

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

VANESSA CRISTINA GONÇALVES

**Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para  
utilização em sensores**

São Carlos

2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



VANESSA CRISTINA GONÇALVES

**Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para  
utilização em sensores**

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

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

Orientador: Dra. Débora Terezia Balogh

São Carlos

2010

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 elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Gonçalves, Vanessa Cristina.

Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores /Vanessa Cristina Gonçalves; orientadora Débora Terezia Balogh. São Carlos, 2010.

160 p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo

1. Politiofenos. 2. Sensores químicos. 3. Sensores de gases. 4. Sensores de compostos orgânicos voláteis. I. Título.





## *Dedicatória*

---

*Dedico este trabalho aos meus pais, meus irmãos  
e em especial ao Matheus...*





## *Agradecimentos*

---

Meus sinceros agradecimentos:

- \* À minha família por estarem presente sempre que precisei, por me compreenderem e me apoiarem, por me darem força para continuar. Agradeço especialmente os meus pais, Rosa e José, por serem meus exemplos de honestidade e de perseverança.
- \* Ao Matheus. Obrigada, meu amor, por fazer parte da minha vida... por deixá-la mais fácil e feliz. Obrigada também por compartilhar dos meus sonhos e por tornar muitos deles realidade.
- \* À minha mais “nova” família: Fátima e Camillo, Natália e Rodolfo. Não existem palavras para agradecer a forma como vocês me acolheram... obrigada por todos os conselhos, pelo carinho e pela dedicação.
- \* À Dra Débora Terezia Balogh, pela inestimável orientação. Obrigada também pela amizade e confiança em mim depositadas.
- \* À amiga e colaboradora Dra. Clarissa A. Olivati pela valiosa contribuição dada a este trabalho, e aos seus alunos Bruno Moser Nunes e Arthur Colangelo pela imensurável ajuda na realização das medidas elétricas.
- \* Ao grande amigo e técnico do Grupo de Polímeros, Níbio Mangerona, pela criatividade no desenvolvimento dos sistemas de ensaios e por ser tão prestativo como amigo e profissional.
- \* Às minhas grandes amigas Moema, Rafaela e Renata.
- \* Aos amigos, Professores, Técnicos e Secretárias do Grupo de Polímeros. Gostaria de agradecer em especial a Josi, o Junior, o Marcos e o Thiers pela compreensão, paciência e apoio durante os momentos finais deste trabalho.
- \* Ao IFSC pelas facilidades e infra-estruturas oferecidas.
- \* Ao LNLS por fornecer os eletrodos interdigitados (LMF-projeto 7832).
- \* Ao Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos (IMMP), ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) e ao Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT).
- \* À FAPESP pelo apoio financeiro.



*“Be practical as well as generous in your ideals.  
Keep your eyes on the stars, but remember  
to keep your feet on the ground.”*

**THEODORE ROOSEVELT**



## Resumo

---

GONÇALVES, V. C. **Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores.** 2010. 160 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Os polímeros conjugados, principalmente da classe dos politiofenos, despontaram como materiais alternativos para a obtenção de camadas quimicamente seletivas em sensores de gases. Dentre as principais vantagens desses materiais estão a possibilidade de obtenção de dispositivos sensores que operem a temperatura ambiente e a diversidade de materiais. Assim, por exemplo, com uma simples modificação da cadeia lateral do politiofeno pode-se obter materiais com diferentes afinidades químicas, o que pode contribuir para a melhora da seletividade desses dispositivos. A seletividade e a sensibilidade são as maiores limitações práticas dos sensores de gases que utilizam os polímeros conjugados como camadas sensoras. Neste trabalho, diferentes derivados do politiofeno foram sintetizados via polimerização oxidativa com cloreto férrico e caracterizados químico-estruturalmente por FTIR, <sup>1</sup>H RMN, HPSEC e análise térmica (TG). Filmes desses polímeros foram obtidos pelas técnicas *spin-coating* e *casting*, sendo que a escolha da técnica de preparo foi baseada na solubilidade desses polímeros em clorofórmio. Foi demonstrado que as características superficiais e as propriedades de absorção no Uv-vis e de emissão dos filmes desses politiofenos são influenciadas pelos tipos de cadeias laterais presentes nesses polímeros. Esses filmes foram também utilizados no estudo das suas propriedades sensoras óticas e elétricas para a detecção de VOCs e umidade, sendo demonstrado que os sensores óticos são menos sensíveis aos analitos propostos do que os sensores elétricos, apresentando valores de sensibilidades no intervalo de  $10^{-7}$  a  $10^{-5}$  ppm<sup>-1</sup>, respectivamente, com algumas exceções. As respostas de ambos os tipos de sensores contendo PHT foram qualitativamente e quantitativamente reprodutíveis, entretanto, as características de reprodutibilidade dos sensores elétricos de PHT apresentaram grande influencia das condições elétricas iniciais de seus filmes. Diferentes padrões de detecção foram apresentados para as detecções óticas e elétricas de um determinado polímero, demonstrando que estes são bons candidatos para serem utilizados como camadas ativas em dispositivos de detecção de VOCs.

Palavras - Chave: Politiofenos. Sensores químicos. Sensores de gases. Sensores de compostos orgânicos voláteis.



## *Abstract*

---

GONÇALVES, V. C. **Synthesis and characterization of polythiophene derivatives and their use in VOCs sensor applications.** 2010. 160 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

The conjugated polymers, especially polythiophenes, have emerged as alternative materials to obtain chemically selective layers in gas sensors. The main advantages of these materials are the possibility of obtaining sensing devices that operate at room temperature and the diversity of materials. For example, a simple modification of the side chain of polythiophene can provide materials with different chemical affinities, which can contribute to the improvement of the selectivity of these devices. The selectivity and sensitivity are the main practical limitations of the gas sensors containing conjugated polymers as sensing layers. In this study, different polythiophene derivatives have been synthesized by oxidative polymerization with ferric chloride and characterized by FTIR,  $^1\text{H}$  NMR, HPSEC and thermal analysis (TG). Films of these polymers have been obtained by *spin-coating* techniques and *casting*, depending on their solubility in chloroform. It has been shown that the surface characteristics and the properties of absorption in the UV-vis and the emission of the films of these polythiophene derivatives are dependent on the type of side chain attached to the thiophene ring. These films have been used in the study of their optical and electrical sensing properties of VOCs and humidity, and it has been demonstrated that optical sensors are less sensitive to these analytes than the electrical ones. Their fractional sensitivities are  $10^{-7}$  and  $10^{-5}$  ppm $^{-1}$ , respectively, with some exceptions. The responses of such sensors have been qualitatively and quantitatively reproducible, however, the responses of electrical sensors showed influence of the initial electrical characteristics of the films. Different detection patterns were showed for optical and electrical detections of a particular polymer, showing that these polymers are good candidates to be used as active layers in sensing devices to detect VOCs.

Keywords: Polythiophenes. Chemical sensors. Gas sensors. Volatile organic compounds sensors.





## Lista de Figuras

---

<b>Figura 1</b>	–	Princípios utilizados na detecção de gases. ....	36
<b>Figura 2</b>	–	Ilustração do arranjo de um quimioresistor. ....	37
<b>Figura 3</b>	–	Exemplo de configuração de um sensor ótico de absorbância. ....	38
<b>Figura 4</b>	–	Exemplos de polímeros conjugados. ....	39
<b>Figura 5</b>	–	Representação esquemática dos isômeros do poliacetileno. ....	42
<b>Figura 6</b>	–	Defeito sóliton no <i>trans</i> -poliacetileno. ....	43
<b>Figura 7</b>	–	Tipos de derivados do politiofeno. ....	45
<b>Figura 8</b>	–	Estruturas químicas dos polímeros que foram estudados. ....	46
<b>Figura 9</b>	–	Estruturas químicas da dicitohexilcarbodiimida e da 4-dimetilaminopiridina. ....	50
<b>Figura 10</b>	–	Obtenção do MeOxT a partir do BrT pelo método proposto por Gronowitz et al. e síntese do HexOxT a partir da reação de transesterificação proposta por Wegener et al. ....	54
<b>Figura 11</b>	–	(a) Sistema reacional desenvolvido para a síntese dos derivados do politiofeno em atmosfera inerte de N <sub>2</sub> . (b) <i>Glove box</i> utilizada para manuseio dos reagentes em atmosfera inerte de N <sub>2</sub> . ....	56
<b>Figura 12</b>	–	Estrutura química do ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). ....	61
<b>Figura 13</b>	–	Estrutura química da 1,10-fenantrolina. ....	62
<b>Figura 14</b>	–	Espectros de FTIR do ácido 3-tiofeno acético (TAA), do corante vermelho disperso (DR1), do 1-hexanol e dos produtos das reações de esterificação purificados, TAcDR1 e TAcHex, todos obtidos na forma de filmes sobre janelas de NaCl. ....	66
<b>Figura 15</b>	–	Espectro de <sup>1</sup> H RMN do TAcDR1 purificado em CDCl <sub>3</sub> e a possível correlação entre seus sinais e os hidrogênios presentes na sua molécula. ....	68
<b>Figura 16</b>	–	Espectro de <sup>1</sup> H RMN do TAcHex purificado em CDCl <sub>3</sub> e a possível correlação entre seus sinais e os hidrogênios presentes na sua molécula. ....	69
<b>Figura 17</b>	–	Espectros de FTIR do 3-metoxitiofeno (MeOxT) e do 3-hexiloxitiofeno purificado (HexOxT) obtidos sobre janela de NaCl. ....	71
<b>Figura 18</b>	–	Espectro de <sup>1</sup> H RMN do HexOxT purificado em CDCl <sub>3</sub> e a possível correlação entre seus sinais e os hidrogênios presentes na sua molécula. ....	72
<b>Figura 19</b>	–	Espectros de FTIR dos derivados do politiofeno sintetizados obtidos a partir da fração solúvel dos mesmos em CHCl <sub>3</sub> na forma de filmes sobre janelas de NaCl, com exceção do PELT-01 e PTAA-01 cujos espectros foram obtidos para os mesmos na forma de pastilhas de KBr (fração total). Foi apresentado apenas um espectro para cada reação de polimerização de um dado monômero. ....	75

<b>Figura 20</b>	– Espectros de $^1\text{H}$ RMN dos produtos das reações de polimerização PHT-01, PDT-01, PTAcDR1-01, PTAcHex-01 e PHexOxT-01 e a possível correlação entre seus sinais e os hidrogênios presentes em suas respectivas estruturas químicas apresentadas na Figura 21. ....	80
<b>Figura 21</b>	– Estruturas químicas dos polímeros PHT, PDT, PTAcDR1, PTAcHex e PHexOxT pretendidos e a possível correlação dos hidrogênios contidos em suas estruturas e os sinais observados nos espectros de $^1\text{H}$ RMN apresentados na Figura 20. ....	81
<b>Figura 22</b>	– Tríades e díades configuracionais para o poli(3-R-tiofeno). ....	82
<b>Figura 23</b>	– Curvas de distribuições de massas molares obtidos por HPSEC em THF (a) PHT, (b) PDT, (c) PTAcDR1, (d) PTAcHex, (e) PHexOxT; e em NMP (f) PELT. ....	83
<b>Figura 24</b>	– Curvas TG-DTG dos derivados dos politiofenos sintetizados (apenas as primeiras reações) que foram obtidas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de $\text{N}_2$ . ....	87
<b>Figura 25</b>	– Curva de calibração para a determinação do teor de ferro nos produtos das reações de polimerização. ....	91
<b>Figura 26</b>	– (a) Exemplo de um <i>Spinner</i> utilizado para a obtenção de filmes poliméricos pelo método <i>spin coating</i> . (b) Etapas de formação de um filme <i>spin coated</i> . ....	95
<b>Figura 27</b>	– Ilustração e dimensões do microeletrodo de ouro que será utilizado para as medidas elétricas. ....	97
<b>Figura 28</b>	– Ilustração do ângulo de contato ( $\theta$ ) formado entre uma gota de um determinado líquido sobre uma superfície sólida, em equilíbrio, e as tensões interfaciais líquido-vapor ( $\gamma_{\text{lv}}$ ou $\gamma_{\text{L}}$ ), sólido-vapor ( $\gamma_{\text{sv}}$ ou $\gamma_{\text{S}}$ ) e sólido-líquido ( $\gamma_{\text{sl}}$ ). ....	99
<b>Figura 29</b>	– Curvas de calibração que correlacionam a espessura dos filmes dos diferentes derivados do politiofeno, em nanômetros, em função da absorvância dos mesmos em comprimentos de onda definidos previamente. ....	101
<b>Figura 30</b>	– Fotos obtidas a partir da análise por microscopia ótica dos filmes poliméricos com um aumento de 50 vezes. A escala utilizada na imagem do PTAA é a mesma para todas as imagens e o intervalo marcado corresponde a $50\ \mu\text{m}$ . ....	103
<b>Figura 31</b>	– Energia livre de superfície ( $\gamma_{\text{S}}$ ) e de seus componentes dispersivos ( $\gamma_{\text{S}}^{\text{d}}$ ) e polares ( $\gamma_{\text{S}}^{\text{p}}$ ) obtidos para os filmes poliméricos. ....	105
<b>Figura 32</b>	– Espectros de absorção e de emissão (fotoluminescência) normalizados dos filmes poliméricos em função dos comprimentos de onda (nm) e em função da energia (eV). (a) PHT - 495nm, (b) PDT - 455 nm, (c) PTAcDR1 - 480 nm, (d) PTAcHex - 410 nm, (e) PHexOxT - 560 nm, (f) PELT - 450 nm e (g) PTAA - 420 nm. ....	107
<b>Figura 33</b>	– Curvas $I$ vs $V$ para os derivados do politiofeno sintetizados. ....	110
<b>Figura 34</b>	– (a) Sistema acoplado ao espectrofotômetro de Uv-vis para realização de medidas em fluxo. (b) Detalhe da câmara de exposição do filme polimérico. (c) Linha de nitrogênio utilizada para os ensaios em fluxo. ....	119
<b>Figura 35</b>	– Métodos de obtenção dos analitos gasosos a partir dos mesmos em fase líquida (a) Borbulhador e (b) <i>Headspace</i> . ....	120

<b>Figura 36</b>	– Sistema acoplado ao espectrofotômetro de Uv-vis para realização de medidas estáticas. ....	121
<b>Figura 37</b>	– Exemplo de resultado esperado no estudo dos sensores óticos por ensaios estáticos de injeção aditiva. No detalhe está apresentado o método de análise dos resultados desses ensaios. ....	122
<b>Figura 38</b>	– Câmara de ensaio estático para o estudo dos sensores elétricos. ....	124
<b>Figura 39</b>	– Espectros de Uv-vis de um filme de PHT durante um ciclo de exposição em fluxo ao clorofórmio ( $N_2/ N_2+\text{clorofórmio}/N_2$ ), cada espectro foi adquirido após 10 minutos de exposição. ....	125
<b>Figura 40</b>	– Respostas dos polímeros aos analitos estudados, com exceção do PTAA, (a) $RS_{abs}$ e (b) $RS_{\lambda_{m\acute{a}x}}$ . ....	128
<b>Figura 41</b>	– (a) Ensaio estático de um filme do PHT com 74 nm exposto a diferentes concentrações de tolueno; (b) Detalhe do ensaio apresentado em (a). ....	131
<b>Figura 42</b>	– Análise diferencial das respostas na detecção de tolueno promovida por filmes do PHT com diferentes espessuras. ....	132
<b>Figura 43</b>	– Sensibilidades diferenciais ao tolueno dos filmes de PHT com diferentes espessuras. ....	133
<b>Figura 44</b>	– (a) Respostas fracionais do PHT às diferentes concentrações dos analitos ( <i>Medida A</i> ); (b) Detalhe das respostas fracionais ao n-hexano, THF, clorofórmio e diclorometano. ....	134
<b>Figura 45</b>	– Valores de sensibilidades fracionais do PHT ao n-hexano, tolueno, THF, clorofórmio e diclorometano para as <i>medidas de reprodutibilidade A e B</i> . ....	135
<b>Figura 46</b>	– Sensibilidades fracionais dos polímeros PDT, PHexOxT e PELT para a detecção dos analitos propostos. ....	136
<b>Figura 47</b>	– Respostas fracionais elétricas dos filmes de PHT a diferentes analitos, obtidas a partir de ensaios estáticos ( <i>Medida de reprodutibilidade A</i> ). ....	138
<b>Figura 48</b>	– Valores de sensibilidades fracionais ( $S_{F.E.I}$ e $S_{F.E.II}$ ) dos sensores elétricos do PHT para as <i>medidas de reprodutibilidade A e B</i> . ....	140
<b>Figura 49</b>	– (a) Sensibilidade elétricas fracionais ( $S_{F.E.I}$ ) dos filmes dos demais derivados do politiofeno. (b) Detalhe das sensibilidades ( $S_{F.E.I}$ ) no intervalo de 4 a $-16 \times 10^{-5} \text{ ppm}^{-1}$ . ....	142
<b>Figura 50</b>	– (a) Sensibilidade elétricas fracionais ( $S_{F.E.II}$ ) dos filmes dos demais derivados do politiofeno. (b) Detalhe das sensibilidades ( $S_{F.E.II}$ ) no intervalo de 5 a $-5 \times 10^{-5} \text{ ppm}^{-1}$ . ....	142



## *Lista de Tabelas*

---

<b>Tabela 1</b>	– Quantidades (em mol e em massa) dos reagentes utilizados nas sínteses dos monômeros TAcDR1 e TAcHex. ....	51
<b>Tabela 2</b>	– Informações sobre as reações de polimerização realizadas neste trabalho para a obtenção dos derivados do politiofeno pretendidos. ....	57
<b>Tabela 3</b>	– Técnicas aplicadas na caracterização dos monômeros e dos derivados do politiofeno sintetizados. ....	58
<b>Tabela 4</b>	– Volumes dos reagentes utilizados para a construção da curva de calibração contendo diferentes concentrações de $\text{Fe}^{2+}$ . ....	63
<b>Tabela 5</b>	– Massas dos polímeros usadas na determinação do ferro total nas amostras reais e os volumes das soluções contendo o produto resultante da queima e da digestão ácida dos polímeros utilizados para a formação do complexo com a 1,10-fenantrolina. ....	64
<b>Tabela 6</b>	– Massas dos polímeros desdopados usadas na determinação do ferro total nas amostras reais e os volumes das soluções contendo o produto resultante da queima e da digestão ácida dos polímeros utilizados para a formação do complexo com a 1,10-fenantrolina. ....	64
<b>Tabela 7</b>	– Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de FTIR apresentados na Figura 14, onde $\nu_{\text{as}}$ é a deformação axial assimétrica, $\nu_{\text{s}}$ é a deformação axial simétrica e $\delta$ é a deformação angular. ....	67
<b>Tabela 8</b>	– Sinais observados no espectro de $^1\text{H}$ RMN do TAcDR1 purificado (Figura 15), seus respectivos deslocamentos químicos e áreas sob os mesmos. ....	68
<b>Tabela 9</b>	– Sinais observados no espectro de $^1\text{H}$ RMN do TAcHex purificado (Figura 16), seus respectivos deslocamentos químicos e áreas sob os mesmos. ....	69
<b>Tabela 10</b>	– Resultado de análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O), sendo este último calculado por diferença, para os monômeros TAcDR1 e TAcHex, com fórmulas moleculares $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ e $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ , respectivamente. ....	70
<b>Tabela 11</b>	– Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de FTIR do MeOxT e do HexOxT apresentados na Figura 17. ....	72
<b>Tabela 12</b>	– Sinais observados no espectro de $^1\text{H}$ RMN do HexOxT purificado (Figura 18), seus respectivos deslocamentos químicos e áreas sob os mesmos. ....	73
<b>Tabela 13</b>	– Rendimento total (em massa) das reações de polimerização. ....	74
<b>Tabela 14</b>	– Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de FTIR apresentados na Figura 19, onde $\nu_{\text{as}}$ é a deformação axial assimétrica, $\nu_{\text{s}}$ é a deformação axial simétrica e $\delta$ é a deformação angular. ....	76

<b>Tabela 15</b>	– Valores de massas molares médias, ponderal e numérica, da polidispersividade e do grau de polimerização médio numérico ( $GP_n$ ) obtidos por HPSEC para os produtos das reações de polimerização. ....	84
<b>Tabela 16</b>	– Resultados da análise por termogravimetria (TG) dos derivados do politiofeno sintetizados (apenas primeira reação), onde $T_i$ é a temperatura inicial de decomposição e $T_{50\%}$ é a temperatura na qual a amostra perdeu 50% de sua massa. ....	88
<b>Tabela 17</b>	– Resultados das caracterizações por HPSEC dos polímeros desdopados ( $M_n$ , $M_w/M_n$ e $GP_n$ ). ....	90
<b>Tabela 18</b>	– Determinação colorimétrica do ferro total nos derivados do politiofeno sintetizados. ..	92
<b>Tabela 19</b>	– Determinação colorimétrica de ferro total nos derivados do politiofeno sintetizados e desdopados. ....	92
<b>Tabela 20</b>	– Correlação entre os produtos das reações de polimerização e as aplicações dos seus filmes desses produtos. ....	96
<b>Tabela 21</b>	– Concentração polimérica, solvente e método de preparo utilizado para a obtenção dos filmes poliméricos que serão utilizados para as caracterizações e os sensores óticos. ..	97
<b>Tabela 22</b>	– Concentração polimérica, solvente e método de preparo utilizado para a obtenção dos filmes poliméricos que serão utilizados para os sensores elétricos. ....	97
<b>Tabela 23</b>	– Valores das constantes - c, em nanômetros, e os valores dos coeficientes de regressão linear (R) das equações que correlacionam a absorvância dos filmes poliméricos em um determinado comprimento de onda com a espessura (equação 8). Também é apresentado o coeficiente de absorção (k) para cada polímero. ....	102
<b>Tabela 24</b>	– Tensão superficial dos líquidos utilizados nas medidas de ângulo de contato e valores médios dos ângulos de contato para cada tipo de filme polimérico. ....	104
<b>Tabela 25</b>	– Energia livre de superfície ( $\gamma_s$ ) dos filmes poliméricos e suas componentes dispersivas ( $\gamma_s^d$ ) e polar ( $\gamma_s^p$ ). ....	105
<b>Tabela 26</b>	– Propriedades de absorção e emissão dos filmes poliméricos: $A_{m\acute{a}x}$ - absorvância máxima, $\lambda_{m\acute{a}x\ abs}$ - comprimento de onda de máxima absorção, $\lambda_{exc}$ - comprimento de onda de excitação, $\lambda_{m\acute{a}x\ em}$ - comprimento de onda de máxima emissão e $A_{rel\ nor}$ - área relativa da emissão normalizada. ....	108
<b>Tabela 27</b>	– Valores de condutividade ( $\sigma$ ) obtidos para filmes dos derivados do politiofeno preparados como apresentado no item 3.1.1. ....	110
<b>Tabela 28</b>	– Índice IDLH de exposição aos VOCs estabelecido pela NIOSH e algumas propriedades dos VOCs e da água: pressão de vapor, índice de polaridade ( $k'$ ), constante dielétrica ( $\epsilon$ ), momento de dipolo ( $\mu$ ) e parâmetros de solubilidade de Hansen ( $\delta^H$ - total, $\delta_d$ - componente dispersiva, $\delta_p$ - componente polar e $\delta_h$ - componente de ligações de hidrogênio). ....	117
<b>Tabela 29</b>	– Tipos de ensaios utilizados para o estudo dos sensores óticos e suas principais características. ....	118
<b>Tabela 30</b>	– Concentração média (ppm/ min) dos analitos em $N_2$ durante os ensaios dos sensores óticos em fluxo. ....	120

