105, Nov.

THE NOBEL Prize in Chemistry 2000. (2000). Disponível em:<http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/index.html>. Acesso em: 9 July 2011.

OLIVEIRA, T.J.; REIS, F.D.A.A. (2007). Effects of grains' features in surface roughness scaling. **Journal of Applied Physics**, v.101, n.6, p.063507, Mar.

OLIVEIRA, T.; AARÃO REIS, F. (2011). Roughness exponents and grain shapes. **Physical Review E**, v.83, n.4, Apr.

OU, Z.; MUTHUKUMAR, M. (2006). Entropy and enthalpy of polyelectrolyte complexation: langevin dynamics simulations. **The Journal of Chemical Physics**, v.124, n.15, p.154902, Apr.

OUISSE, T. et al. (2002). Fully transparent, organic light-emitting electrochemical cells. **Applied Physics Letters**, v.81, n.17, p.3131, Oct.

PADHY, H. et al. (2010). Synthesis and applications of low-bandgap conjugated polymers containing phenothiazine donor and various benzodiazole acceptors for polymer solar cells. **Journal of Polymer Science Part A: polymer chemistry**, v.48, n.21, p.4823-4834, Sept.

PARADKAR, R.P.; WILLIAMS, R.R. (1994). Micellar colorimetric determination of dithizone metal chelates. **Analytical Chemistry**, v.66, n.17, p.2752-2756, Sept.

PARENTE, A.H. et al. (1992). Glucose biosensor using glucose oxidase immobilized in polyaniline. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.37, n.3, p.267-273, Dec.

PARR, R.G.; PEARSON, R.G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. **Journal of the American Chemical Society**, v.105, n.26, p.7512-7516, Dec.

PATACA, L.C.M.; BORTOLETO, G.G.; BUENO, M.I.M.S. (2005). Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. **Química Nova**, v.28, p.579-582.

PEARSON, R.G. (1993). The Principle of maximum hardness. **Accounts of Chemical Research**, v.26, n.5, p.250-255, May.

_____. (1966). Acids and bases. **Science**, v.151, n.3707, p.172-177, Jan.

_____. (2002). Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v.85, n.22, p.3533-3539, May.

PELLICCIONE, M.; TOH-MING, L. (2008). **Evolution of thin film morphology - modeling and simulations**. Berlin: Springer-Verlag.

PEREPICHKA, I.F. et al. (2005). Light-emitting polythiophenes. **Advanced Materials**, v.17, n.19, p.2281-2305, Oct.

PETROBRÁS. **GAV - 100/130** - ficha de informação de segurança de produto químico - FISPQ. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/c6f667004c4aa79c808bc20869efed74/fispq-avi-gasolina-avgas.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=c6f667004c4aa79c808bc20869efed74>>. Acesso em: 7 set. 2011.

PETTY, M.C. (1996). **Langmuir-Blodgett films: an introduction**. Oxford: Cambridge University Press.

PHILLIPS, R. (1932). Thiophene. **Organic Syntheses**, v.12, p.72.

POCKELS, A. (1891). Surface tension. **Nature**, v.43, n.1115, p.437-439, Mar.

_____. (1892). On the Relative contamination of the water-surface by equal quantities of different substances. **Nature**, v.46, n.1192, p.418-419, Sept.

_____. (1893). Relations between the surface-tension and relative contamination of water surfaces. **Nature**, v.48, n.1233, p.152-154, June.

POCKELS, A. (1894). On The Spreading of oil upon water. **Nature**, v.50, n.1288, p.223-224, July.

RAOUFI, D. et al. (2007). Surface characterization and microstructure of ITO thin films at different annealing temperatures. **Applied Surface Science**, v.253, n.23, p.9085-9090, Sept.

REHACEK, V.; HOTOVY, I.; VOJS, M. (2007). Determination of heavy metals by a mercury-plated diamondlike carbon microelectrode array. **Journal of Physics: conference series**, v.61, p.982-986, Apr.

RELLA, R. et al. (1999). Langmuir–Blodgett films of poly[3-(butylthio)thiophene]: optical properties and electrical measurements in controlled atmosphere. **Sensors and Actuators B: chemical**, v.57, n.1/3, p.125-129, Sept.

RICHERT, L. et al. (2004). Layer by layer buildup of polysaccharide films: physical chemistry and cellular adhesion aspects. **Langmuir**, v.20, n.2, p.448-458, Jan.

ROBERTS, G.G. (1990). **Langmuir-Blodgett films**. New York: Plenum Press.

RONCALI, J. (1992). Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. **Chemical Reviews**, v.92, n.4, p.711-738, June.

_____. (1997). Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems. **Chemical Reviews**, v.97, n.1, p.173-206, Feb.

ROYAPPA, A.T.; RUBNER, M.F. (1992). Novel Langmuir-Blodgett films of conducting polymers. 1. Polyion complexes and their multilayer heterostructures. **Langmuir**, v.8, n.12, p.3168-3177, Dec.

SANTOS, J.H.; SMYTH, M.R.; BLANC, R. (1998). Mercury-free anodic stripping voltammetry of lead ions using a PVS-doped polyaniline modified glassy carbon electrode. **Analytical Communications**, v.35, n.10, p.345-348.

SARKAR, B. (2002). **Heavy metals in the environment**. New York: Marcel Dekker.