<b>Tabela 31</b>	– Análise das respostas em termos da absorbância dos filmes poliméricos aos diferentes analitos. A ausência de resposta foi atribuída pela sigla <i>SR (sem resposta)</i> .	127
<b>Tabela 32</b>	– Análise das respostas em termos dos comprimentos de onda de máxima absorbância dos filmes poliméricos aos diferentes analitos. A ausência de resposta foi atribuída pela sigla <i>SR (sem resposta)</i> .	127
<b>Tabela 33</b>	– Classificação dos sensores poliméricos quanto à reversibilidade em <i>irreversível (I)</i> , <i>parcialmente reversível (PR)</i> , <i>reversível (R)</i> e <i>totalmente reversível (TR)</i> .	131
<b>Tabela 34</b>	– Limites de detecção dos sensores óticos, em ensaios estáticos, feitos a partir dos derivados do politiofeno anteriormente sintetizados. A espessura média desses filmes era aproximadamente 65 nm.	137
<b>Tabela 35</b>	– Condutividades elétricas iniciais dos filmes de PHT submetidos aos ensaios estáticos de detecção para a análise da reprodutibilidade ( <i>Medidas A e B</i> ).	141
<b>Tabela 36</b>	– Limites de detecção dos sensores elétricos em ensaios estáticos.	143
<b>Tabela 37</b>	– Comparação dos padrões de respostas dos sensores óticos e elétricos formados pela justaposição decrescente em termos de valores de sensibilidade em módulo para os diferentes polímeros. Os analitos marcados em azul são aqueles para os quais os sensores apresentaram respostas positivas.	144





## *Lista de Abreviações e Siglas*

---

<b>A</b>	Absorbância
<b>A<sub>N<sub>2</sub></sub></b>	Absorbância na presença de nitrogênio
<b>A<sub>VOC</sub></b>	Absorbância na presença do analito
<b>A<sub>máx</sub></b>	Absorbância máxima
<b>EDTA</b>	Ácido etilenodiamino tetra-acético
<b>TAA</b>	Ácido 3-tiofenoacético
<b>Ar</b>	Anel aromático
<b>θ</b>	Ângulo de contato
<b>A<sub>rel nor</sub></b>	Área relativa da emissão normalizada
<b>BV</b>	Banda de valência
<b>BrT</b>	3-Bromotiofeno
<b>BAW</b>	Osciladores de onda acústica volumétrica ( <i>Bulk acoustic wave</i> )
<b>c-PA</b>	<i>cis</i> -poliacetileno
<b>k</b>	Coefficiente de absorção
<b>R</b>	Coefficiente de regressão linear
<b>VOC(s)</b>	Composto(s) orgânico(s) volátil(eis)
<b>λ</b>	Comprimento de onda
<b>λ<sub>exc</sub></b>	Comprimento de onda de excitação
<b>λ<sub>máx abs</sub></b>	Comprimento de onda de máxima absorção
<b>λ<sub>máx em</sub></b>	Comprimento de onda de máxima emissão
<b>λ<sub>N<sub>2</sub></sub></b>	Comprimento de onda de máxima absorbância na presença de nitrogênio
<b>λ<sub>VOC</sub></b>	Comprimento de onda de máxima absorbância na presença do analito
<b>C<sub>Fe</sub></b>	Concentração total de ferro na amostra
<b>σ</b>	Condutividade
<b>ε</b>	Constante dielétrica
<b>dc</b>	Corrente contínua ( <i>Direct current</i> )
<b>I<sub>N<sub>2</sub></sub></b>	Corrente na presença de nitrogênio
<b>I<sub>VOC</sub></b>	Corrente na presença do analito
<b>HPSEC</b>	Cromatografia de Exclusão por Tamanho de Alta Eficiência

$\delta_{as}$	Deformação angular assimétrica
$\delta_s$	Deformação angular simétrica
$v_{as}$	Deformação axial assimétrica
$v_s$	Deformação axial simétrica
$\delta$	Deslocamento químico
<b>DCC</b>	Diciclohexilcarbodiimida
<b>DHU</b>	Diclohexiluréia
<b>DMAP</b>	4-Dimetilaminopiridina
$\gamma_s^d$	Energia livre de superfície (componente dispersivo)
$\gamma_s^p$	Energia livre de superfície (componente polar)
$\gamma_{sv}$ ( $\gamma_s$ )	Energia livre de superfície ou Tensão interfacial sólido-vapor
<b>Uv-vis</b>	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-visível
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
$^1\text{H RMN}$	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
<b>ELT</b>	Etanoltiofeno
$f_{RC_{\lambda_{\text{máx}}}}$	Fração de recuperação em termos de comprimento de onda de máxima absorbância
$f_{RC_{\text{abs}}}$	Fração de recuperação em termos de absorbância
<b>GP<sub>n</sub></b>	Grau de polimerização médio numérico
<b>HexOxT</b>	3-Hexiloxitiofeno
<b>HOMO</b>	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
<b>IDLH</b>	<i>Immediately Dangerous to Life or Health</i>
$k'$	Índice de polaridade
<b>LUMO</b>	<i>Lowest unccupied molecular orbital</i>
<b>MMUR</b>	Massa molar da unidade repetitiva
$M_n$	Massa molar média numérica
$M_w$	Massa molar média ponderal
$\mu$	Momento de dipolo
<b>MeOxT</b>	3-Metoxitiofeno
<b>QMC</b>	Microbalança de cristal de quartzo
<b>DR1</b>	4'-[N-etil-N-(2-hidroxietyl)]amino-4''-nitro-azobenzeno ou Disperse Red 1
<b>TAcDR1</b>	3-{2-[4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilamino]etyl}tiofenoacetato
<b>NMP</b>	N-Metilpirrolidona

<i>des</i>	Polímero desdopado
$\delta^H$	Parâmetro de solubilidade de Hansen (total)
$\delta_d$	Parâmetro de solubilidade de Hansen (componente dispersiva)
$\delta_h$	Parâmetro de solubilidade de Hansen (componente de ligações de hidrogênio)
$\delta_p$	Parâmetro de solubilidade de Hansen (componente polar)
<b>PA</b>	Poliacetileno
<b>PANI</b>	Polianilina
<b>PCI</b>	Polímeros condutores intrínsecos
<b>P</b>	Potência da radiação após passar pela amostra
<b>PTAA</b>	Poli(ácido 3-tiofenoacético)
<b>PDT</b>	Poli(3-dodeciltiofeno)
<b>PELT</b>	Poli(3-etanoltiofeno)
<b>PHexOxT</b>	Poli(3-hexiloxitiofeno)
<b>PHT</b>	Poli(3-hexiltiofeno)
<b>PTAcDR1</b>	Poli(3-{2-[4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilamino]etil}tiofenoacetato)
<b>P(3-RT)</b>	Poli(3-R-tiofeno)
<b>PLEDs</b>	Diododos emissores de luz ( <i>Polymeric light-emitting diodes</i> )
$P_o$	Potência inicial da radiação
<b>PPP</b>	Poli( <i>p</i> -fenileno)
<b>PPV</b>	Poli( <i>p</i> -fenileno vinileno)
<b>PPy</b>	Polipirrol
<b>PT</b>	Polítiofeno
<b>PTAcHex</b>	Poli(3-tiofenoacetato de hexila)
$RC_{\lambda_{m\acute{a}x}}$	Recuperação diferencial em termos de comprimento de onda de máxima absorbância
$RC_{abs}$	Recuperação fracional em termos de absorbância
$RS_{\lambda_{m\acute{a}x}}$	Resposta diferencial em termos de comprimento de onda de máxima absorbância
$RS_{abs}$	Resposta fracional em termos de absorbância
$RS_{corrente}$	Resposta fracional em termos de corrente
$S_{D.O.}$	Sensibilidade diferencial ótica
$S_{F.E.I}$	Sensibilidade fracional elétrica I
$S_{F.E.II}$	Sensibilidade fracional elétrica II
$S_{F.O.}$	Sensibilidade fracional ótica

<b>REDOX</b>	Reação de óxido-redução
<b>SAW</b>	Osciladores de onda acústica superficial ( <i>Surface Acoustic Wave</i> )
<b>T<sub>i</sub></b>	Temperatura inicial de decomposição
<b>T<sub>50%</sub></b>	Temperatura na qual a amostra perde 50% de sua massa
<b>t</b>	Tempo
<b>γ<sub>v</sub> (γ<sub>L</sub>)</b>	Tensão interfacial líquido-vapor
<b>γ<sub>sl</sub></b>	Tensão interfacial sólido-líquido
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b>NIOSH</b>	<i>The National Institute for Occupational Safety and Health</i>
<b>TAcHex</b>	3-Tiofenoacetato de hexila
<b>T</b>	Transmitância
<b><i>t</i>-PA</b>	<i>trans</i> -poliacetileno

## Sumário

---

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>33</b>
1.1	Sensores químicos .....	34
1.1.1	Sensores químicos de gases e compostos orgânicos voláteis .....	35
1.2	Polímeros conjugados: propriedades e aplicações .....	38
1.2.1	As propriedades condutoras em polímeros .....	41
1.3	Politiofenos e seus derivados .....	44
<b>2</b>	<b>Síntese e Caracterização dos Derivados do Politiofeno .....</b>	<b>46</b>
2.1	Introdução à síntese dos derivados do politiofeno .....	47
2.2	Metodologia para as sínteses, as purificações e as caracterizações dos monômeros tiofênicos e dos polímeros derivados do politiofeno .....	49
2.2.1	Síntese e purificação dos monômeros .....	50
2.2.1.1	Monômeros 3-tiofenoacetato de hexila (TAcHex) e 3-{2-[4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilamino]etil}tiofenoacetato (TAcDR1) .....	50
2.2.1.2	Monômero 3-Hexiloxitiofeno (HexOxT) .....	53
2.2.2	Síntese dos derivados do politiofeno .....	54
2.2.3	Caracterização dos monômeros tiofênicos e dos derivados do politiofeno .....	57
2.2.4	Purificação dos derivados do politiofeno: o processo de desdopagem .....	59
2.2.5	Determinação espectrofotométrica do teor de ferro contido nos derivados do politiofeno pelo método da orto-fenantrolina .....	61
2.3	Resultados e discussões .....	65
2.3.1	Síntese e caracterização dos monômeros .....	65
2.3.1.1	Monômeros 3-tiofenoacetato de hexila (TAcHex) e 3-{2-[4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilamino]etil}tiofenoacetato (TAcDR1) .....	65
2.3.1.2	Monômero 3-Hexiloxitiofeno (HexOxT) .....	71
2.4	Síntese e caracterização dos derivados do politiofeno .....	73
2.4.1	Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FTIR) .....	74
2.4.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( <sup>1</sup> H RMN) .....	78

2.4.3	Cromatografia de Exclusão por Tamanho de Alta Eficiência (HPSEC) ...	82
2.4.4	Termogravimetria (TG) .....	86
2.4.5	Caracterização dos polímeros desdopados por FTIR e HPSEC .....	89
2.4.6	Curva de calibração e determinação do teor de ferro total nas amostras poliméricas .....	90
2.5	Conclusões preliminares .....	92
<b>3</b>	<b>Preparo e caracterização dos filmes dos derivados do politiofeno .....</b>	<b>94</b>
3.1	Metodologia utilizada para a obtenção e a caracterização dos filmes poliméricos .....	94
3.1.1	Obtenção dos filmes poliméricos .....	94
3.1.2	Caracterização dos filmes poliméricos .....	98
3.2	Resultados e discussões .....	100
3.2.1	Curva de calibração de absorvância <i>versus</i> espessura do filme .....	100
3.2.2	Microscopia ótica de transmissão .....	102
3.2.3	Medidas de ângulo de contato e determinação da energia livre superficial dos filmes poliméricos .....	104
3.2.4	Espectroscopia de Ultravioleta-visível e de Fotoluminescência .....	106
3.2.5	Caracterização da condutividade elétrica dos derivados do politiofeno ....	109
3.3	Conclusões preliminares .....	111
<b>4</b>	<b>Sensores de compostos orgânicos voláteis .....</b>	<b>112</b>
4.1	Introdução aos mecanismos de detecção de analitos gasosos por filmes poliméricos .....	112
4.2	Metodologia empregada para a caracterização das propriedades sensoras dos filmes dos derivados do politiofeno .....	115
4.2.1	Analitos: compostos orgânicos voláteis e umidade .....	116
4.2.2	Sensores óticos .....	118
4.2.3	Sensores elétricos .....	123
4.3	Resultados e Discussões.....	124
4.3.1	Sensores óticos .....	124

4.3.1.1	Exposição em fluxo: absorbância <i>versus</i> comprimento de onda .....	124
4.3.1.2	Exposição estática aos VOCs e a umidade: absorbância <i>versus</i> tempo .....	130
4.3.2	Sensores elétricos .....	137
4.3.3	Sensores óticos <i>versus</i> sensores elétricos .....	143
4.4	Conclusões preliminares .....	146
<b>5</b>	<b>Conclusões Finais</b>	<b>148</b>
5.1	Propostas de trabalhos futuros.....	149
	<b>Referências .....</b>	<b>151</b>





# *Apresentação*

---

Esforços têm sido conduzidos para a obtenção de materiais que possam substituir os convencionalmente utilizados como camada ativa em sensores químicos de gases e compostos voláteis. Em especial, a utilização de materiais orgânicos, dentre eles os polímeros, tem-se mostrado bastante atrativa para este tipo de aplicação devido a vasta gama de propriedades exibidas por estes materiais. Este trabalho insere-se nesta linha de pesquisa, tendo sido explorada a obtenção de polímeros conjugados visando sua aplicação como camada ativa na detecção de compostos orgânicos voláteis. A classe de polímeros conjugados escolhida foi a dos politiofenos devido principalmente a sua facilidade de funcionalização. Foram obtidos e caracterizados sete derivados do politiofeno com diferentes afinidades químicas. Filmes finos desses polímeros foram testados para a detecção de compostos orgânicos voláteis. Dentre os inúmeros princípios de detecção possíveis, dois foram escolhidos para a construção de dispositivos sensores, visando a avaliação da capacidade de detecção desses politiofenos sem o intuito, ainda, de se construir um sensor passível de aplicação comercial. Os dois princípios utilizados foram o ótico (medidas de absorbância na região do Ultravioleta-visível) e o elétrico (medidas de corrente *dc*).

Este trabalho foi dividido em seis capítulos. No Capítulo 1 foi apresentada uma introdução sobre os conceitos envolvidos na área dos sensores, sobre suas aplicações e sobre as propriedades e aplicações dos polímeros conjugados, principalmente dos politiofenos. O Capítulo 2 trata do processo de obtenção dos materiais, sendo apresentada uma breve revisão sobre as metodologias de síntese dos politiofenos e uma descrição das metodologias empregadas para a síntese dos monômeros que não podiam ser obtidos comercialmente, das metodologias empregadas na obtenção dos derivados dos politiofenos, na caracterização de todos os compostos sintetizados, e a discussão dos resultados provenientes dessas caracterizações. No Capítulo 3 são apresentados os métodos de preparo e a caracterização de filmes desses politiofenos, os quais serão utilizados como dispositivos sensores no Capítulo 4. Este capítulo apresenta a avaliação da aplicabilidade desses polímeros nas detecções ótica e elétrica de compostos orgânicos voláteis. Toda metodologia empregada para o estudo desses sensores, os métodos de análise de suas respostas e discussão dos resultados estão apresentadas nesse capítulo. E, por fim, as considerações finais e as perspectivas de trabalhos futuros estão apresentadas no Capítulo 5.



# 1 Introdução

A importância tecnológica dos sensores advem de sua ampla variedade de aplicações, dentre as quais pode-se citar as atividades de análise e controle nos campos da agricultura, da engenharia civil, da medicina, de telecomunicações, de segurança, da meteorologia, do transporte e automobilística, e no monitoramento ambiental<sup>1</sup>. De maneira geral, tais dispositivos tem sido definidos como instrumentos capazes de responder a um sinal ou um estímulo (alteração de quantidade, propriedade ou condição)<sup>2,3</sup>.

Diversos tipos de sensores tem sido desenvolvidos ao longo dos últimos 50 anos devido ao grande avanço tecnológico e industrial observado nesses anos. Os sensores químicos têm se destacado dentre esses diversos tipos de sensores, o que é consequência da sua relativa facilidade de obtenção, da sua eficiência na detecção de analitos, e da ampla quantidade de materiais que podem ser utilizados na sua fabricação.

Esses sensores químicos foram diferenciados dos demais por Fraden et al., sendo definidos como dispositivos sensíveis a estímulos produzidos por compostos ou reações químicas<sup>3,4</sup>. A função desses dispositivos é a identificação e a quantificação de espécies químicas em fase líquida ou gasosa. Contudo, muitos dos sensores químicos desenvolvidos até agora apresentam limitações, como por exemplo, baixas sensibilidades e seletividades.

Tecnologias eletrônicas e diferentes materiais têm sido estudados e desenvolvidos com o propósito de superar essas limitações, como será discutido de maneira geral na seção 1.1. No entanto, tais estudos são dependentes da fase (líquida ou gasosa) em que se encontra o analito e, por isso, a seção 1.1.1 deste trabalho apresenta uma breve introdução sobre os materiais e os métodos que vem sendo utilizados para a obtenção de sensores químicos de gases e compostos voláteis, os quais serão objetos de estudo deste trabalho.

Dentre os materiais estudados para essa aplicação, os polímeros conjugados vêm apresentando bons resultados. Assim, as propriedades gerais desses polímeros serão mais bem discutidas na seção 1.2.

## 1.1 Sensores químicos

Todo sensor químico é constituído por uma camada quimicamente seletiva, isto é, um material cuja função é interagir química ou fisicamente com o analito e gerar um sinal que possa ser usado para sua qualificação e/ ou quantificação<sup>1, 5-7</sup>.

As respostas produzidas pelos sensores químicos na presença de um analito tem origem em sua camada quimicamente seletiva. Tais respostas têm sido caracterizadas em termos de estabilidade, repetibilidade, linearidade, histerese e pelo tempo necessário para sua saturação<sup>1, 3</sup>. Contudo, a seletividade e a sensibilidade são os principais parâmetros que influenciam na aplicabilidade de determinado sensor químico na detecção de um analito.

A seletividade é definida como a habilidade de um sensor em responder a apenas um analito quando a amostra é constituída por mais de um tipo de composto, enquanto que a sensibilidade descreve a concentração mínima ou a variação de concentração que pode ser determinada com êxito e de maneira reprodutiva pelo dispositivo<sup>3</sup>.

A constante busca por sensores químicos sensíveis e seletivos, e o avanço tecnológico e industrial levou ao desenvolvimento de diversos dispositivos, inclusive matrizes de sensores, sendo que alguns destes já se encontram disponíveis comercialmente<sup>1, 6</sup>. De acordo com a fase em que está presente o analito, esses dispositivos são chamados de línguas ou narizes eletrônicos. A língua eletrônica é uma matriz constituída de vários sensores químicos, sendo utilizada na detecção de analitos em fase líquida. Dentre suas possíveis aplicações estão a detecção de álcoois, aminas, surfactantes, herbicidas, estimulantes, compostos aromáticos, hidrazina, entre outros<sup>1</sup>. Contudo, seu uso comercial mais característico é a determinação da qualidade e a diferenciação de diferentes bebidas, tais como café, vinhos e cervejas<sup>8</sup>.

Uma matriz de sensores químicos também é a constituição básica dos narizes eletrônicos. No entanto, esses dispositivos são aplicados na detecção de espécies em fase gasosa, principalmente, na diferenciação e no controle da qualidade de diferentes tipos de alimentos, bebidas e perfumes<sup>9</sup>. Além disso, tais dispositivos apresentam grande potencial de utilização no controle da poluição atmosférica.

A falta de equipamentos portáteis que permitam uma avaliação rápida, confiável e de baixo custo é fator determinante para o baixo controle da poluição atmosférica. Isso ocorre porque a determinação dos níveis de poluentes geralmente é feita com auxílio de técnicas que apresentam elevado custo e que não permitem o monitoramento *in situ*, como por exemplo, cromatografia e espectroscopia de absorção atômica<sup>5, 10</sup>.

Os narizes eletrônicos constituem uma alternativa para realizar essa análise *in situ*, contudo, tais dispositivos ainda apresentam limitações que restringem seu amplo uso comercial. A busca pela melhora das propriedades desses narizes eletrônicos têm sido concentrada no estudo e/ ou no desenvolvimento de novos materiais e tecnologias eletrônicas<sup>4</sup>, como será discutido na seção 1.1.1.

### 1.1.1 Sensores químicos de gases e compostos orgânicos voláteis

Persaud et al. foram os primeiros a reportarem o uso de um nariz eletrônico na diferenciação de vários odores<sup>11</sup>. Após esse relato inúmeros artigos foram publicados sob a temática do desenvolvimento e da melhora desses dispositivos<sup>12</sup>.

O “coração” desses narizes eletrônicos é o conjunto de sensores químicos que o constitui ou, mais especificamente, suas camadas quimicamente seletivas, cujos materiais convencionalmente utilizados são eletrólitos sólidos, isolantes, metais e óxidos metálicos<sup>1</sup>.

Os óxidos metálicos são os materiais mais estudados como sensores de gases e mais empregados na obtenção de dispositivos comerciais. Apesar desses materiais apresentarem algumas características vantajosas, como a possibilidade de miniaturização e a possibilidade de sua utilização para medidas *in-situ*, fatores negativos como a falta de sensibilidade, os longos tempos de resposta e de recuperação, a necessidade de altas temperaturas para operação e a suscetibilidade a vapores de água têm dificultado sua utilização em larga escala<sup>13, 14</sup>.

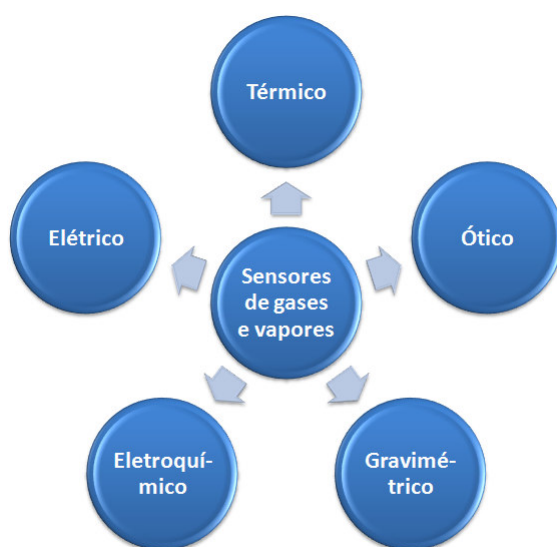
Uma alternativa estudada para a melhoria das propriedades dos sensores feitos a partir de óxidos metálicos foi a introdução de dopantes (ouro, platina, nióbio, crômio, ósmio, ferro) nos mesmos<sup>5, 15</sup>. Entretanto, a descoberta da possibilidade de condução no poliacetileno (vide seção 1.2), que é um polímero conjugado, originou uma nova classe de materiais para serem utilizados nesses dispositivos.

Não demorou muito para que novos polímeros conjugados fossem descobertos e explorados como camadas quimicamente seletivas em sensores de gases. De fato, os polímeros conjugados se tornaram os materiais mais estudados nesses dispositivos depois dos óxidos metálicos<sup>14</sup>.

Atualmente, esses polímeros representam a classe de materiais mais promissora para a obtenção sensores de gases e/ ou compostos voláteis de maior apelo comercial,

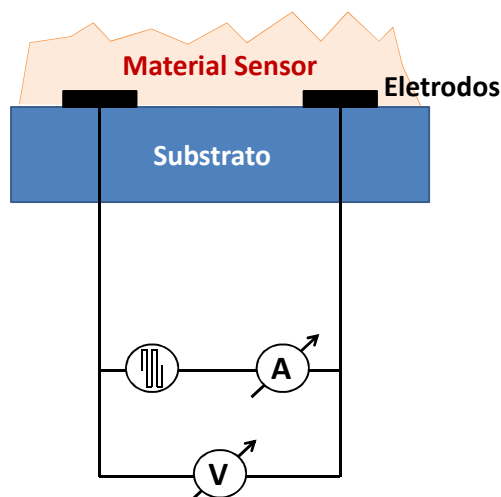
principalmente devido a possibilidade de operação dos seus sensores a temperatura ambiente e de obtenção de uma grande diversidade de materiais pela simples modificação de suas cadeias laterais<sup>14, 16</sup>. No entanto, limitações apresentadas por esses sensores, como as baixas seletividade e sensibilidade e, a sensibilidade à umidade ainda precisam ser resolvidos<sup>1</sup>.

Os princípios de detecção mais utilizados em sensores de gases estão apresentados na Figura 1<sup>5, 6</sup>. Os sensores que utilizavam o princípio elétrico para a detecção, principalmente os quimioresistores, eram os mais estudados quando as camadas quimicamente seletivas eram essencialmente baseadas em óxidos metálicos<sup>13, 14</sup>.



**Figura 1** - Princípios utilizados na detecção de gases<sup>5, 6</sup>.

A popularidade dos quimioresistores é devida a sua simplicidade de fabricação e operação e ao seu baixo custo<sup>5, 6, 17, 18</sup>. O arranjo experimental de um quimioresistor é semelhante ao representado na Figura 2, nos quais os materiais sensores são depositados sobre um substrato isolante e em contato com dois eletrodos<sup>19</sup>. Assim, o princípio de detecção dos quimioresistores é a alteração da condutividade do material quando este entra em contato com o analito.



**Figura 2** – Ilustração do arranjo de um quimioresistor<sup>18</sup>.

A alteração da energia de um sistema (perda ou ganho de calor) é o princípio de detecção utilizado em sensores térmicos. Estes são basicamente constituídos por um medidor de temperatura recoberto por um material quimicamente seletivo e, encontram maior aplicação na determinação de gases e vapores que reagem quimicamente com este material, pois a detecção é feita pelo acompanhamento da troca de calor envolvida nesta reação<sup>3, 6</sup>.

Os sensores gravimétricos também podem ser chamados de sensores mássicos ou de microbalança. Existem dois tipos de sensores químicos mássicos de gases, que são os osciladores de onda acústica volumétrica (BAW – Bulk Acoustic Wave), também chamado de microbalança de cristal de quartzo (QMC), e os osciladores de onda acústica superficial (SAW – Surface Acoustic Wave). Tais sensores são aplicados principalmente na detecção de analitos que adsorvem fisicamente à camada quimicamente seletiva, resultando em uma pequena alteração da sua massa. Assim sendo, a adsorção do analito provoca uma alteração da frequência de oscilação do cristal piezoelétrico no BAW ou uma alteração das propriedades elásticas do filmes no caso do SAW, promovendo sua detecção<sup>3, 6, 14</sup>.

Contudo, os sensores eletroquímicos predominam entre os demais tipos em termos de versatilidade. Isso porque eles podem ser divididos em três tipos de acordo com o modo de operação, sendo eles: potenciométrico (medida de voltagem), amperométrico (medida de corrente) e condutométrico (medida de condutividade ou resistividade)<sup>3</sup>. Em ambos, um eletrodo de trabalho é recoberto com o material seletivo, que reage quimicamente com o analito ou, então, é responsável pela modulação do transporte de carga na presença do mesmo, sendo assim detectado<sup>5, 6</sup>.

Os sensores óticos foram os menos estudados até agora<sup>5, 14</sup>. Entretanto, existe uma tendência crescente de desenvolvimento de tais dispositivos devido a possibilidade do uso do



conhecimento adquirido ao longo dos anos em termos de espectroscopia ótica para a obtenção de sensores óticos remotos<sup>6</sup>.

A detecção por esta classe de sensores está baseada na alteração da interação da radiação eletromagnética com a camada quimicamente seletiva que ocorre quando o analito está presente<sup>3</sup>. Deste modo, diferentes tipos de sensores óticos podem ser obtidos, englobando uma variedade de técnicas (absorbância, reflexão, fluorescência, índice de refração e colorimetria) e *designs*<sup>3, 5, 6</sup>. A Figura 3 apresenta um exemplo de configuração de um sensor ótico de absorbância. Outras configurações também podem ser desenvolvidas de acordo com a aplicação pretendida para o sensor, contudo, os sensores óticos de fluorescência são os mais estudados<sup>5</sup>.

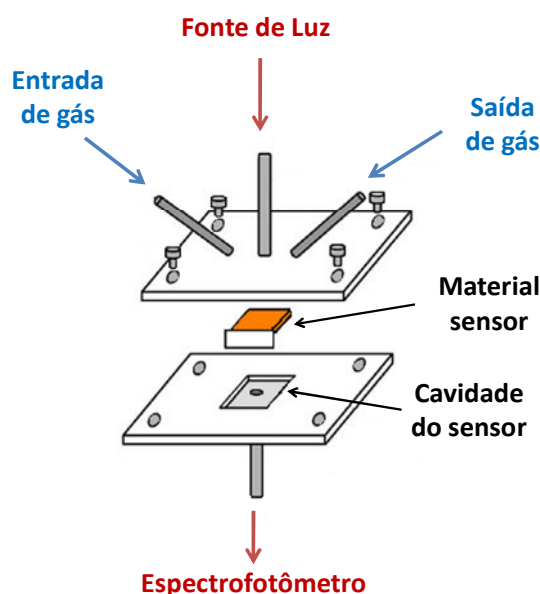


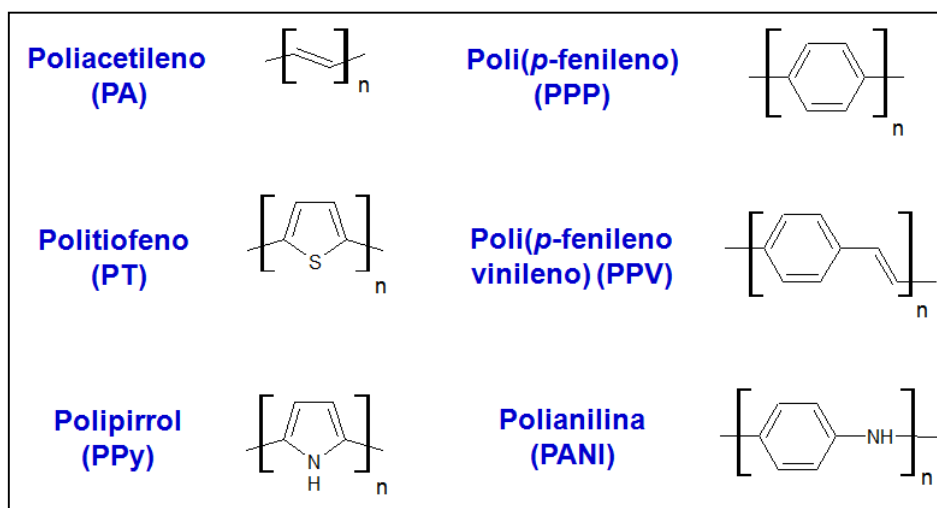
Figura 3 - Exemplo de configuração de um sensor ótico de absorbância<sup>7</sup>.

## 1.2 Polímeros conjugados: propriedades e aplicações

Até por volta de 1950 a grande maioria das aplicações dos polímeros baseavam-se em sua característica de isolantes elétricos. Isso começou a mudar quando surgiu a idéia de unir as propriedades características dos polímeros às propriedades elétricas dos metais pela incorporação de cargas condutoras nos primeiros, como por exemplo, negro de fumo, fibras metálicas ou fibras de carbono. A incorporação destas cargas deu origem aos chamados “polímeros condutores extrínsecos”<sup>20</sup>.

Em 1967 ocorreu um avanço no estudo dos materiais poliméricos quando, na tentativa de sintetizar o poliacetileno, um estudante do Prof. Shirakawa obteve um filme prateado parecido com uma folha de alumínio. A revisão da metodologia empregada nessa síntese demonstrou que o estudante havia usado uma quantidade 1000 vezes maior de catalisador do que a necessária. Tal fato chamou a atenção do Prof. MacDiarmid e do Prof. Heeger, que em colaboração com o Prof. Shirakawa, descobriram em 1976 que a condutividade do poliacetileno era sensivelmente aumentada pela “dopagem” com iodo<sup>21-24</sup>.

Embora o poliacetileno tenha sido o primeiro polímero condutor a ser sintetizado e estudado, a necessidade de superar suas limitações tais como instabilidades térmica e ambiental, levou ao desenvolvimento no final da década de 80 de novos polímeros condutores, como por exemplo, a polianilina, o polipirrol e o politiofeno, dando origem a uma nova classe de polímeros chamada de “polímeros condutores intrínsecos” (PCI) ou “metais sintéticos”. A Figura 4 apresenta alguns exemplos de polímeros intrinsecamente condutores, cujas cadeias principais apresentam extensas regiões de alternância de ligações duplas e simples (ligações conjugadas) e, por isso, são também chamados de “polímeros conjugados”<sup>20</sup>.



**Figura 4** - Exemplos de polímeros conjugados.

Os polímeros conjugados são isolantes ou semicondutores em sua forma neutra, mas podem apresentar condutividade semelhante a de metais após serem submetidos a um processo de dopagem<sup>23, 25</sup>. Este processo envolve a introdução de portadores de carga na cadeia polimérica, que são os responsáveis por suas condutividades elétricas, conforme será discutido na seção 1.2.1.

O processo de dopagem pode ser feito de duas maneiras. A dopagem do tipo REDOX pode ser aplicada em todas as classes de polímeros conjugados e é caracterizada pela alteração do número de elétrons associados a cadeia polimérica. Neste processo, elétrons podem ser adicionados (redução, dopagem tipo-n) ou removidos (oxidação, dopagem do tipo-p) da cadeia polimérica por meios químicos ou eletroquímicos<sup>22, 23</sup>.

O segundo tipo de dopagem é chamado de dopagem não-REDOX ou ácido-base. Este tipo de dopagem é promovido por ácidos protônicos e se diferencia da dopagem do tipo REDOX devido a ausência de alterações no número de elétrons associados a cadeia polimérica<sup>23</sup>.

Ambos os tipos de dopagem são reversíveis e envolvem a introdução de contra-íons para a manutenção da neutralidade das cargas do sistema<sup>22, 26</sup>. Assim sendo, ao final do processo de dopagem têm-se um sal de polímero conjugado com propriedades estruturais, óticas, elétricas e magnéticas diferentes das apresentadas pelo polímero não dopado.

As propriedades dos polímeros conjugados dopados e não dopados são diferentes das propriedades de polímeros com cadeia saturadas, o que advem principalmente da deslocalização eletrônica promovida pela cadeia conjugada. Essas propriedades são responsáveis por inúmeras aplicações tecnológicas desses polímeros. Assim, por exemplo, polímeros conjugados não dopados, principalmente da classe dos poli(*p*-fenileno vinileno)s, tem sido utilizados na obtenção de diodos poliméricos emissores de luz (*polymeric light-emitting diodes, PLEDs*), que são dispositivos eletrônicos baseados no fenômeno da eletroluminescência (geração de luz resultante da excitação elétrica)<sup>27</sup>. Outra aplicação tecnológica importante dos polímeros conjugados não dopados é a obtenção de células fotovoltaicas. Estas células são responsáveis pela conversão de energia solar em energia elétrica e os principais polímeros estudados para essa aplicação são os derivados do poli(*p*-fenileno vinileno) e os derivados do politiofeno<sup>26</sup>.

As aplicações envolvendo os polímeros conjugados dopados podem ser divididas em duas categorias distintas. A primeira delas envolve as propriedades físicas específicas que são consequência do processo de dopagem, ou seja, aplicações dos polímeros conjugados como condutores orgânicos na obtenção de camadas condutoras, fibras, proteção anti-estática e eletrodos transparentes. Enquanto que a segunda categoria é constituída por aplicações que fazem uso das mudanças nas propriedades físicas e/ou químicas promovidas pelo processo de dopagem dos polímeros conjugados, dentre as quais destaca-se a obtenção de sensores<sup>26</sup>. No entanto, também é possível encontrar na literatura estudos visando a obtenção de sensores a partir de polímeros conjugados não dopados<sup>28</sup>.

O polipirrol foi o primeiro e o mais estudado dentre os polímeros conjugados para a aplicação em sensores de gases<sup>5, 29, 30</sup>, mas também existem estudos utilizando a polianilina<sup>31</sup> e os derivados do politiofeno<sup>28, 32, 33</sup>. Esses polímeros têm sido utilizados na detecção de vapores de ácidos e de bases (HCl e NH<sub>4</sub>OH), de gases tóxicos (CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, e outros) e compostos orgânicos voláteis (benzeno, tolueno, xileno, metanol, clorofórmio, entre outros)<sup>29, 34, 35</sup>. O princípio elétrico de detecção destaca-se nesses sensores, sendo que o princípio óptico de detecção tem sido o menos explorado<sup>36, 37</sup>.

A classe de polímeros conjugados constituída pelo politiofeno e seus derivados (seção 1.3) foi tardiamente utilizada nesses estudos de sensores de gases, pois os trabalhos abordando esse assunto são encontrados apenas a partir de 2005, enquanto que, por exemplo, o PPy vem sendo explorado para essa aplicação desde 1983<sup>30</sup>.

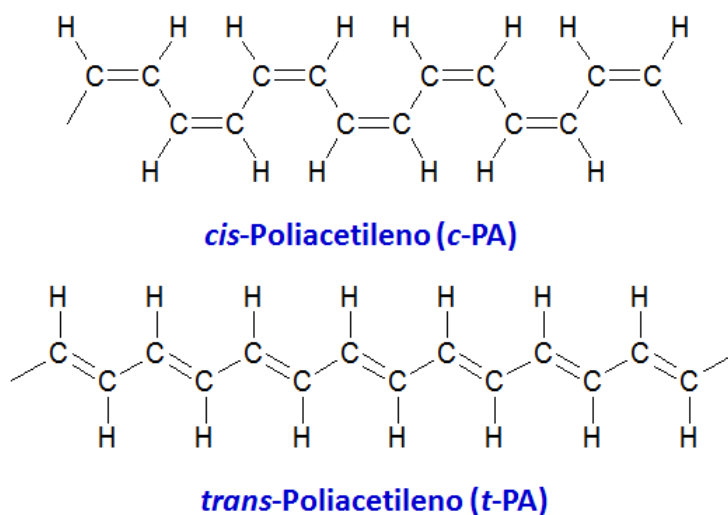
Essa classe é conhecida por apresentar vantagens sobre as demais, dentre as quais pode-se citar a elevada estabilidade térmica e ambiental, e a facilidade de polimerização e de modificação da sua cadeia lateral, sendo esta última de grande importância para a obtenção sensores de gases seletivos.

### 1.2.1 As propriedades condutoras em polímeros

A compreensão do processo condutivo em materiais poliméricos conjugados tem extrema importância para o entendimento dos fatores que influenciam suas propriedades eletrônicas, bem como suas aplicações. Os semicondutores orgânicos apresentam diferenças em relação aos inorgânicos, pois os primeiros são considerados sistemas de condução unidimensional enquanto que os inorgânicos são tridimensionais.

Os primeiros modelos para a condução elétrica nesses materiais foram desenvolvidos para o poliacetileno, pois este apresenta uma estrutura química mais simples que a dos outros polímeros conjugados. A cadeia polimérica do poliacetileno apresenta uma alternância de ligações simples (C-C) e duplas (C=C). As ligações  $\sigma$  unem os átomos de carbono na cadeia principal, enquanto as ligações  $\pi$  dão origem a orbitais moleculares ocupados ( $\pi$ ) e vazios ( $\pi^*$ ), que são análogos às bandas de valência (BV) e condução (BC) encontradas nos semicondutores inorgânicos e são demonimados de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), respectivamente<sup>27</sup>.

O poliacetileno apresenta dois isômeros ou estereoisômeros, conforme ilustrado na Figura 5, sendo que o *trans*-poliacetileno (*t*-PA) é o mais estável termodinamicamente e, é o que apresenta maior variação da condutividade após o processo de dopagem<sup>20</sup>.

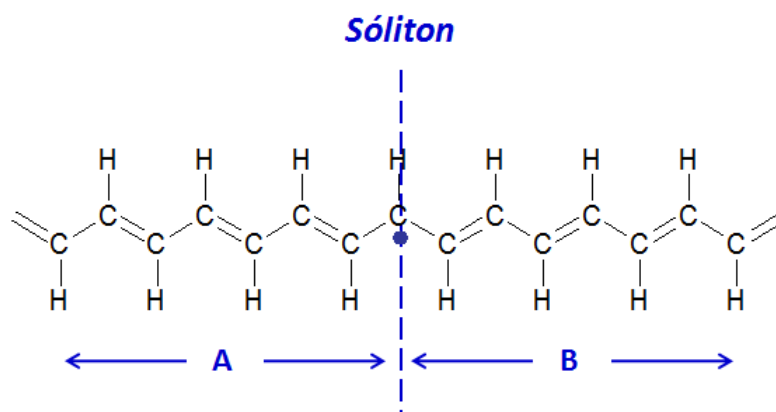


**Figura 5** - Representação esquemática dos isômeros do poliacetileno.

As ligações simples e duplas do *t*-PA apresentam uma diferença de comprimento da ordem de 0,1Å, conforme foi determinado por cálculos teóricos. Essa diferença de comprimentos (dimerização) resulta numa diferença energética conhecida como instabilidade de Peierls, que no caso de um diagrama de energia pode ser mais bem entendida como a formação de um *gap* energético (região de energia não acessível aos elétrons).

A formação do *gap* explica o caráter semicondutivo, mas não explica o comportamento das cargas ou portadores dentro do polímero. Tal comportamento pode ser explicado em termos dos defeitos estruturais que podem existir nas cadeias poliméricas. Assim, a cadeia polimérica do *t*-PA no seu estado fundamental pode apresentar duas seqüências de ligações C-C e C=C com mesma energia, que podem estar presentes numa mesma cadeia polimérica pela introdução de um defeito estrutural (Figura 6)<sup>27</sup>.

Esse defeito chamado de “*sóliton*” é deslocalizado ao longo da cadeia polimérica, pois uma simples reorganização dos elétrons  $\pi$  dos átomos de carbono localizados próximos ao defeito permitiria seu deslocamento para uma configuração equivalente a original<sup>38, 39</sup>. A formação desse defeito resulta no aparecimento de um novo estado eletrônico localizado no meio do *gap*.



**Figura 6** - Defeito sóliton no *trans*-poliacetileno<sup>27</sup>.

O sóliton é um defeito eletricamente neutro e possui spin eletrônico  $1/2$  ( $s^0$ ), mas pode existir em dois outros estados caso espécies doadoras ou receptoras sejam adicionadas à cadeia do *t*-PA, o que pode ser feito pelo processo de dopagem. Em ambos os casos, o sóliton não apresenta spin eletrônico tornando-se um portador de carga positiva ( $s^+$ ), quando um elétron é removido, ou negativo ( $s^-$ ) quando um elétron é adicionado. O sistema contendo o sóliton carregado passa a apresentar portadores de carga livres e, portanto, o mecanismo da condutividade passa a depender da natureza intrínseca do material<sup>38, 39</sup>.

A mobilidade do sóliton no *t*-PA é resultado da alta simetria do sistema, em que o defeito estrutural une porções idênticas ou de mesma energia do polímero. Assim, segundo esse modelo, o aparecimento da condutividade nos polímeros orgânicos estaria associado à existência de sólitons livres<sup>38</sup>. Isso reduziria drasticamente o número de possíveis polímeros condutores, pois nos outros polímeros conjugados e no *cis*-PA o defeito estrutural separaria duas regiões com diferentes energias.

No entanto, observações experimentais indicaram a presença de condutividade elétrica em outros materiais diferentes do *t*-PA, demonstrando que o modelo de sólitons está muito próximo da verdade para este caso específico, mas não é uma explicação única e genérica para todos os tipos de polímeros condutores.

Como a formação de um simples sóliton não é energeticamente favorável nesses polímeros, a minimização da energia ocorre com a formação de sítios pareados, ou seja, o defeito nesses materiais sempre ocorre juntamente com a presença de um anti-defeito (ou anti-sóliton), sendo essa estrutura hipotética chamada de “*pólarons*”, e cuja criação está ligada diretamente a formação de estados ligantes e anti-ligantes dentro do *gap* desses polímeros. O spin eletrônico do pólaron é  $1/2$  e ele pode ser negativo ou positivo. Se dois pares sóliton/ anti-sóliton se encontrarem eles podem formar um novo defeito, chamado “*bipólaron*”. Caso o

estado no interior do *gap* seja ocupado por 4 elétrons, dá-se o nome de bipólaron negativo e analogamente, se não estiver ocupado, dá-se o nome de bipólaron positivo<sup>40</sup>.