SCHOPF, G.; KOLSSMEH, G. (1997). **Polythiophenes - electrically conductive polymers**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg. v.129.

SHARMA, S.K. et al. (2004). Lactose biosensor based on Langmuir-Blodgett films of poly(3-hexyl thiophene). **Biosensors & Bioelectronics**, v.20, n.3, p.651-657, Oct.

SINGHALA, R. et al. (2002). Langmuir–Blodgett films of poly(3-dodecyl thiophene) for application to glucose biosensor. **Sensors and Actuators B: chemical**, v.86, n.1, p.42-48, Aug.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. (2002). **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. Rio de Janeiro: Bookman.

SOUZA, N.C. et al. (2005). Morphology characterization of layer-by-layer films from PAH/MA-co-DR13: the role of film thickness. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.285, n.2, p.544-550, May.

_____. (2007). Morphological characterization of Langmuir–Blodgett films from polyaniline and a ruthenium complex (Rupy): influence of the relative concentration of rupy. **Nanotechnology**, v.18, n.7, p.075713, Feb.

SRIVASTAVA, S. et al. (2008). Reversible loading and unloading of nanoparticles in “exponentially” growing polyelectrolyte LBL films. **Journal of the American Chemical Society**, v.130, n.12, p.3748-3749, Mar.

STEWART, I. (1991). **Será que Deus joga dados?** - a nova matemática do caos. São Paulo: Jorge Zahar.

SUSSULINI, A.; ARRUDA, M.A.Z. (2006). Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem. **Eclética Química**, v.31, n.1.

TAKEOKA, Y. et al. (2005). Self-assembled multilayer films based on functionalized poly(thiophene)s. **Synthetic Metals**, v.154, n.1/3, p.109-112, Sept.

TSAO, H.N.; MÜLLEN, K. (2010). Improving polymer transistor performance via morphology control. **Chemical Society reviews**, v.39, n.7, p.2372-2386, July.

VAZQUEZ, L. et al. (1995). Methods of fractal analysis applied to STM imaging. **Chaos, Solitons & Fractals**, v.6, p.569-573, Jan.

VERANI, C.N. (2011). **Films of metal-containing surfactants**. Disponível em: <[http://www.accessscience.com/content/Films of metal-containing surfactants/YB100165](http://www.accessscience.com/content/Films%20of%20metal-containing%20surfactants/YB100165)>. Acesso em: 10 July 2011.

WANG, T. et al. (2011). Evolution of structure, optoelectronic properties, and device performance of polythiophene:fullerene solar cells during thermal annealing. **Advanced Functional Materials**, v.21, n.8, Mar.

WATANABE, S. et al. (2011). Direct determination of interfacial molecular orientations in field-effect devices of P3HT/PCBM composites by electron spin resonance. **Organic Electronics**, v.12, n.4, p.716-723, Apr.

WU, S. (1982). **Polymer interface and adhesion**. New York: Marcel Dekker.

XIAO, T. et al. (2011). Simple routes for improving polythiophene:fullerene-based organic solar cells. **Organic Electronics**, v.12, n.2, p.257-262, Feb.

YANG, J. et al. (2011). Counterion exchange to achieve reversibly switchable hydrophobicity and oleophobicity on fabrics. **Langmuir**, v.27, n.12, p.7357-7360, June.

YOO, K.S.; WOO, S.B. (2001). Studies on the polythiophene (PT)/GC electrode for the determination of some metals by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). **Bulletin-Korean Chemical Society**, v.22, n.10, p.1141–1144.

YOO, K.S.; WOO, S.B.; YOUNG, J. (2003). Trace mercury determination by differential pulse anodic stripping voltammetry using polythiophene-quinoline/glassy carbon modified electrode. **Bulletin-Korean Chemical Society**, v.24, n.1, p.27–31.

ZAHIR, K.O.; KESHTKAR, H. (1998). A Colorimetric method for trace level determination of cobalt in natural and waste water samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v.72, n.2, p.151-162, Oct.

ZEJLI, H. et al. (2007). Stripping voltammetry of silver ions at polythiophene-modified platinum electrodes. **Talanta**, v.71, n.4, p.1594-1598, Mar.

Apêndice

Código fonte do programa criado em SciLab para o calculo da dimensão fractal pelo método da rugosidade.

```

arquivoinput=input("Digite o nome do arquivo: ", "s");
arquivoout=input("Digite o nome do arquivo de saída: ", "s");
AFM=fscanfMat(arquivoinput);
h=zeros(512,512);
M=[];
X=[];
for Box=[1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 28 29
31 32 34 36 37 39 41 43 46 48 50 53 56 59 62 65 68 71 75 79 83 87 91 96 101 111 117 123
129 136 142 150 157 165 174 182 191 201 211 222 233 245 257 270 284 298 313 329 346
363 381 401 421 442 464 488 511];
    for i=1:10:512-Box;
        for j=1:10:512-Box;
            h(i,j)=msd(AFM(i:Box+i,j:Box+j));
        end
    end
    zero=find(h==0);
    h(zero)=[];
    M=mean(h);
    X(Box+1,1)=Box+1;
    X(Box+1,2)=M;
    X(Box+1,3)=stdev(h)
    h=zeros(512,512);
    M=[];
end
fprintfMat(arquivoout, X, '%+.6e');
```