Então a condutividade elétrica em polímeros conjugados é consequência da existência desses portadores de carga e da habilidade dos mesmos de se moverem ao longo da via  $\pi$  conjugada. No entanto, os sistemas poliméricos são altamente desordenados e, por isso, a condutividade no *bulk* não deve ser analisada apenas como uma consequência da transferência de cargas ao longo de um único segmento conjugado, mas também é devido ao *hopping* eletrônico entre diferentes segmentos conjugados de uma mesma cadeia e entre diferentes cadeias. Além disso, a condutividade no *bulk* também é influenciada pela transferência de cargas entre os contornos de grãos, o que está relacionado com a morfologia do filme polimérico<sup>22</sup>.

### 1.3 Politiofenos e seus derivados

A estrutura conjugada das cadeias do politiofeno e de seus derivados confere aos mesmos as propriedades de condução, luminescência e cromismo. A propriedade de condução foi anteriormente discutida, enquanto que sua propriedade de luminescência pode ser dividida em dois tipos, que são a fotoluminescência (emissão de luz gerada pela excitação por radiação) e a eletroluminescência (emissão de luz produzida a partir da condução de energia elétrica através do material não dopado), sendo esta última responsável pela aplicação desses materiais em dispositivos poliméricos emissores de luz (*PLEDs*)<sup>27</sup>.

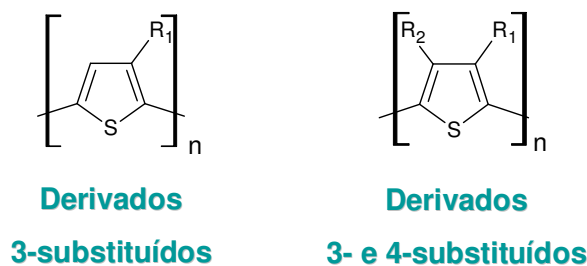
Além disso, os politiofenos são conhecidos por apresentarem propriedades crômicas em seu estado não dopado, sendo estas mais pronunciadas nestes materiais do que em outras classes de polímeros conjugados. Em termos de definição, as propriedades crômicas correspondem a alterações que podem ser reversíveis no espectro de absorção, na região do Ultravioleta-Visível, de substâncias orgânicas e inorgânicas produzidas por algum estímulo físico ou químico<sup>41</sup>. Dentre os estímulos pode-se citar a temperatura (termocromismo), a pressão (piezocromismo), a qualidade do solvente (solvatocromismo), presença de íons (ionocromismo), entre outros<sup>41</sup>.

Nos derivados do politiofeno, estímulos desse tipo podem dar origem a mudanças conformacionais de suas cadeias laterais, que podem resultar no aumento ou na diminuição da

extensão da conjugação da cadeia polimérica principal, afetando assim seus espectros de absorção no UV-vis<sup>42</sup>.

Essas propriedades de condução, de absorção no UV-vis e de fotoluminescência desses polímeros tem sido utilizadas como princípios de detecção em diferentes tipos de sensores, tais como sensores de gases. Como discutido anteriormente, os politiofenos tem demonstrado particularidades em relação aos demais polímeros conjugados para a obtenção desses sensores. A principal característica que os torna mais atrativos é a facilidade de obtenção de diferentes derivados com diferentes afinidades químicas, o que pode ser utilizado como ferramenta para a melhora da seletividade de tais dispositivos.

Esses derivados do politiofeno são obtidos pela substituição dos hidrogênios nas posições 3- e/ ou 4- do anel tiofênico por cadeias laterais de interesse, como pode ser observado na Figura 7. Essas substituições resultam na obtenção de materiais com propriedades químicas, óticas e elétricas diferenciadas, que são consequência da união das propriedades da cadeia conjugada com as dos substituintes<sup>43-46</sup>.



**Figura 7** - Tipos de derivados do politiofeno.

É possível encontrar na literatura inúmeros derivados do politiofeno. Os poli(3-alkiltiofeno)s são os derivados mais explorados, principalmente quanto as suas propriedades crômicas<sup>47</sup>, mas também podem ser encontrados os poli(3-ariltiofeno)s, como por exemplo o poli(3-feniltiofeno)<sup>45</sup>, os poli(3-alcoxítiofeno)s<sup>48</sup>, os poli(3-alkilhidroxítiofeno)s<sup>49</sup> e os poli(3-alkilestertiofeno)s<sup>50</sup>. E, mais recentemente, uma nova classe de derivados do politiofeno começou a ser explorada, que são os chamados politiofenos azosubstituídos<sup>41</sup>.

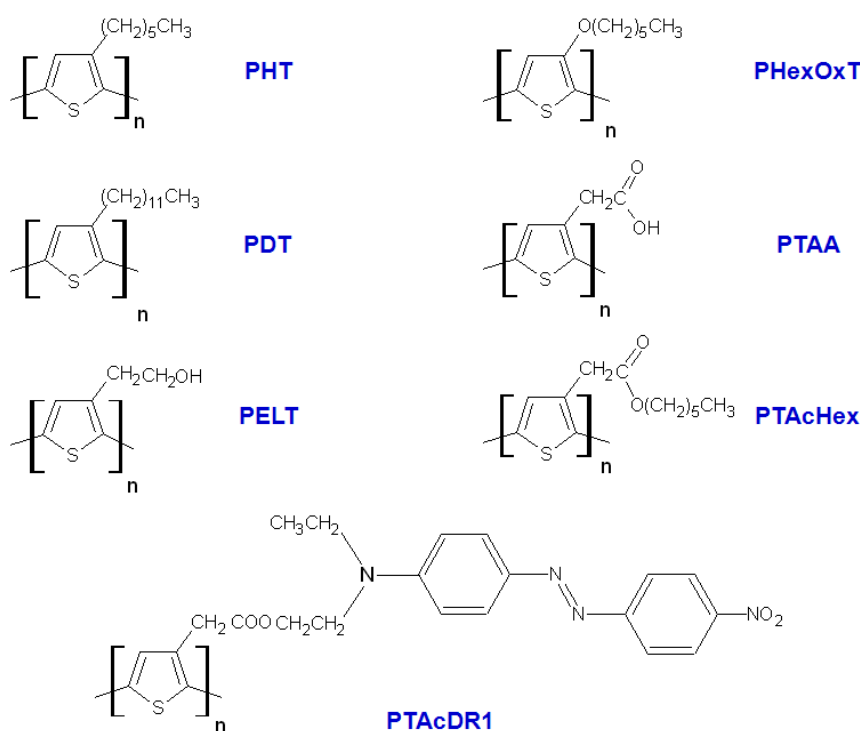
A somatória de todas essas características dos politiofenos fez que os mesmos fossem escolhidos como objeto de estudo desse trabalho. Diferentes derivados do politiofeno com diferentes funções químicas foram sintetizados (Capítulo 2) e utilizados no preparo de filmes poliméricos. Tais filmes foram caracterizados (Capítulo 3) e utilizados para a avaliação de suas propriedades sensoras de compostos orgânicos voláteis (Capítulo 4).



## 2 Síntese e Caracterização dos Derivados do Politiofeno

Este capítulo trata da preparação dos materiais que serão utilizados, incluindo uma breve introdução sobre os processos de síntese dos politiofenos, a descrição detalhada dos procedimentos adotados e dos resultados provenientes das caracterizações desses materiais. As rotas de síntese química dos monômeros, quando não disponíveis comercialmente, e dos derivados do politiofeno serão apresentadas, além dos métodos de purificação e caracterização desses monômeros e polímeros.

Sete derivados do politiofeno com diferentes funções químicas foram selecionados para serem estudados como camadas quimicamente seletivas em dispositivos sensores de gases, sendo eles: o poli(3-hexiltiofeno) (PHT), o poli(3-dodeciltiofeno) (PDT), o poli(ácido 3-tiofenoacético) (PTAA), o poli(3-etanoltiofeno) (PELT), o poli(3-tiofenoacetato de hexila) (PTAcHex), o poli(3-{2-[4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilamino]etil}tiofenoacetato) (PTAcDR1) e o poli(3-hexiloxitiofeno) (PHexOxT). A Figura 8 apresenta as estruturas químicas desses polímeros.



**Figura 8** – Estruturas químicas dos polímeros que foram estudados.

## 2.1 Introdução à síntese dos derivados do politiofeno

A obtenção de materiais poliméricos a partir de derivados do tiofeno vem sendo realizada desde 1950<sup>51</sup>. Ao longo desses anos tais derivados têm sido essencialmente obtidos a partir de dois métodos de polimerização, isto é, polimerização eletroquímica e química. No método eletroquímico, o polímero é sintetizado pela aplicação de um potencial em uma solução contendo o monômero tiofênico, enquanto que a síntese química é realizada a partir do uso de agentes oxidantes ou de catalisadores especiais.

Ambos os métodos de síntese tem suas vantagens e suas desvantagens. A polimerização eletroquímica resulta na obtenção de um filme de politiofeno sobre o ânodo. Esses polímeros não precisam ser isolados ou purificados, mas geralmente consistem em oligômeros com grau variável de irregularidades estruturais, com baixos rendimentos e solubilidade. E, ainda, a qualidade de um filme de politiofeno eletroquimicamente preparado depende de fatores, como por exemplo, o material do qual o eletrodo é feito, a densidade de corrente, a temperatura, o solvente, os eletrólitos, a presença de água e de concentração dos monômeros<sup>52</sup>.

O aperfeiçoamento desse tipo de polimerização e a necessidade de obtenção de derivados solúveis foram a base para o desenvolvimento dos métodos químicos de polimerização<sup>45</sup>. Esses métodos apresentam algumas vantagens sobre a polimerização eletroquímica, como a possibilidade de utilização de uma maior variedade de monômeros e a habilidade de se sintetizar derivados do politiofeno perfeitamente regioregulares.

Vários métodos químicos são conhecidos para a polimerização dos derivados do politiofeno<sup>45, 53-56</sup>, dentre eles o de maior importância foi sugerido por Sugimoto et al. em 1986, consistindo na polimerização oxidativa de tiofenos 3-substituídos. Neste método, o monômero e um haleto metálico tal como o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) são misturados em clorofórmio na temperatura ambiente, na proporção de 1:4 em mol, respectivamente<sup>57</sup>.

Os polímeros obtidos por este método caracterizam-se pela solubilidade em solventes orgânicos comuns e massas molares médias mais elevadas do que as obtidas na polimerização eletroquímica<sup>57</sup>. Entretanto, também é observada uma conversão incompleta do monômero, o que resulta na obtenção de baixos rendimentos reacionais<sup>58, 59</sup>.

Muitos estudos têm sido realizados para melhorar o rendimento e a qualidade dos produtos das reações da polimerização oxidativa. O tipo de agente oxidante, a velocidade e o método de adição do mesmo são algumas das variáveis analisadas. Dentre os possíveis

agentes oxidantes encontram-se o cloreto férrico anidro, cloreto férrico hidratado, perclorato de cobre e o perclorato de ferro<sup>60</sup>. Também foi observado que a diminuição da velocidade de adição do cloreto férrico resulta na formação de uma maior fração de polímeros regioregulares. Além disso, a forma de dispersão do haleto metálico, que determina a área de contato entre o mesmo e a mistura reacional, parece influenciar a taxa de conversão monomérica, uma vez que maximiza a área superficial do catalisador.

A forma de dispersão do agente oxidante está diretamente relacionada com o tipo de solvente usado nessa reação, o que levou ao estudo do uso de diferentes solventes ou misturas de solventes e métodos de adição dos mesmos<sup>50, 58-62</sup>. Adicionalmente, o tipo de solvente usado na reação também exerce influência sobre seus rendimentos, pois altera a estabilidade das espécies radicalares na solução reacional<sup>63</sup>.

Outros fatores também podem ser levados em consideração em uma reação de polimerização oxidativa, tais como: a presença/ ausência de umidade, a razão catalisador/ monômero, a temperatura, o tempo reacional e o tipo de substituinte lateral do monômero tiofênico. Este último parece exercer uma grande influência pois pode produzir efeitos eletrônicos e estéricos sobre o anel tiofênico, de modo a alterar sua reatividade<sup>45, 46</sup>. O efeito eletrônico pode ser explicado pela característica doadora ou receptora de elétrons do substituinte, que provoca uma ativação ou desativação do anel tiofênico frente à reação de polimerização oxidativa ou os grupos REDOX presentes na cadeia lateral podem competir com os anéis tiofênicos no processo de polimerização. O efeito estérico é caracterizado pelo desfavorecimento energético da ligação entre os anéis devido à presença de grupos laterais volumosos<sup>64</sup>.

Os melhores resultados apresentados até agora, quanto aos rendimentos reacionais, consistem na polimerização oxidativa utilizando a precipitação *in situ* de FeCl<sub>3</sub> a partir de uma mistura de solvente/ não-solvente (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/ CCl<sub>4</sub>). Neste caso, além do aumento da conversão monomérica, também foi verificado uma maior solubilidade do produto final do que os obtidos para a polimerização usando uma suspensão de FeCl<sub>3</sub> em clorofórmio, principalmente para a síntese dos derivados tiofênicos azosubstituídos<sup>50, 58, 59</sup>.

Uma forma de melhorar as características desses produtos de polimerização oxidativa seria a compreensão do mecanismo desta reação, entretanto este mecanismo ainda é alvo de controvérsias. Os três possíveis mecanismos reacionais para a polimerização oxidativa com cloreto férrico são o radicalar, o catiônico e o catiônico radicalar.

Niemi et al. estudaram a reação proposta por Sugimoto e sugeriram um mecanismo radicalar para a mesma. Eles também realizaram outras observações, como a afirmação de que a reação de polimerização só ocorria em solventes onde o catalisador é parcialmente ou totalmente insolúvel, ou seja, os sítios ativos da reação de oxidação seriam os íons  $Fe^{3+}$  na superfície do cristal. Tais íons apresentariam caráter de ácido de Lewis devido à presença de um orbital livre, enquanto que o cloreto férrico solúvel em clorofórmio seria inerte na reação de polimerização, por estar na forma dimérica caracterizada pela ausência de orbitais livres<sup>57</sup>.

Além disso, Niemi et al. demonstraram que havia necessidade de uma fração de cloreto férrico (excesso) para a neutralização do ácido clorídrico proveniente da reação de polimerização, resultando possivelmente na complexação caracterizada pela formação de  $FeCl_4^-$ .

Um segundo mecanismo para essa reação foi proposto por Andersson et al. que estudou a polimerização do 3-(4-octilfenil)tiofeno com cloreto férrico. Andersson demonstrou que quando o catalisador é adicionado lentamente à mistura reacional, a reação passa a ser mais seletiva resultando em um elevado grau de regioregularidade. Isso seria um indicativo de que a reação ocorreria por um mecanismo catiônico<sup>53</sup>.

Contudo, em 1995, Olinga et al. notaram que derivados do politiofeno poderiam ser sintetizados em acetonitrila, no qual o cloreto férrico é totalmente solúvel, o que contradizia as observações propostas por Niemi et al. Mas, foi somente em 1996 que Barbarella et al. ao estudar a oligopolimerização do 3-(metilsulfanil)tiofeno propuseram o mecanismo radicalar catiônico, sendo este o mecanismo mais aceito atualmente.

## **2.2 Metodologia para as sínteses, as purificações e as caracterizações dos monômeros tiofênicos e dos polímeros derivados do politiofeno**

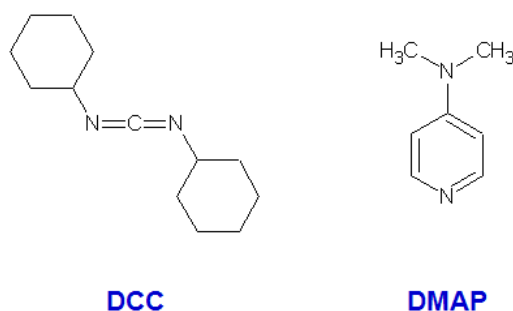
A seguir serão descritas as rotas de síntese e os métodos de purificação utilizados neste trabalho para obtenção dos monômeros e dos polímeros pretendidos. Também serão apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização da pureza e as comprovações estruturais desses compostos.

### 2.2.1 Síntese e purificação dos monômeros.

Dentre os sete monômeros que foram utilizados para as sínteses dos derivados dos politiofenos apenas três deles foram sintetizados por não serem disponíveis comercialmente ou por apresentarem elevado custo, que são o TAcDR1 (azoéster substituído), o TAcHex (alquiléster substituído) e o HexOxT (éter substituído). Os demais monômeros, HT (3-hexiltiofeno), DT (3-dodeciltiofeno), ELT (etanoltiofeno) e TAA (ácido 3-tiofenoacético), foram obtidos comercialmente.

#### 2.2.1.1 Monômeros 3-tiofenoacetato de hexila (TAcHex) e 3-{2-[4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilamino]etil}tiofenoacetato (TAcDR1).

As sínteses dos monômeros TAcHex e TAcDR1 foram feitas a partir de reações de esterificação entre um ácido derivado do tiofeno chamado ácido 3-tiofenoacético (TAA) e dois alcoóis que são, respectivamente, o 1-hexanol e o 4'-[N-etil-N-(2-hidroxietil)]amino-4''-nitro-azobenzeno também chamado de corante vermelho disperso 1 (*Disperse Red 1*, DR1), ambos obtidos comercialmente. Diferentes métodos para a realização de reações de esterificação são encontrados na literatura<sup>65, 66</sup>. O método utilizado neste trabalho foi proposto por Steglich em 1978, onde foi estabelecido que as reações de esterificação podem ser catalisadas pela adição de dicitclohexilcarbodiimida (DCC) e de 4-dimetilaminopiridina (DMAP)<sup>66, 67</sup>, cujas estruturas químicas estão apresentadas na Figura 9.



**Figura 9** - Estruturas químicas da dicitclohexilcarbodiimida (DCC) e da 4-dimetilaminopiridina (DMAP).

O mecanismo dessa reação foi anteriormente apresentado por Hassener et al.<sup>67</sup> e, maiores discussões estão fora do escopo deste trabalho. Já o procedimento para sua realização vem sendo submetido a pequenas alterações de acordo com o tipo de ácido e álcool empregados, objetivando-se melhorar os rendimentos reacionais e facilitar a purificação do seu produto. Assim, por exemplo, a obtenção de derivados esterificados do tiofeno utilizando esse método foi anteriormente descrita por Aubertin et al.<sup>68</sup>, sendo este procedimento também adotado neste trabalho. Neste, uma solução de DCC em 100 mL de diclorometano seco (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) foi adicionada a uma solução contendo o álcool (1-hexanol ou DR1), o ácido 3-tiofenoacético e o DMAP em 20 mL do mesmo solvente, e essa mistura foi agitada magneticamente por 24 horas a temperatura ambiente e sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

As proporções molares dos reagentes utilizadas neste trabalho para as sínteses do TAcDR1 e do TAcHex foram diferentes (vide Tabela 1). Condições especiais de síntese foram necessárias para o TAcHex para facilitar sua purificação do TAcHex, que foi realizada por um método diferente do TAcDR1.

**Tabela 1** - Quantidades (em mol e em massa) dos reagentes utilizados nas sínteses dos monômeros TAcDR1 e TAcHex.

Reação	Quantidades dos reagentes			
	TAA	Álcool	DCC	DMAP
<b>TAcDR1</b>	22,6 mmol (3,30 g)	22,5 mmol (7,45 g)	61,5 mmol (12,78 g)	2,3 mmol (0,29 g)
<b>TAcHex</b>	48,0 mmol (6,83 g)	24,0 mmol (2,45 g)	24,2 mmol (5,00 g)	2,4 mmol (0,30 g)

Os métodos de purificação dos produtos das reações de esterificação foram divididos em duas etapas para uma melhor compreensão, sendo a primeira (*Etapa 1*) igual para os dois produtos e a segunda (*Etapa 2*) realizada de forma diferenciada, conforme será discutido a seguir.

- *Etapa 1*: Essa etapa, que é semelhante para ambos monômeros, caracteriza-se pela realização de filtrações e lavagens. Uma primeira filtração foi realizada para a eliminação da diclohexiluréia (DHU) resultante da conversão do DCC, que foi precipitada durante as reações. Depois realizou-se a lavagem do filtrado (fase orgânica) com 50 mL de uma solução de ácido acético 5% (procedimento repetido 3 vezes), para a conversão do DCC remanescente em DHU, e água em volumes suficientes para que a mesma apresentasse pH neutro.

Somando-se a isso, filtrações foram realizadas durante estas lavagens, sempre que necessário, para a remoção da DHU precipitada.

No caso da reação de esterificação do 1-hexanol (TAcHex), a fase orgânica também foi lavada três vezes com 50 mL de uma solução de bicarbonato de sódio 3% (NaHCO<sub>3</sub>) para a remoção do ácido 3-tiofeno acético, que foi utilizado em excesso nessa reação, seguido pela lavagem com água até a obtenção da mesma com pH neutro.

Ao final desta etapa, as fases orgânicas contendo os produtos reacionais foram secas com MgSO<sub>4</sub> e o diclorometano remanescente foi evaporado.

- *Etapa 2:* Esta etapa foi realizada de forma diferenciada para os produtos dessas reações. Isso porque, derivados do tiofeno contendo grupos azobenzênicos em suas cadeias laterais, como é o caso do TAcDR1, têm sido tipicamente purificados por cromatografia de adsorção em coluna de sílica gel<sup>68,69</sup>. Já os derivados esterificados do tiofeno contendo grupos laterais alquílicos têm sido purificados por outros métodos além da cromatografia de adsorção em coluna de sílica gel<sup>50</sup>. Essa possibilidade motivou a realização de uma série de testes para o estabelecimento de uma metodologia para a purificação do TAcHex, ao invés da cromatografia de adsorção, pois este é um método demorado e de elevado custo.

\* *Purificação do TAcDR1:* No método de purificação por cromatografia de adsorção, o produto foi “passado” por uma coluna de sílica gel com ajuda de um fluxo de solvente apropriado. Os vários compostos presentes no produto interagem de forma diferente com a sílica e com o solvente, o que proporciona suas separações.

Fatores como a altura e o diâmetro da coluna utilizada têm influência determinante sobre eficiência da coluna na separação das fases presentes. A coluna utilizada para a purificação do TAcDR1 tinha 5 cm de diâmetro e 93 cm de altura, contendo aproximadamente 680 g de sílica gel do tipo 60 (com diâmetros entre 0,063 e 0,200 mm), o que lhe confere uma capacidade de separação de cerca de 3,0g do produto reacional TAcDR1 pré-purificado (proveniente da Etapa 1).

Além dos fatores já discutidos, a eficiência de separação de fases de uma coluna cromatográfica é influenciada pelo tipo de solvente utilizado na eluição do material a ser purificado. O eluente deve ser determinado especificamente para cada material, o que foi feito anteriormente por Gonçalves para o TAcDR1<sup>41</sup>, sendo utilizado uma mistura de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ n-hexano na proporção volumétrica de 9:1.

As fases separadas durante a purificação do produto reacional foram concentradas em um evaporador rotativo e os sólidos resultantes foram secos em dessecador até massa

constante. Ao final do processo, apenas a fase de interesse (TAcDR1), que foi a terceira fase extraída da coluna e que tinha coloração vermelho-alaranjado, foi caracterizada utilizando-se os métodos que serão apresentados na seção 2.2.3, pois as demais fases foram anteriormente caracterizadas por Gonçalves<sup>41</sup>.

\* *Purificação do TAcHex*: O procedimento que apresentou maior eficácia para a purificação desse composto, e que foi utilizado neste trabalho, consistiu na solubilização do produto resultante de *Etapa 1* em 200 mL de n-hexano seco. Essa solução foi resfriada a aproximadamente 0°C por 24 horas, para promover a precipitação do TAA e DHU remanescentes após a *Etapa 1*. O precipitado foi removido por filtração e a solução foi resfriada novamente até que não ocorresse mais a formação destes precipitados. Ao final do processo, o n-hexano foi evaporado e o produto resultante foi caracterizado conforme também apresentado na seção 2.2.3.

### 2.2.1.2 Monômero 3-Hexiloxitiofeno (HexOxT).

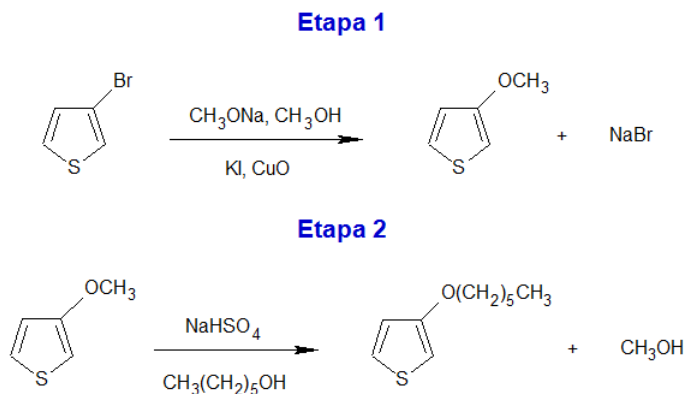
Aril éteres têm sido obtidos a partir de reações de substituição nucleofílica aromática catalisadas por cobre<sup>70,71</sup>. Na busca por novos derivados do tiofeno, Gronowitz foi o primeiro a utilizar em 1958 este tipo de catálise para sintetizar um 3-alcoxitiofeno a partir do 3-bromotiofeno<sup>72</sup>. Ele obteve bons rendimentos (~81%) utilizando um bom nucleófilo (CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>), mas seu método exigiu o uso de grande quantidade de catalisador e longos tempos reacionais, o que é de pouco interesse em aplicações práticas. Tal método foi utilizado Bryce et al. para a obtenção do 3-hexiloxitiofeno, sendo obtido um rendimento de 43%<sup>73</sup>, contudo, é conhecido que o procedimento proposto por Gronowitz é limitado para a obtenção de éteres de cadeias longas<sup>72</sup>.

Esse mesmo procedimento foi empregado neste trabalho em duas reações que visavam a obtenção do 3-metoxitiofeno (MeOxT) a partir do 3-bromotiofeno (BrT), conforme apresentado na *Etapa 1* da Figura 10, mas a formação do produto desejado não foi observada em nenhuma das reações.

Por isso, apesar de ser um reagente de custo mais elevado quando comparado ao 3-bromotiofeno, o MeOxT foi adquirido comercialmente (Aldrich) e utilizado numa reação de transesterificação catalisada por ácido visando a obtenção do monômero pretendido. Esse



procedimento, que está apresentado como *Etapa 2* na Figura 10, foi proposto por Wegener et al.<sup>74</sup>.



**Figura 10** - Obtenção do MeOxT a partir do BrT pelo método proposto por Gronowitz et al. (*Etapa 1*) e síntese do HexOxT a partir da reação de transesterificação proposta por Wegener et al. (*Etapa 2*).

Para a síntese do HexOxT, 1,50 mL (15 mmol) de 3-metoxitiofeno (Aldrich) e 3,80 mL (30 mmol) de 1-hexanol foram dissolvidos em 30 mL de tolueno, adicionando-se posteriormente 103,5 mg (0,75 mmol) de NaHSO<sub>4</sub>. Essa mistura foi agitada e aquecida à 125<sup>o</sup>C durante 3 horas. Enquanto isso uma pequena quantidade de metanol/ tolueno foi destilada em uma coluna de Vigreux cuja temperatura no topo era aproximadamente 64<sup>o</sup>C. Ao final do tempo reacional, a mistura foi lavada 3 vezes com 50 mL de uma solução saturada de NaHCO<sub>3</sub> e água até a obtenção de pH neutro, e seca com MgSO<sub>4</sub>. O excesso de 1-hexanol, o tolueno e o 3-metoxitiofeno (que não reagiu) foram removidos por destilação sob pressão reduzida (10<sup>-1</sup> bar) e temperatura de 40<sup>o</sup>C no topo da coluna. O produto foi, então, caracterizado conforme será apresentado na seção 2.2.3.

## 2.2.2 Síntese dos derivados do politiofeno

Conforme discutido na seção 2.1 podem ser encontradas na literatura diferentes variações do método proposto por Sugimoto para a obtenção do politiofeno e de seus derivados. O procedimento que foi utilizado neste trabalho também é uma variação desse método, sendo baseado no método proposto por Fraleone-Morgera et al.<sup>59</sup>.

O procedimento proposto por Fraleone-Morgera et al. consiste na utilização de uma mistura solvente/ não-solvente (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/ CCl<sub>4</sub>) para promover a precipitação *in situ* do

agente oxidante ( $\text{FeCl}_3$ ), resultando na obtenção de melhores rendimentos reacionais do que os apresentados pelo método proposto por Sugimoto. Este fato também foi comprovado por Gonçalves para a obtenção de derivados alquilados e azosubstituídos do politiofeno<sup>41</sup>.

No entanto, a proibição da comercialização do  $\text{CCl}_4$  promovida pelos órgãos governamentais resultou na necessidade de determinação de uma nova mistura solvente/ não-solvente que pudesse ser utilizada em tais reações.

Reações de polimerização do 3-octiltiofeno foram conduzidas com este intuito utilizando-se n-hexano e clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) como substituintes do  $\text{CCl}_4$ , nos quais o  $\text{FeCl}_3$  é insolúvel e parcialmente solúvel, respectivamente<sup>57</sup>. Além disso, variáveis como a concentração do monômero no meio reacional (mantendo-se a proporção de 4 mols do  $\text{FeCl}_3$  para 1 mol do monômero que foi proposta por Sugimoto) e a proporção da mistura de solventes (variando a quantidade de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  de 10 a 20% em volume) também foram estudadas.

A partir desse estudo obteve-se um procedimento de síntese, cujos resultados em relação a massa molar e sua distribuição e rendimentos reacionais (resultados não apresentados) mais se aproximavam aos obtidos anteriormente por Gonçalves<sup>41</sup>. Tal procedimento foi, então, utilizado neste trabalho para a síntese dos derivados do politiofeno pretendidos.

Neste procedimento, 3 mmol do monômero são colocados dentro do sistema reacional, apresentado na Figura 11 (a), e dissolvidos em 4,6 mL de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  e à essa solução são adicionados 12 mmol (1,97 g) de  $\text{FeCl}_3$  sólido. Após a completa solubilização do  $\text{FeCl}_3$ , 31 mL de  $\text{CHCl}_3$  são gotejados sobre a mistura inicial e a reação é agitada magneticamente durante 4 horas.

É importante observar que a manipulação dos reagentes utilizados nas reações de polimerização foi sempre realizada em atmosfera inerte de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) com o auxílio de uma câmara seca (“*glove box*”), apresentada na Figura 11 (b), e do próprio sistema reacional, que foi especialmente desenvolvido para esse tipo de reação. Tal sistema foi projetado para tornar possível a passagem de  $\text{N}_2$  pelo mesmo e não permitir o contato da mistura reacional com a atmosfera ambiente.



**Figura 11** - (a) Sistema reacional desenvolvido para a síntese dos derivados do politiofeno em atmosfera inerte de  $N_2$ . (b) *Glove box* utilizada para manuseio dos reagentes em atmosfera inerte de  $N_2$ .

Depois de 4 h a mistura reacional é adicionada a 1 L de metanol para promover a precipitação dos polímeros e deixada em repouso por 24 h. O precipitado é filtrado e lavado com 100 mL de metanol para a remoção dos íons  $Fe(III)$  livres remanescentes. A única exceção a este método de precipitação foram os PTAcHex. Durante a realização da metodologia anterior para a polimerização do PTAcHex-01, verificou-se a formação de colóide no processo de precipitação e a remoção do produto reacional só pode ser realizada com a evaporação do metanol e a posterior lavagem desse produto com o mesmo. Assim sendo, para se evitar a formação de colóides, os produtos das reações PTAcHex-02 e 03 foram precipitados em metanol saturado com NaCl.

A Tabela 2 apresenta os dados referentes as reações de polimerização realizadas, tais como: nomenclatura das reações e os volumes ou massas utilizadas dos monômeros em cada reação. Pode-se observar nesta tabela que em alguns casos foram necessárias mais que uma reação de polimerização para a obtenção de rendimentos (massas) de polímeros suficientes para a realização dos estudos que serão apresentados neste trabalho, sendo que o rendimentos dessas reações serão apresentados item 2.4.

As técnicas de caracterização empregadas para comprovar as estruturas químicas e as purezas dos polímeros desejados serão apresentadas na seção 2.2.3.

**Tabela 2** - Informações sobre as reações de polimerização realizadas neste trabalho para a obtenção dos derivados do politiofeno pretendidos.

Monômero	Nomenclatura da Reação	Massa ou volume do monômero
<b>HT</b>	PHT-01	540 µL
	PHT-02	540 µL
	PHT-03	540 µL
<b>DT</b>	PDT-01	840 µL
	PDT-02	840 µL
<b>TAcDR1</b>	PTAcDR1-01	1,315 g
<b>TAcHex</b>	PTAcHex-01	679 mg
	PTAcHex-02	679 mg
	PTAcHex-03	679 mg
<b>HexOxT</b>	PHexOxT-01	553 mg
<b>ELT</b>	PELT-01	335 µL
<b>TAA</b>	PTAA-01	426,5 mg

### 2.2.3 Caracterização dos monômeros tiofênicos e dos derivados do politiofeno

Diferentes técnicas foram utilizadas neste trabalho para caracterizar os monômeros e os polímeros sintetizados e, por isso, foram sumarizadas na Tabela 3.

A análise elementar é uma técnica utilizada na determinação das porcentagens em massa de elementos como carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) contidas em uma amostra. Com este intuito, esta técnica foi aplicada na caracterização dos produtos das reações de síntese dos monômeros, com exceção do HexOxT que não possuía massa suficiente para tal caracterização.

A análise elementar do monômero TAcDR1 foi realizada em equipamento Carlo Erba acoplado a uma coluna de separação cromatográfica em fase gasosa com detector de condutividade térmica, pertencente a Central Analítica do Instituto de Química de São Paulo (Ca/IQ – USP). Já a caracterização do TAcHex foi realizada em um equipamento Fisons EA 1108 CNHS-O, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

A Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FTIR) foi utilizada neste trabalho para caracterizar a pureza e a estrutura química dos compostos apresentados na Tabela 3. Para a realização de tais medidas fez-se uso de um equipamento Nicolet Nexus 470, no modo de transmissão, pertencente ao Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” (IFSC/ USP). A caracterização das amostras solúveis em CHCl<sub>3</sub> foram realizadas na forma de filmes

depositados sobre janelas de cloreto de sódio (NaCl), enquanto que a análise das amostras insolúveis em  $\text{CHCl}_3$ , isto é, PELT-01 e PTAA-01 foram realizadas na forma de pastilhas de brometo de potássio (KBr).

**Tabela 3** - Técnicas aplicadas para a caracterização dos monômeros e dos derivados do politiofeno sintetizados.

	Técnicas de caracterização				
	Análise elementar	FTIR	$^1\text{H}$ RMN	HPSEC	TG
Monômeros	TAcDR1	TAcDR1	TAcDR1	-	-
	TAcHex	TAcHex	TAcHex	-	-
	-	HexOxT	HexOxT	-	-
Polímeros	-	PHT-01	PHT-01	PHT-01	PHT-01
	-	PHT-02	PHT-02	PHT-02	-
	-	PHT-03	PHT-03	PHT-03	-
	-	PDT-01	PDT-01	PDT-01	PDT-01
	-	PDT-02	PDT-02	PDT-02	-
	-	PTAcDR1-01	PTAcDR1-01	PTAcDR1-01	PTAcDR1-01
	-	PTAcHex-01	PTAcHex-01	PTAcHex-01	PTAcHex-01
	-	PTAcHex-02	PTAcHex-02	PTAcHex-02	-
	-	PTAcHex-03	PTAcHex-03	PTAcHex-03	-
	-	PHexOxT-01	PHexOxT-01	PHexOxT-01	PHexOxT-01
	-	PELT-01	-	PELT-01	PELT-01
-	PTAA-01	-	-	PTAA-01	

Para dar continuidade a caracterização das estruturas químicas e das purezas dos compostos apresentados na Tabela 3, os mesmos também foram submetidos a análise por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN). Contudo, os compostos PELT-01 e PTAA-01 não foram caracterizados por essa técnica, pois eram pouco solúveis nos solventes deuterados disponíveis.

Essas análises foram realizadas para os compostos dissolvidos em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), sendo os deslocamentos químicos determinados em relação ao padrão tetrametilsilano (TMS). O equipamento Bruker AC - 200MHz pertencente à Central de Análises Químicas (IQSC/USP) foi utilizado para a caracterização do monômero TAcDR1 e do produto da reação de polimerização PDT-01, enquanto que todos os demais compostos foram caracterizados em um equipamento Bruker AC - 400 MHz, pertencente ao Departamento de Química da UFSCar.

Os produtos das reações de polimerização também foram analisados por Cromatografia de Exclusão por Tamanho de Alta Performance (*High Performance Size Exclusion Chromatography* – HPSEC) e por Termogravimetria (TG). A caracterização de

produtos de reações de polimerização por HPSEC é necessária, pois estes contêm cadeias poliméricas com diferentes tamanhos, o que resulta numa distribuição de massas molares, ou seja, uma polidispersão. Assim, os polímeros são especificados por valores de massas molares médias, sendo as mais comuns: a massa molar média numérica ( $M_n$ ) e a massa molar média ponderal ( $M_w$ )<sup>75</sup>.

As análises de HPSEC dos compostos apresentados na Tabela 3 foram feitas em um equipamento Agilent 1100 pertencente ao Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” (IFSC/USP), que possui detector de índice de refração. Os padrões utilizados foram de poliestireno com massas molares entre 168 e 5.000.000 g/mol e as medidas foram realizadas a partir da injeção de 50  $\mu$ L das amostras com concentração de 1 mg/mL, dissolvidas em tetrahidrofurano (THF) ou N-metilpirrolidona (NMP). O THF foi o eluente utilizado para a maioria dos polímeros, tendo um fluxo de 1 mL/ min a 35°C passando por duas colunas pLgel mixed C e B em série. A exceção ocorreu na determinação do PELT-01, onde foi utilizado NMP como eluente com o fluxo de 0,7 mL/ min a 60°C passando por duas colunas Waters HR4E. E, o PTTA não foi caracterizado por essa técnica por ser insolúvel em ambos os solventes utilizáveis neste equipamento, isto é, THF e NMP.

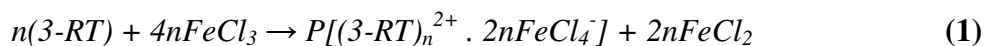
E, finalmente, os produtos das reações de polimerização também foram submetidos à análise por Termogravimetria (TG). As análises de TG realizadas neste trabalho foram feitas para os polímeros na forma de pó (~5mg), em um equipamento Netzsch TG-209 pertencente ao Grupo de Crescimento de Cristais (IFSC/USP), com taxa de aquecimento de 10°C/ min, sob fluxo de  $N_2$ . A temperatura ambiente foi utilizada para o início dessas análises e a temperatura final foi 980°C, que é a temperatura limite do equipamento.

## 2.2.4 Purificação dos derivados do politiofeno: o processo de desdopagem

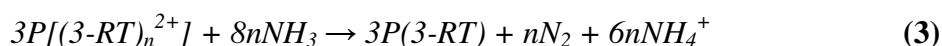
Conforme foi discutido anteriormente, o politiofeno e seus derivados têm sido obtidos por diferentes tipos de reações de polimerização. Enquanto que os polímeros obtidos eletroquimicamente são extremamente puros, os obtidos por policondensação e por polimerização oxidativa apresentam altas concentrações de impurezas, na forma de sais de iodo e de ferro, respectivamente<sup>76</sup>.

Durante a reação de polimerização de tiofenos com  $FeCl_3$  as cadeias poliméricas podem ser obtidas na sua forma oxidada (dopada), sendo que os contra-íons nesse caso são os

íons  $\text{FeCl}_4^-$ , conforme exemplificado a seguir pela equação 1 para um derivado do tiofeno (3-R-tiofeno, 3-RT).



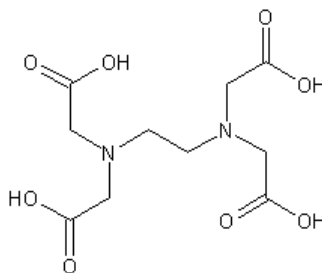
Assim, a principal impureza desse tipo de reação são os íons ferro<sup>76</sup>. Portanto, a metodologia empregada na remoção dessa impureza consiste inicialmente na redução das cadeias poliméricas oxidadas ao seu estado neutro. Esse processo (desdopagem) envolve a decomposição do  $\text{NH}_3$  conforme apresentado na equação 2, cuja reação global do processo está apresentada na equação 3<sup>77</sup>.



Para a redução dos produtos das reações de polimerização utilizou-se uma aproximação do método sugerido por Andersson et al.<sup>78</sup>. Nesse método os produtos das reações de polimerização são dissolvidos em clorofórmio (500mL). A fração insolúvel do polímero nesse solvente é removida por filtração e a solução polimérica resultante é agitada por 12 horas com 80mL de uma solução concentrada de hidróxido de amônio (28%). Após esse tempo, a fase aquosa é separada e a fase orgânica lavada três vezes com 100 mL de água.

No entanto, após a redução do polímero é necessária a remoção dos íons ferro remanescentes pois os mesmos, segundo Abdou et al, são responsáveis pela formação de radicais livres que atacam os anéis tiofênicos reduzindo a extensão da conjugação<sup>76</sup>. Essa remoção é feita pela agitação da solução polimérica em clorofórmio com 200 mL de uma solução 0,05 M de EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético). O EDTA, cuja estrutura está apresentada na Figura 12, é um composto orgânico que age como um ligante polidentado formando complexos estáveis com diversos íons metálicos, inclusive o ferro.

Depois, a solução polimérica é novamente lavada com água e o volume do solvente é reduzido por evaporação até atingir cerca de 100 mL. Finalmente, o polímero é reprecipitado em 1L de metanol e filtrado.



**Figura 12** - Estrutura química do ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA).

Os derivados alquilados (PHT-01, 02 e 03 e PDT-01 e 02) e o derivado PHexOXT-01 foram submetidos a esse processo. Não foi possível realizar a desdopagem do PTAA-01, pois o mesmo é solúvel em meios básicos (aquosos), impossibilitando a sua separação do ferro que também solubiliza nessa fase. Já o PTAcDR1-01 e o PTAcHex-01, 02 e 03 não foram submetidos a esse procedimento para evitar qualquer ataque básico ao grupo azobenzênico contido na cadeia lateral do PTAcDR1-01 e uma possível hidrólise do grupo éster que está presente na cadeia lateral de ambos. E, ainda, o PELT-01 também não foi submetido a tal procedimento por ser insolúvel em solventes orgânicos volatéis, o que dificultaria sua reprecipitação ao final deste procedimento.

Os polímeros reprecipitados após serem submetidos ao procedimento de desdopagem foram caracterizados por FTIR e HPSEC (segundo o procedimento descrito na seção 2.2.3) com o objetivo de verificar a influencia da desdopagem na pureza, nas estruturas químicas e massa molar desses compostos.

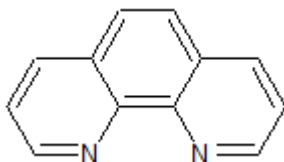
### **2.2.5 Determinação espectrofotométrica do teor de ferro contido nos derivados do politiofeno pelo método da orto-fenantrolina**

Um método de caracterização que se aplica especificamente aos polímeros obtidos pela polimerização química oxidativa com  $\text{FeCl}_3$  é a determinação de íons ferro pois, conforme discutido na seção 2.2.4, os produtos dessas reações podem apresentar quantidades consideráveis dessa impureza na forma de sais de ferro.

Um método simples e rápido para a quantificação desses íons é a determinação espectrofotométrica na região do Ultravioleta - Visível (Uv-vis), que está baseada na formação de complexos estáveis, seletivos e de intensa coloração entre os mesmos e reagentes da família da ferroína<sup>79</sup>.



Neste trabalho, o reagente utilizado foi a 1,10-fenantrolina cuja estrutura química está apresentada na Figura 13. A determinação dos íons ferro baseia-se na formação do complexo  $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{+2}$  entre a mesma e os íons ferroso de coloração vermelho-alaranjado. Assim, a determinação do ferro total é feita pela redução do íon férrico ( $Fe^{3+}$ ) em íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ) com hidrocloreto de hidroxilamina ( $NH_2OH.HCl$ )<sup>79</sup>.



**Figura 13** - Estrutura química da 1,10-fenantrolina.

O complexo formado com  $Fe^{+2}$  e a 1,10-fenantrolina apresenta absorções máximas em 365 e 510 nm em pH 4,5, sendo que a estabilidade desse complexo nesse pH é de pelo menos 24 horas. Portanto, o controle do pH das soluções é importante e deve ser feito com tampão de ácido acético/ acetato de sódio (pH 4,5). Os efeitos das concentrações das soluções de fenantrolina, do tampão e do agente redutor na determinação de  $Fe^{2+}$  foram estudados anteriormente por Teixeira et al., que obtiveram valores ou faixas de concentrações nos quais os sinais de absorbância não são alterados de maneira significativa. A ordem de adição dos reagentes também influencia no resultado dessa determinação, sendo que a adição nessa ordem: solução padrão ou amostra, redutor, fenantrolina, e solução tampão foi a que apresentou a melhor resposta<sup>80</sup>.

Todos esses parâmetros estudados e discutidos por Teixeira et al. foram levados em consideração neste trabalho para a construção da curva de calibração e na determinação do teor de ferro total contido nos derivados do politiofeno sintetizados.

A construção da curva de calibração foi necessária para a correlação do teor de  $Fe^{2+}$  presente nas soluções padrões com a absorbância em 510 nm do complexo formado. Os procedimentos de preparo das soluções utilizadas para a construção dessa curva estão apresentados a seguir, sendo utilizada ultrapura (Milli-Q) no preparo de todas soluções.

\* *Solução estoque de  $Fe^{+2}$* : foram preparadas duas soluções utilizando-se sulfato ferroso ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) com as concentrações de  $Fe^{+2}$  iguais a  $25,0 \times 10^{-3}$  mg/mL (Solução A) e a  $2,5 \times 10^{-3}$  mg/mL (Solução B).

\* *Solução tampão ácido acético/ acetato de sódio 1,0 mol/L (pH 4,5)*: ajustou-se o pH de uma solução acetato de sódio (1,0 mol/L) com uma solução de ácido acético (1,0 mol/L) para o valor desejado.

\* Solução de hidrocloreto de hidroxilamina 10% (m/v): dissolveu-se 2,5 g do redutor em 25 mL de água.

\* Solução de 1,10-fenantrolina 0,25% (m/v): dissolveu-se 62,5 mg do reagente cromogênico em 25mL de água.

Para a construção da curva de calibração transferiu-se as alíquotas das soluções estoque de  $\text{Fe}^{+2}$  apresentadas na Tabela 4 para um balão volumétrico de 5 mL e acrescentou-se o volume de hidroxilamina também apresentado nessa tabela. Esperou-se 10 minutos para que tenha ocorrido toda a redução dos íons férricos em íons ferrosos e, então, adicionou-se a 1,10-fenantrolina e o tampão, sendo completado o volume com água. Esperou-se mais 5 minutos para que toda fenantrolina reagisse com os íons ferrosos e mediu-se o espectro de absorção dessa solução no Uv-vis a 25°C.

**Tabela 4** - Volumes dos reagentes utilizados para a construção da curva de calibração contendo diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Reagente ( $\mu\text{L}$ )	Solução Padrão						
	1	2	3	4	5	6	7
Solução $\text{Fe}^{+2}$	100 (B)	100 (A)	200 (A)	400(A)	600(A)	800 (A)	900
Hidroxilamina	200	200	200	200	200	200	200
Fenantrolina	800	800	800	800	800	800	800
Tampão	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Concentração Final de $\text{Fe}^{+2}$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	0,05	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	4,5

Depois da construção da curva de calibração, massas conhecidas dos derivados do politiofeno antes (Tabela 5) e depois da desdopagem (quando realizada para o polímero, Tabela 6) foram queimadas em mufla a 600°C por 4 horas. Pós de coloração avermelhada foram obtidos após esse processo de queima. À esses pós foram adicionados 2 mL de água, 2 mL de ácido nítrico e 2 mL de ácido clorídrico concentrado (digestão ácida), sendo deixados em repouso por 72 horas, no mínimo. Decorrido esse tempo, as soluções foram aquecidas e evaporadas até quase a secura para a eliminação dos ácidos residuais. Os conteúdos remanescentes foram transferidos para balões volumétricos de 10 mL e seu volume foi completado com água Milli-Q.

Volumes conhecidos dessas amostras (apresentados na Tabela 5 para os polímeros antes da desdopagem e na Tabela 6 para os polímeros desdopados) foram utilizados no preparo das soluções para a determinação espectrofotométrica, com 200 $\mu\text{L}$  da solução de hidroxilamina, 800 $\mu\text{L}$  da solução de 1,10-fenantrolina e 2,0 mL de tampão acetato (mesmas

soluções preparadas anteriormente). O procedimento utilizado foi o mesmo descrito para a obtenção da curva de calibração, sendo os volumes completados para 5 mL em balão volumétrico. As absorvâncias em 510 nm foram anotadas para cada uma das soluções, e as concentrações de  $\text{Fe}^{+2}$  foram calculadas com o auxílio da curva de calibração construída anteriormente. Os resultados dessas determinações serão discutidos na seção 2.4.6.

**Tabela 5** - Massas dos polímeros usadas na determinação do ferro total nas amostras reais e os volumes das soluções contendo o produto resultante da queima e da digestão ácida dos polímeros utilizados para a formação do complexo com a 1,10-fenantrolina.

Amostra	Massa (mg)	Volume (mL)
PHT-01	23,9	0,5
PHT-02	***	***
PHT-03	20,0	0,5
PDT-01	***	***
PDT-02	24,7	0,5
PTAcDR1-01	21,0	0,5
PTAcHex-01	20,1	1,0
PTAcHex-02	20,0	1,6
PTAcHex-03	20,0	1,6
PHexOxT-01	17,2	0,2
PTAA-01	20,3	0,5
PELT-01	20,9	0,5

\*\*\* Não havia massa de polímero suficiente para esta caracterização

**Tabela 6** - Massas dos polímeros desdopados usadas na determinação do ferro total nas amostras reais e os volumes das soluções contendo o produto resultante da queima e da digestão ácida dos polímeros utilizados para a formação do complexo com a 1,10- fenantrolina.

Amostra	Massa (mg)	Volume (mL)
PHT-01des	20,0	1,6
PHT-02des	20,2	1,5
PHT-03des	20,0	1,0
PDT-01des	21,6	1,5
PDT-02des	20,0	1,6
PHexOxT-01de	20,0	1,6

## 2.3 Resultados e discussões

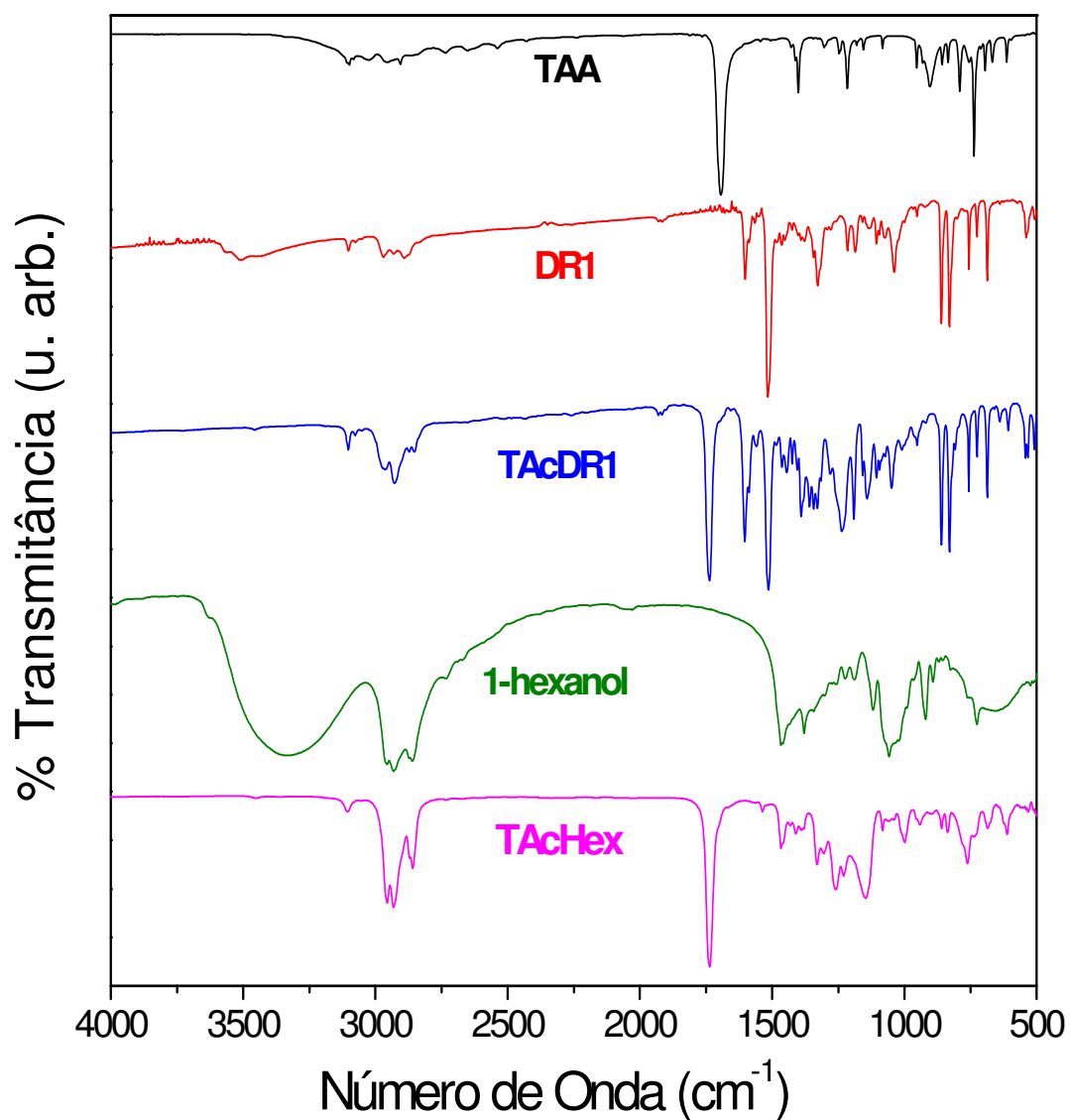
### 2.3.1 Síntese e caracterização dos monômeros

A seguir serão discutidos os principais resultados provenientes das caracterizações dos monômeros tiofênicos sintetizados, que são: o TAcDR1, o TAcHex e o HexOxT.

#### 2.3.1.1 Monômeros 3-tiofenoacetato de hexila (TAcHex) e 3-{2-[4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilamino]etil}tiofenoacetato (TAcDR1)

A formação dos produtos pretendidos das reações de esterificação (TAcDR1 e TAcHex) pode ser comprovada pela presença de uma banda na região de  $1.735\text{ cm}^{-1}$ , característica de deformação axial de C=O de éster, nos espectros de FTIR de ambos (Figura 14). A ausência de bandas características do TAA, como a banda em  $1.695\text{ cm}^{-1}$  proveniente da deformação axial de C=O de ácido, e das bandas características dos álcoois DR1 e 1-hexanol em  $1.040$  e  $1.055\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, resultantes da deformação axial de C-O de álcool primário e na região de  $3.400\text{ cm}^{-1}$  de deformação axial de O-H também indicam a ocorrência da reação pretendida. Os espectros de FTIR desses reagentes de partida (DR1, 1-hexanol e TAA) também estão apresentados na Figura 14, sendo que as atribuições das principais bandas que aparecem nesses espectros estão demonstradas na Tabela 7.

Algumas bandas que foram observadas nos espectros dos produtos das reações de esterificação antes de suas purificações (espectros não apresentados) não foram observadas nos espectros desses produtos purificados. Dentre essas bandas pode-se citar a banda na região entre  $2.150$  e  $2.100\text{ cm}^{-1}$  característica de deformação angular fora do plano do grupamento NCN presente em carbodiimidas dissubstituídas ( $\text{R-N=C=N-R}$ )<sup>81</sup>, que é o caso do DCC; e, as bandas de deformação axial em  $1.625\text{ cm}^{-1}$  de C=O e em  $3.340\text{ cm}^{-1}$  de N-H características de uréias substituídas ( $\text{RNH-CO-NHR}$ )<sup>81</sup>, como por exemplo a DHU, que é sub-produto da reação de esterificação. A ausência dessas bandas comprova que estes reagente e subproduto foram removidos no processo de purificação dos monômeros.

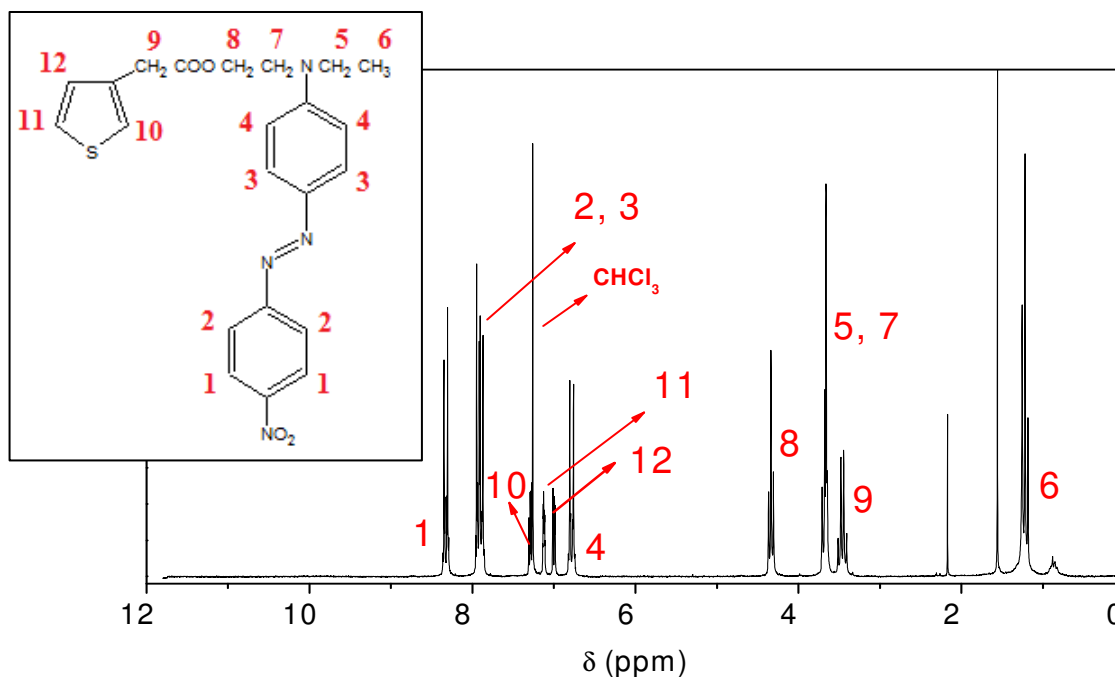


**Figura 14** - Espectros de FTIR do ácido 3-tiofeno acético (TAA), do corante vermelho disperso (DR1), do 1-hexanol e dos produtos das reações de esterificação purificados, TAcDR1 e TAcHex, todos obtidos na forma de filmes sobre janelas de NaCl.

**Tabela 7** - Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de FTIR apresentados na Figura 14, onde  $\nu_{as}$  é a deformação axial assimétrica,  $\nu_s$  é a deformação axial simétrica e  $\delta$  é a deformação angular<sup>82</sup>.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )					Atribuição das bandas
TAA	DR1	TAcDR1	1-hexanol	TAcHex	
737	-	756	-	761	$\delta$ (fora do plano) C-H (-CH=CH-, tiofenos monossubstituídos)
-	1.040	-	1.055	-	$\nu$ C-O (de álcool primário)
1.216	-	-	-	-	$\nu$ C-O (de ácido)
-	1.327	1.324	-	-	$\nu_s$ N <sup>o</sup> (Ar-NO <sub>2</sub> )
-	1.377	1.379	-	1.385	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>
1.403	-	-	-	-	$\delta$ C-O-H (de ácido)
-	-	-	1.450	1.456	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
-	1.516	1.514	-	-	$\nu_{as}$ N <sup>o</sup> (Ar-NO <sub>2</sub> )
-	1.601	1.603	-	-	$\nu$ C=C (Ar <sub>benzeno</sub> )
1.695	-	-	-	-	$\nu$ C=O (de ácido)
-	-	1.737	-	1.738	$\nu$ C=O (de éster)
-	2.890	2.852	2.858	2.858	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> , $\nu_s$ CH <sub>3</sub>
-	-	-	2.872	2.874	
2.904	2.929	2.928	2.933	2.932	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub>
-	2.969	2.962	2.958	2.958	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>
3.105	3.103	3.103	-	3.104	$\nu$ C-H (Ar <sub>tiofeno</sub> e benzeno)
-	3.506	-	3.335	-	$\nu$ O-H (de álcool)

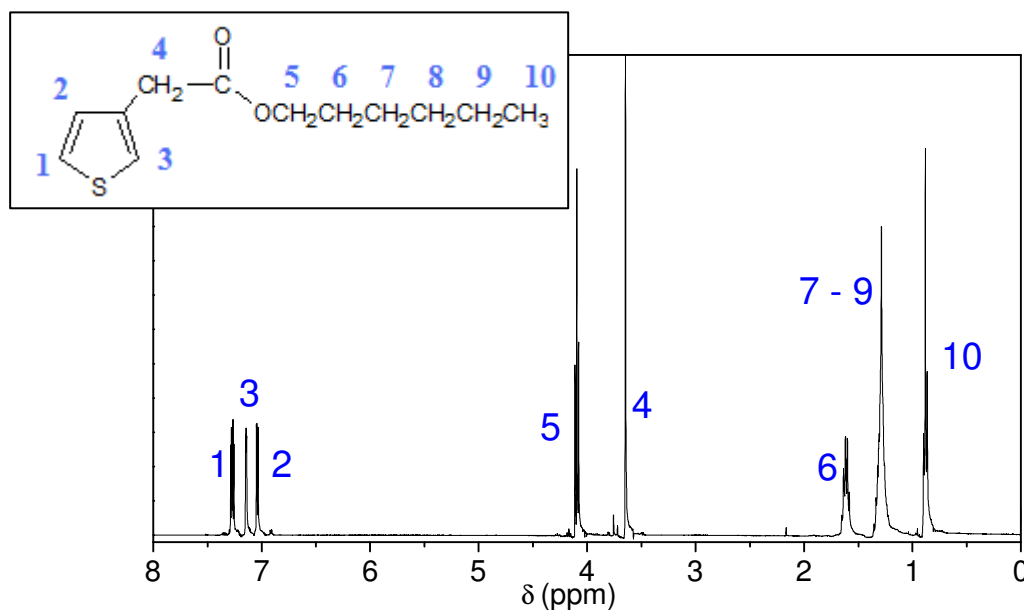
Dando continuidade a caracterização do TAcDR1 e do TAcHex purificados, ambos foram submetidos a análise de <sup>1</sup>H RMN sendo seus espectros apresentados na Figura 15 e na Figura 16, respectivamente. Os deslocamentos químicos dos sinais contidos nesses espectros e as áreas sob esses picos, que são uma medida indireta do número de prótons da molécula que origina esses sinais, estão demonstrados na Tabela 8 para o TAcDR1 e na Tabela 9 para o TAcHex.



**Figura 15** - Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do TAcDR1 purificado em  $\text{CDCl}_3$  e a possível correlação entre seus sinais e os hidrogênios presentes na sua molécula.

**Tabela 8** - Sinais observados no espectro de  $^1\text{H}$  RMN do TAcDR1 purificado (Figura 15), seus respectivos deslocamentos químicos e áreas sob os mesmos.

Sinal	Número esperado de hidrogênios	Área do sinal	$\delta$ (ppm)
1	2	2,0	8,3
2, 3	4	3,9	7,9
4	2	2,0	6,8
5, 7	4	4,0	3,7
6	3	4,8	1,2
8	2	2,0	4,3
9	2	2,1	3,4
10	1	0,8	7,3
11	1	1,7	7,1
12	1	0,9	7,0
$\text{CHCl}_3$ residual	-	-	7,2
$\text{H}_2\text{O}$ residual	-	-	1,6
Impureza não determinada	-	-	2,5



**Figura 16** - Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do TAcHex purificado em  $\text{CDCl}_3$  e a possível correlação entre seus sinais e os hidrogênios presentes na sua molécula. O sinal referente ao clorofórmio residual foi suprimido nesse espectro.

**Tabela 9** - Sinais observados no espectro de  $^1\text{H}$  RMN do TAcHex purificado (Figura 16), seus respectivos deslocamentos químicos e áreas sob os mesmos.

Sinal	Número esperado de hidrogênios	Área do sinal	$\delta$ (ppm)
1	1	1,2	7,2
2	1	1,0	7,0
3	1	1,0	7,1
4	2	2,1	3,6
5	2	2,2	4,1
6	2	2,6	1,6
7-9	6	7,1	1,3
10	3	3,4	0,9

Os deslocamentos químicos observados em ambos os espectros de  $^1\text{H}$  RMN estão de acordo com as estruturas dos compostos pretendidos e com os resultados de FTIR. E, ainda, os valores de deslocamentos químicos obtidos para o TAcDR1 também estão de acordo com os apresentados por Aubertin et al.<sup>68</sup>. Já o composto TAcHex não foi encontrado na literatura para que fosse possível realizar uma análise comparacional.

Apesar dos valores de deslocamentos químicos estarem dentro do esperado para as moléculas (TAcDR1 e TAcHex), os valores das áreas sob alguns sinais são diferentes dos números de hidrogênios esperados. Essas discrepâncias podem ser atribuídas à presença de impureza em quantidade inferior a detectável por FTIR e/ ou a presença de solventes



residuais. No entanto, não foi possível determinar quais são as substâncias responsáveis pelas discrepâncias.

Os resultados das análises elementares desses monômeros purificados estão apresentados na Tabela 10, juntamente com as porcentagens elementares teóricas desses compostos. Ambos os monômeros apresentaram porcentagens de C, H, N e S maiores do que as calculadas, sendo que as diferenças percentuais estão acima do valor de imprecisão da técnica que é 0,3%.

Desconsiderando-se os valores percentuais de oxigênio, nos quais estão embutidos os maiores erros, por se tratar de um valor calculado por diferença, as maiores diferenças na análise do TAcDR1 foram obtidas para C e N (0,8%), enquanto que para o TAcHex todas as diferenças foram maiores que 1,0%, sendo que a maior delas foi de 2,1% para o C.

Essas diferenças percentuais comprovam a existência de impurezas, conforme discutido anteriormente, mas que não puderam ser identificadas. O rendimento do TAcDR1 purificado foi de 76 % e do TAcHex foi de apenas 36%. Esse menor rendimento reacional do TAcHex pode ser uma consequência da utilização de uma menor quantidade de DCC na sua reação de síntese, como pode ser observado na Tabela 1, o que foi necessário para facilitar a purificação de seu produto.

**Tabela 10** - Resultado de análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O), sendo este último calculado por diferença, para os monômeros TAcDR1 e TAcHex, com fórmulas moleculares  $C_{22}H_{22}N_4O_4S$  e  $C_{12}H_{18}O_2S$ , respectivamente.

Elemento	Monômero			
	TAcDR1		TAcHex	
	% Calculada	% Obtida	% Calculada	% Obtida
C	60,2	61,0	63,7	65,8
H	5,0	5,2	8,0	9,8
N	12,8	13,6	-	1,3
S	7,3	7,9	14,1	15,1
O	14,7	12,3	14,2	8,0

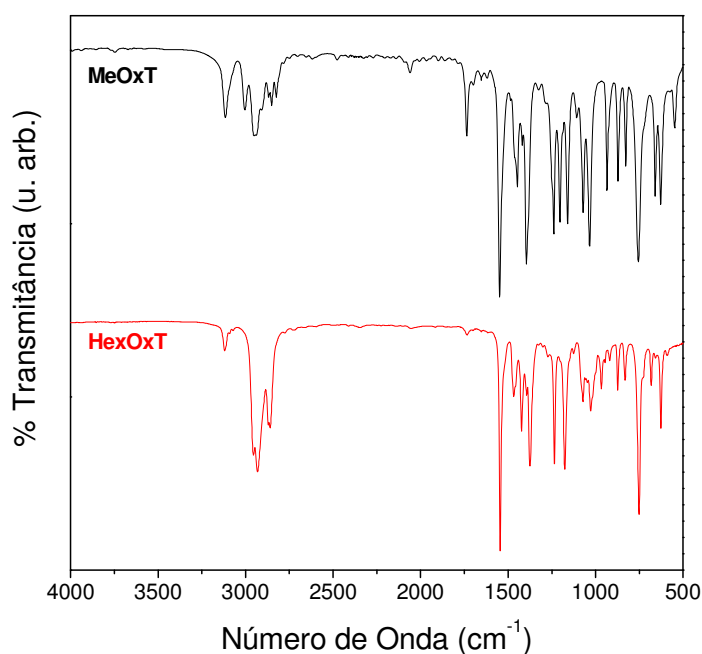
Muitas reações de esterificação utilizando o método proposto por Steglich foram realizadas ao longo deste trabalho e mesmo no decorrer do trabalho de mestrado de Gonçalves<sup>41</sup>. Parece existir uma grande dificuldade de purificação total dos seus produtos, seja ela por cromatografia de adsorção em sílica ou qualquer outro método, devido a elevada semelhança das características químicas entre os produtos intermediários e/ ou secundários e o produto desejado.

Esforços foram realizados na tentativa de se melhorar a eficiência da purificação desses compostos ao longo deste trabalho mas, apesar da grande melhora, parece não ter sido possível obter um produto de maior pureza. No entanto, os monômeros TAcDR1 e TAcHex foram utilizados nas reações de polimerização, pois foi assumido que tais impurezas não interfeririam significativamente nestas no decorrer dessas reações, e seriam separadas nos processos de precipitação e lavagem dos polímeros.

### 2.3.1.2 Monômero 3-Hexiloxitiofeno (HexOxT).

A Figura 17 apresenta os espectros de FTIR do precursor 3-metoxitiofeno (MeOxT) e do produto da reação de transesterificação purificado (HexOxT), cujas atribuições de suas principais bandas estão apresentadas na Tabela 11.

A presença do grupo alcóxi no HexOxT foi comprovada pela presença das bandas em  $\sim 1.030$  e  $1.230\text{ cm}^{-1}$  que são características de deformação axial do C(Ar)-O-C e, a conversão do 3-metoxitiofeno em 3-hexiloxitiofeno foi comprovada pela presença de bandas de deformação axial ( $2.858$  e  $2.929\text{ cm}^{-1}$ ) do grupo  $\text{CH}_2$  no espectro HexOxT, que não estão presentes no espectro do MeOxT.



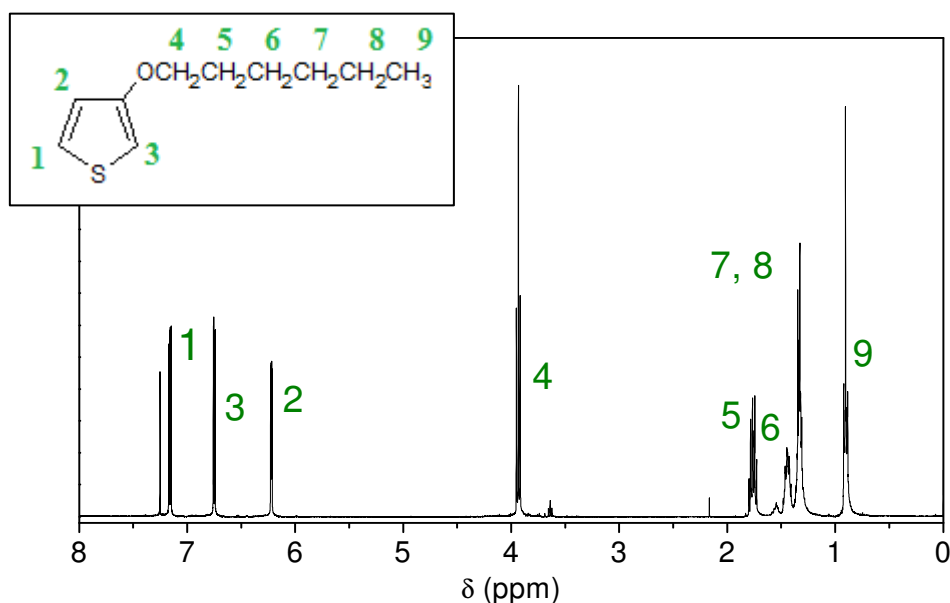
**Figura 17** - Espectros de FTIR do 3-metoxitiofeno (MeOxT) e do 3-hexiloxitiofeno purificado (HexOxT) obtidos sobre janela de NaCl.

**Tabela 11** - Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de FTIR do MeOxT e do HexOxT apresentados na Figura 17<sup>82</sup>.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		Atribuição das bandas
MeOxT	HexOxT	
756	753	$\delta$ (fora do plano) C-H (-CH=CH-, tiofenos monossubstituídos)
1.036	1.027	$\nu_s$ C-O-C
1.233	1.239	$\nu_{as}$ C-O-C
1.395	1.374	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>
1.447	1.466	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
1.544	1.544	$\nu$ C-C ( <i>Ar</i> <sub>tiofeno</sub> )
1.735	1.735	$\nu$ C=O (de éster)
2.850	2.858	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> , $\nu_s$ CH <sub>3</sub>
2.869	2.869	
-	2.929	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub>
2.954	2.954	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>
3.112	3.116	$\nu$ C-H ( <i>Ar</i> <sub>tiofeno</sub> )

Além disso, o espectro do MeOxT contém uma banda em 1.735 cm<sup>-1</sup> de C=O de éster que foi atribuída a presença de espécies oxidadas. Entretanto, a reação de transesterificação e a subsequente purificação do HexOxT fez com que houvesse uma diminuição significativa na contribuição dessa banda no espectro desse composto em relação ao MeOxT.

O HexOxT foi, então, caracterizado por <sup>1</sup>H RMN para confirmar sua estrutura química e sua pureza. A formação do HexOxT foi comprovada pelo aparecimento dos sinais correspondentes ao grupo hexila (sinais 4 a 9, Figura 18), pois somente o sinal 4 foi observado no espectro de <sup>1</sup>H RMN do MeOxT (espectro não apresentado).

**Figura 18** - Espectro de <sup>1</sup>H RMN do HexOxT purificado em CDCl<sub>3</sub> e a possível correlação entre seus sinais e os hidrogênios presentes na sua molécula.

**Tabela 12** - Sinais observados no espectro de  $^1\text{H}$  RMN do HexOxT purificado (Figura 18), seus respectivos deslocamentos químicos e áreas sob os mesmos.

Sinal	Número esperado de hidrogênios	Área do sinal	$\delta$ (ppm)
1	1	1,0	7,1
2	1	1,0	6,2
3	1	1,0	6,7
4	2	2,1	3,9
5	2	2,2	1,7
6	2	2,3	1,4
7, 8	4	4,7	1,3
9	3	3,4	0,9
$\text{CHCl}_3$ residual	-	-	7,2
$\text{H}_2\text{O}$ residual	-	-	1,5

Os deslocamentos químicos dos sinais contidos no espectro do HexOT estão de acordo com os esperados para os hidrogênios presentes na sua molécula e, as áreas sob seus sinais apresentaram pequenas variações em relação aos números de hidrogênios esperados. Entretanto, não foi possível realizar a caracterização por análise elementar desse monômero, o que permitiria uma melhor avaliação de sua pureza, pois o rendimento dessa reação foi de apenas 30% em massa.

#### 2.4 Síntese e caracterização dos derivados do politiofeno

O rendimento total de cada reação está apresentado na Tabela 13. É importante observar que constam nesses cálculos as frações insolúveis dos polímeros, que estão presentes na maioria dos polímeros obtidos a partir deste método polimerização devido possivelmente a formação de entrecruzamentos<sup>83</sup>. A quantidade dessas frações insolúveis varia em reações de polimerização utilizando um mesmo tipo de monômero, sugerindo que essa característica reacional ainda não pode ser controlada. Além disso, a funcionalização da cadeia lateral do anel tiofênico com grupos reativos resulta na obtenção de derivados do politiofeno com elevada fração insolúvel, o que pode comprovar a participação dessas cadeias laterais na formação do entrecruzamento.

No entanto, os rendimentos das frações solúveis não foram calculados neste trabalho, pois não foi possível encontrar um solvente comum para todos os derivados sintetizados que pudesse ser utilizado em tal determinação.

**Tabela 13** - Rendimento total (em massa) das reações de polimerização.

Monômero	Nomenclatura da Reação	Rendimento total (% , massa)
HT	PHT-01	36
	PHT-02	80
	PHT-03	91
DT	PDT-01	77
	PDT-02	83
TAcDR1	PTAcDR1-01	82
TAcHex	PTAcHex-01	36
	PTAcHex-02	17
	PTAcHex-03	21
HexOxT	PHexOxT-01	97
ELT	PELT-01	70
TAA	PTAA-01	61

A seguir serão apresentados os resultados das caracterizações desses produtos. Apenas um espectro de FTIR e de  $^1\text{H}$  RMN será apresentado para as polimerizações dos monômeros que foram feitas mais de uma vez. Os demais espectros não foram apresentados por serem similares aos que serão discutidos.

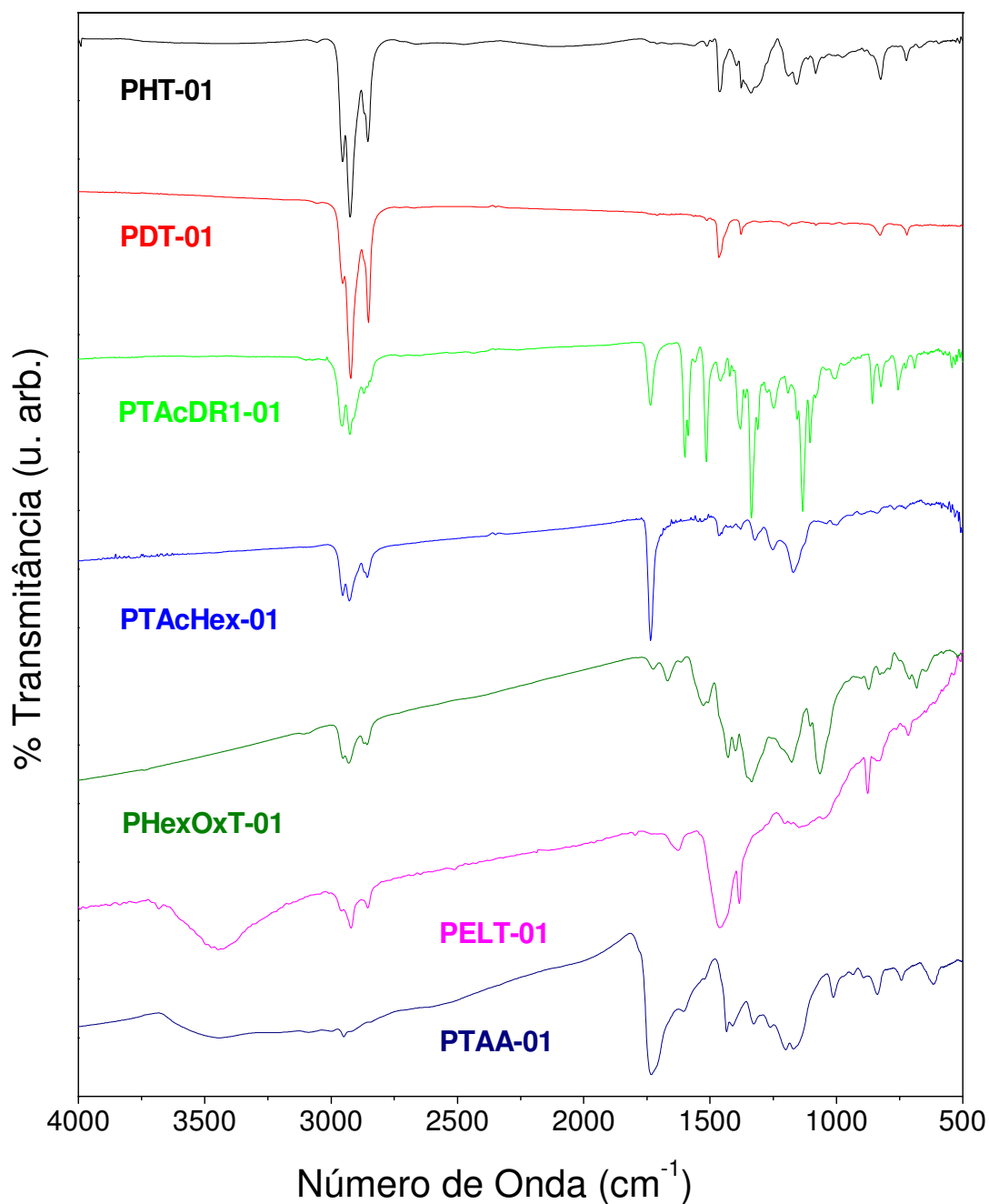
#### 2.4.1 Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FTIR)

A Figura 19 contém os espectros de FTIR dos sete tipos de derivados do politiofeno sintetizados. Esses espectros foram obtidos a partir dos produtos reacionais sem serem submetidos ao processo de desdopagem. A atribuição das principais bandas presentes nesses espectros estão apresentadas na Tabela 14.

Bandas de deformações axiais simétricas e assimétricas dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , na região entre  $2.870$  a  $2.970\text{ cm}^{-1}$ , estão presentes em todos os espectros expostos nessa figura, mas apresentam maior intensidade relativa nos derivados alquilados sintetizados, isto é, PHT-01 e PDT-01. Tal fato ocorre porque as moléculas desses compostos são basicamente formadas por ligações do tipo C-H e C-C (aromáticas e alifáticas), enquanto que as moléculas dos demais compostos apresentam outros grupos funcionais em suas estruturas (C=O, O-H,  $\text{N}^{\equiv}\text{O}$ , entre outros) como será discutido posteriormente.

Além das bandas descritas acima, os espectros dos derivados alquilados, principalmente o PHT-01, também apresentaram as bandas em  $\sim 1.390$ ,  $1.180$ ,  $1.160$  e  $1.084$

$\text{cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas a cadeia polimérica oxidadas (dopadas)<sup>84</sup>. Entretanto, essas bandas não foram observadas nos espectros dos demais derivados sintetizados.



**Figura 19** - Espectros de FTIR dos derivados do poliofenô sintetizados obtidos a partir da fração solúvel dos mesmos em  $\text{CHCl}_3$  na forma de filmes sobre janelas de  $\text{NaCl}$ , com exceção do PELT-01 e PTAA-01 cujos espectros foram obtidos para os mesmos na forma de pastilhas de  $\text{KBr}$  (fração total). Foi apresentado apenas um espectro para cada reação de polimerização de um dado monômero.

**Tabela 14** - Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de FTIR apresentados na Figura 19, onde  $\nu_{as}$  é a deformação axial assimétrica,  $\nu_s$  é a deformação axial simétrica e  $\delta$  é a deformação angular<sup>82</sup>.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )							Atribuição das bandas
PHT-01	PDT-01	PTAcDR1-01	PTAcHex-01	PHexOxT-01	PELT-01	PTAA-01	
825	825	825	830	829	829	836	$\delta$ (fora do plano) C-H de anel tiofênico 2, 3, 5 substituído
-	-	-	-	1.065	1.030	-	$\nu$ C(anel)-O-C (éter), $\nu$ C-O (álcool primário)
-	-	1.336	-	-	-	-	$\nu_s$ N=O ( <i>Ar</i> -NO <sub>2</sub> )
1.377	1.377	1.379	1.379	-	-	-	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>
-	-	-	-	-	1.438	1.433	$\delta$ (no plano) O-H
1.463	1.464	-	1.468	-	-	-	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>
1.514	1.516	-	1.514	1.512	1.522	-	$\nu$ C=C ( <i>Ar</i> <sub>tiofeno</sub> )
-	-	1.514	-	-	-	-	$\nu_{as}$ N=O ( <i>Ar</i> -NO <sub>2</sub> )
-	-	1.599	-	-	-	-	$\nu$ C=C ( <i>Ar</i> <sub>benzeno</sub> )
-	-	-	-	-	-	1.730	$\nu$ C=O (de ácido)
-	-	1.737	1.737	1.727	-	-	$\nu$ C=O (de éster)
2.854	2.852	2.852	2.860	2.857	2.847	-	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> , $\nu_s$ CH <sub>3</sub>
2.924	2.922	2.926	2.927	2.929	2.922	-	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub>
2.954	2.954	2.953	2.961	2.954	2.961	-	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>
3.105	3.105	3.106	3.100	3.107	-	-	$\nu$ C-H ( <i>Ar</i> <sub>tiofeno e benzeno</sub> )
-	-	-	-	-	3.437	3.443	$\nu$ O-H (de ácido e de álcool)

O espectro do PTAcDR1-01 apresenta as bandas de deformação de C=O do grupo éster em 1.737 cm<sup>-1</sup> e de N=O do grupo nitro ligado ao anel aromático em 1.336 e 1.514 cm<sup>-1</sup>, que também estavam presentes no espectro de FTIR do monômero TAcDR1 (vide Figura 14). Essa banda de deformação axial do grupo C=O de éster também foi observada no espectro do PTAcHex-01. E, ambos os derivados esterificados, PTAcDR1-01 e PTAcHex-01, não apresentaram indícios da ocorrência da hidrólise ácida de seus grupos éster, o que poderia ter sido promovida pelo ácido clorídrico (HCl) que é liberado durante a reação de polimerização<sup>50, 85</sup>.

A estrutura química do PHexOxT-01 foi confirmada pela presença das bandas em 1.065 e 1.256  $\text{cm}^{-1}$  características de deformação axial do grupamento C(anel)-O-C e, das bandas em 2.857 e 2.929  $\text{cm}^{-1}$  provenientes de deformação axial do grupo  $\text{CH}_2$ . A presença destas últimas comprovam que a cadeia lateral alquiloxi permaneceu intacta durante a reação de polimerização do monômero HexOxT, cujo espectro de FTIR foi apresentado na Figura 17.

Os polímeros PELT-01 e PTAA-01 também foram submetidos a análise por FTIR. Contudo, essas análises foram feitas na forma de pastilhas com KBr, o que levou a obtenção de espectros da fração total desses polímeros ao invés da fração solúvel em  $\text{CHCl}_3$ . Esses espectros apresentaram uma menor resolução do que os obtidos para os demais polímeros. Tal fato dificultou a caracterização de todas as bandas presentes nos mesmos. Assim, suas comprovações estruturais foram baseadas apenas na presença de uma banda na região de 1.730  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do PTAA-01, que é atribuída a deformação do grupo  $\text{C}=\text{O}$  característico de ácido carboxílico; e, das bandas de deformação da ligação C-O de álcool primário em  $\sim 1.050 \text{ cm}^{-1}$  e de deformação da ligação de O-H em 3.440  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do PELT-01.

Alguns autores têm reportado a dificuldade de se obter homopolímeros a partir da reação de polimerização oxidativa do 3-etanoltiofeno, devido a substituição nucleofílica parcial dos grupos OH por átomos de cloro<sup>85-87</sup>. Della Casa et al. utilizou um método de polimerização semelhante ao deste trabalho e determinou por análise elementar um valor de 17% (em mol) de ocorrência dessa substituição<sup>85</sup>. Entretanto, este fato não foi observado no espectro de FTIR do PELT-01, pois nestes não estavam presentes bandas de deformação características de C-Cl que ocorrem na região de 550 a 850  $\text{cm}^{-1}$  ou a forte banda de deformação do grupo  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  que ocorre entre 1.300 e 1.240  $\text{cm}^{-1}$ <sup>81</sup>.

Além das características apresentadas acima, a comparação dos espectros de FTIR dos monômeros (os espectros do HT, DT e ELT não foram apresentados) e dos produtos das reações de polimerização revela o desaparecimento de uma banda na região de 750 a 780  $\text{cm}^{-1}$ , que é atribuída a deformação em fase de C-H fora do plano do único grupo  $-\text{CH}=\text{CH}-$  de um anel tiofênico monosubstituído (3-substituído)<sup>81</sup>, e o surgimento de uma banda fraca por volta de 830  $\text{cm}^{-1}$ , que é característica da deformação angular fora do plano de C-H de anéis tiofênicos 2,3,5-substituídos. Esses dois fatores podem ser utilizados para comprovar a ocorrência das reações de polimerização pretendidas<sup>85</sup> e, ainda, a banda característica de anéis tiofênicos 2,3,5-substituídos também evidencia a formação preferencial de ligações do tipo  $\alpha-\alpha'$  (ligações nas posições 2 e 5 do anel tiofênico), em detrimento dos defeitos do tipo  $\beta$  (ligações nas posições 2 e 4 do anel tiofênico).



A ocorrência de defeitos do tipo- $\beta$  têm sido reportados para derivados do politiofeno que possuam grupos com característica doadora de elétrons ligados diretamente a posição 3 do anel tiofênico<sup>48</sup>. Este é o caso do oxigênio presente na cadeia lateral do HexOxT, mas este tipo de defeito não foi verificado no PHexOxT-01 a partir de sua caracterização por FTIR.

Assim, os espectros de FTIR dos produtos das reações de polimerização comprovaram as estruturas dos polímeros pretendidos. Entretanto, para uma melhor caracterização químico-estrutural, esses produtos foram analisados, quando possível, por <sup>1</sup>H RMN.

#### 2.4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (<sup>1</sup>H RMN)

A Figura 20 apresenta os espectros de <sup>1</sup>H RMN dos produtos das reações de polimerização PHT-01, PDT-01, PTAcDR1-01, PTAcHex-01 e PHexOxT-01, sendo que a correlação com os hidrogênios presentes nas estruturas químicas dos polímeros pretendidos estão ilustradas na Figura 21, marcados de forma alfabética. Os produtos das reações de polimerização PELT-01 e PTAA-01 não foram caracterizados por essa técnica por serem insolúveis nos solventes deuterados disponíveis.

O sinais *a*, *b* e *c* que aparecem nas regiões alifáticas dos espectros do PHT-01, PDT-01, PTAcHex-01 e PHexOxT-01 são atribuídos aos átomos de hidrogênio do grupo CH<sub>3</sub> (*sinial a*) e de alguns grupos CH<sub>2</sub> (*siniais b e c*) da cadeia lateral. Os deslocamentos químicos desses sinais são semelhantes nos quatro polímeros, aparecendo em aproximadamente 0,87, 1,30 e 1,65 ppm, respectivamente. Entretanto, os mesmos apresentam diferentes áreas e/ou intensidades relativas nessas amostras, sendo observado, por exemplo, que o sinal *b* é mais significativo em relação ao sinal *a* no PDT-01, o que não acontece para os demais. Isso ocorre porque o sinal *b* do PDT-01 é referente a uma maior quantidade de hidrogênios presentes nos grupos CH<sub>2</sub> de sua cadeia lateral.

A melhor maneira para se analisar essas diferenças e confirmar a estrutura de cada um dos polímeros seria o cálculo da área sob os sinais, o que não pode ser feito nesses espectros devido a presença de um sinal em 1,54 ppm que se sobrepõe aos sinais *b* e *c*. Tal sinal é atribuído a presença de hidrogênios contidos nas moléculas de água residual presentes no CDCl<sub>3</sub><sup>88</sup>.

Os espectros do PHT-01 e do PDT-01 apresentam ainda os *siniais d*, que aparecem na forma de dois picos em 2,55 e 2,80 ppm. Esses sinais são atribuídos aos hidrogênios do grupo

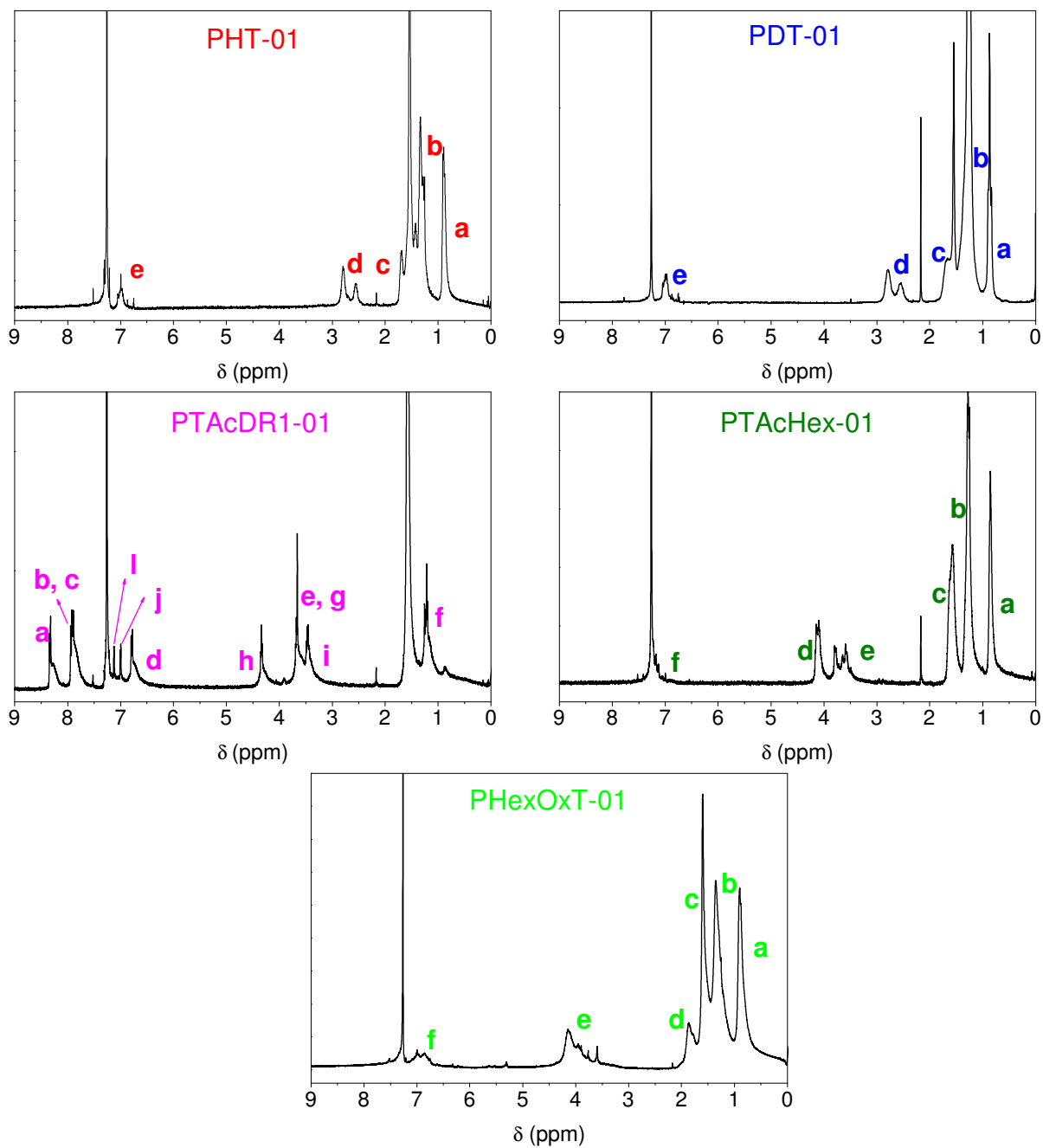
CH<sub>2</sub> ligado diretamente ao anel tiofênico e, os dois picos são devido as diferenças configuracionais da cadeia polimérica, conforme será discutido posteriormente.

Somando-se a isso, as partes aromáticas dos espectros desses derivados alquilados caracterizam-se pela presença de um único pico pouco definido (7,0 ppm), que foi atribuído ao hidrogênio ligado na posição 4 do anel tiofênico (*sinais e*). A ausência de sinais provenientes dos hidrogênios ligados nas posições 2 e 5 do anel tiofênico pode ser usada para confirmar a ocorrência das polimerizações do PHT-01 e PDT-01 e a ausência de defeitos do tipo-β nos produtos dessas reações.

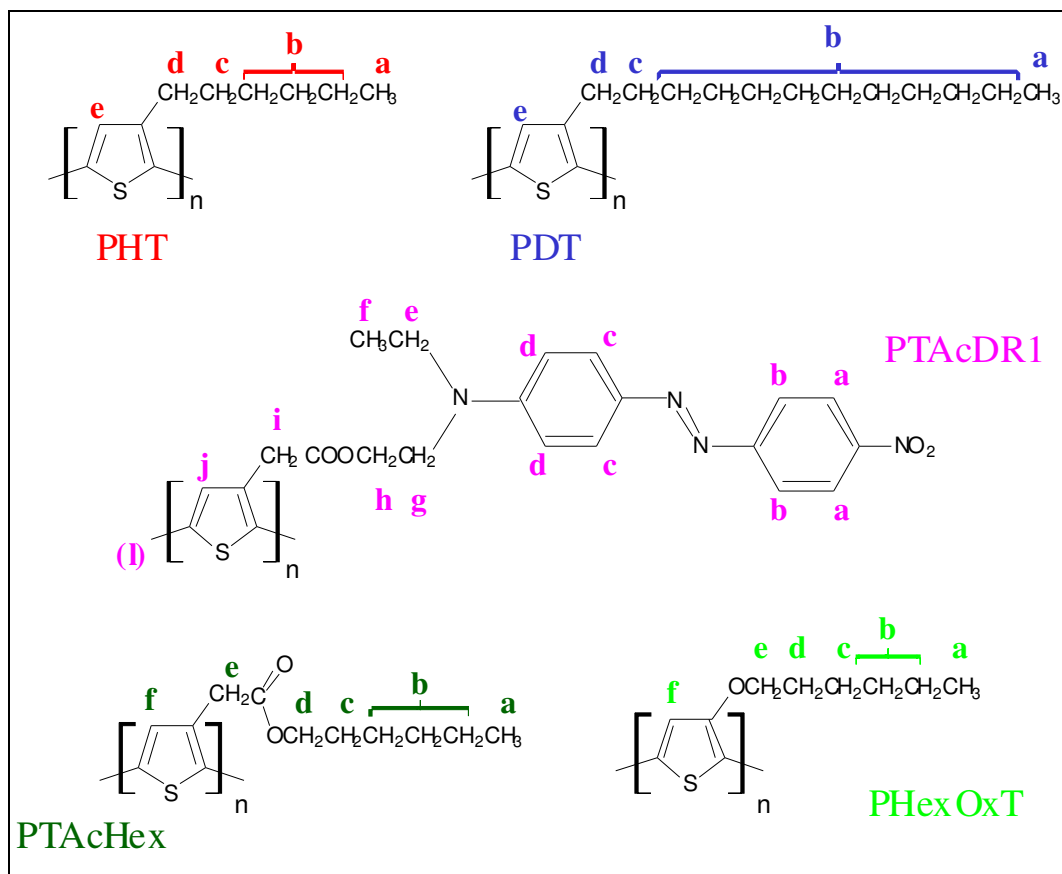
O mesmo não ocorreu no espectro do PTAcDR1-01, que além do sinal referente ao hidrogênio ligado na posição 4 do anel tiofênico (*sinal j*), também apresentou o *sinal l* que é referente ao hidrogênio ligado a posição 5 desse anel. Já o sinal relativo ao hidrogênio ligado na posição 2 do anel tiofênico não foi observado, possivelmente devido a sobreposição do sinal referente ao hidrogênio do CHCl<sub>3</sub> residual, que aparece em 7,26 ppm<sup>88</sup>. Isso pode ser devido a ocorrência limitada da reação de polimerização, a presença de unidades monoméricas residuais ou a formação de defeitos do tipo-β, o que deverá ser mais bem discutido após a submissão desse composto a caracterização por HPSEC (seção 2.4.3).

Além disso, a parte aromática do espectro deste composto é caracterizada pelos sinais *a, b, c, d* (além dos anteriormente discutidos – *j* e *l*), que são relativos aos prótons ligados aos anéis benzênicos contidos em sua cadeia lateral. E, a parte alifática desse espectro apresenta os sinais *e, f, g, h, i* que também são provenientes de hidrogênios presentes na cadeia lateral desse composto e que foram discutidos anteriormente para a comprovação estrutural do monômero TAcDR1 (Figura 15, seção 2.3.1.1).

Os espectros de <sup>1</sup>H RMN dos monômeros TAcHex e HexOxT, que foram discutidos nas seções 2.2.1.1 e 2.2.1.2, respectivamente, podem ser utilizados para a comprovação estrutural dos produtos das reações de polimerização do PTAcHex-01 e do PHexOxT-01. Neste caso, o alargamento de *sinais e* e a ausência dos sinais relativos aos hidrogênios ligados nas posições 2 e 5 do anel tiofênico nos espectros do PTAcHex-01 e do PHexOxT-01 confirmam a ocorrência das polimerizações pretendidas.



**Figura 20** - Espectros de  $^1\text{H}$  RMN dos produtos das reações de polimerização PHT-01, PDT-01, PTAcDR1-01, PTAcHex-01 e PHexOxT-01 e a possível correlação entre seus sinais e os hidrogênios presentes em suas respectivas estruturas químicas apresentadas na Figura 21.



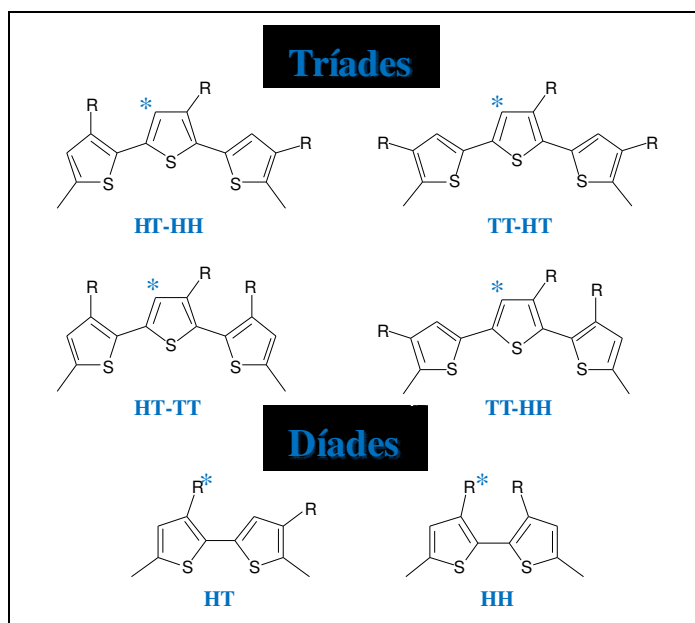
**Figura 21** - Estruturas químicas dos polímeros PHT, PDT, PTAcDR1, PTAcHex e PHexOxT pretendidos e a possível correlação dos hidrogênios contidos em suas estruturas e os sinais observados nos seus espectros de  $^1\text{H}$  RMN apresentados na Figura 20.

Além da confirmação estrutural dos polímeros pretendidos, a espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN também é uma ferramenta útil para a caracterização configuracional das cadeias poliméricas formadas durante a reação de polimerização oxidativa. Isso porque as cadeias dos politiofenos podem assumir as configurações cabeça-cabeça (HH), ou cauda-cauda (TT) e cabeça-cauda (HT).

Para a determinação dessas configurações faz-se uso de dois sinais que aparecem em regiões distintas do espectro de  $^1\text{H}$  RMN de um derivado do politiofeno: o sinal correspondente ao hidrogênio ligado na posição 4 do anel tiofênico e os hidrogênios do grupo  $\text{CH}_2$  ligado diretamente ao mesmo<sup>89-91</sup>. Neste caso, o sinal na região aromática do espectro pode ser constituído por até 4 picos provenientes das 4 tríades configuracionais possíveis, enquanto que os dois sinais pertencentes ao grupo  $\text{CH}_2$  da região alifática são devido ao dois tipos de díades configuracionais possíveis para um poli(3-R-tiofeno). As estruturas dessas díades e tríades configuracionais estão apresentadas na Figura 22.

Estimativas das regioregularidades desses polímeros podem, então, serem feitas utilizando-se as intensidades e ou áreas relativas sob esses picos. No entanto, esse cálculo

depende da boa resolução desses sinais, o que somente foi observado para as díades do grupo metileno dos polímeros PHT-01 e PDT-01.



**Figura 22** - Tríades e díades configuracionais para o poli(3-R-tiofeno). O asterisco (\*) sinaliza a posição sob investigação<sup>90</sup>.

Neste caso, o sinal em 2,55 ppm é atribuído a díade HH e o em 2,79 ppm corresponde a díade HT, resultando em 63% de HT e 37% de HH para o PHT-01, e 67% de HT e 33% de HH para o PDT-01. Esses valores estão de acordo com os observados na literatura para os derivados 3-alkilsubstituídos do politiofeno<sup>43</sup>.

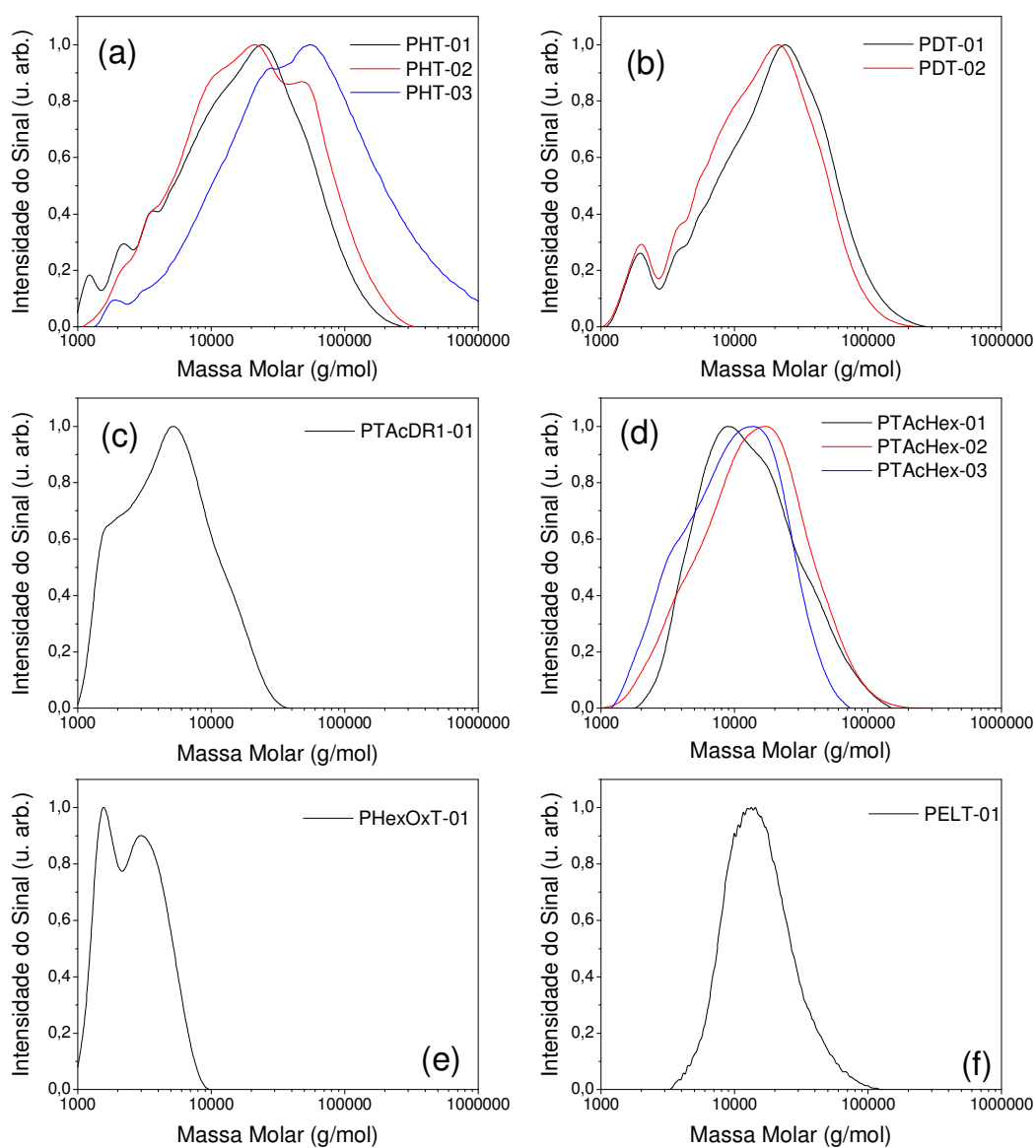
Portanto, as estruturas dos polímeros pretendidos, com exceção do PELT-01 e do PTAA-01 que não puderam ser analisados, foram comprovadas por <sup>1</sup>H RMN, cujos resultados corroboraram com as observações apresentadas nas suas análises por FTIR.

### 2.4.3 Cromatografia de Exclusão por Tamanho de Alta Eficiência (HPSEC)

As determinações das massas molares médias das frações solúveis em THF do PHT-01, 02 e 03, do PDT-01 e 02, do PTAcDR1-01, do PTAcHex-01, 02 e 03, e do PHExOxT-01 e, em NMP do PELT-01 foram feitas por HPSEC, sendo que suas curvas de distribuições de massa molar estão apresentadas na Figura 23 (a-f). O PTAA-01 não foi caracterizado por esta

técnica devido a sua insolubilidade em THF e NPM, que são os solventes possíveis de serem utilizados no equipamento em questão.

Os valores de massa molar ponderal média ( $M_w$ ), da massa molar numérica média ( $M_n$ ) e da polidispersividade ( $M_w/M_n$ ) desses polímeros estão dispostos na Tabela 15. Nesta tabela também estão apresentados os valores do grau de polimerização médio numérico ( $GP_n$ ) obtido por  $M_n/MMUR$ , onde MMUR representa as massas molares para as unidades repetitivas de cada polímeros, que são: 166,30 g/mol para o HT, 250,47 g/mol do DT, 436,52 g/mol do TAcDR1, 226,33 g/mol para o TAcHex, 182,30 g/mol para o HexOxT e 127, 20 g/mol para o ELT.



**Figura 23** - Curvas de distribuições de massas molares obtidos por HPSEC em THF (a) PHT, (b) PDT, (c) PTAcDR1, (d) PTAcHex, (e) PHexOxT; e em NMP (f) PELT.

Os formatos das curvas de distribuição dos produtos PHT e PDT são semelhantes, apresentando pequenas quantidades de frações de baixa massa molar (~500 - 2.000 g/ mol). O PHT-03 apresentou os maiores valores de massas molares médias ( $GP_n$  igual a 124), o que a princípio não pode ser explicado, pois todas as reações de polimerização foram realizadas sob as mesmas condições experimentais. Os produtos das reações de polimerização dos demais derivados alquilados apresentaram  $GP_n$  semelhantes, inserindo-se no intervalo de 35 a 65, sendo que os menores valores foram obtidos para as polimerizações do DT. Esse fato pode ser consequência da menor reatividade do DT comparado ao HT na reação de polimerização, devido ao maior efeito estérico da sua cadeia lateral alquilada que contém o dobro de carbonos em relação a cadeia lateral do PHT.

**Tabela 15** - Valores de massas molares médias, ponderal e numérica, da polidispersividade e do grau de polimerização médio numérico ( $GP_n$ ) obtidos por HPSEC para os produtos das reações de polimerização.

Polímero	Reação de Polimerização	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$GP_n$
PHT	01	8.400	26.500	3,1	50
	02	10.900	32.900	3,0	65
	03	20.700	116.000	5,6	124
PDT	01	9.900	27.300	2,7	40
	02	8.700	22.000	2,5	35
PTAcDR1	01	3.600	6.200	1,7	8
	01	9.500	18.000	1,9	42
PTAcHex	02	9.200	19.700	2,1	41
	03	6.900	12.900	1,9	30
PHexOxT	01	2.300	2.900	1,2	12
PELT	01	13.000	18.000	1,4	102

Os efeitos eletrônicos e estéricos promovidos pela cadeia lateral sobre a reatividade do anel tiofênico neste tipo de polimerização foram discutidos anteriormente por outros pesquisadores<sup>45, 46</sup> e na introdução deste trabalho (seção 2.1).

Os valores de massas molares médias desses derivados alquilados têm a mesma ordem de grandeza dos encontrados na literatura para polímeros que foram obtidos a partir reações de polimerização oxidativa com  $FeCl_3$  utilizando diferentes procedimentos experimentais<sup>92-95</sup>. Além disso, é necessário ressaltar que essa comparação tem apenas caráter ilustrativo, pois os valores de massas molares médias obtidos por HPSEC são sensíveis às condições experimentais utilizadas nessa caracterização, as quais nem sempre estão claramente descritas nos trabalhos publicados.

O efeito estérico sobre a reatividade de um determinado monômero durante a reação de polimerização oxidativa também pode ser observado comparando-se os produtos das

reações de polimerização do TAcDR1 e do TAcHex, pois os polímeros PTAcHex-01, 02 e 03 apresentaram GP<sub>n</sub> do que o PTAcDR1. Isso pode ser consequência da presença do grupo azobenzênico, que é um grupo volumoso, na cadeia lateral do TAcDR1, enquanto que o TAcHex apresenta apenas uma cadeia alquilada ligada a carbonila do grupo éster.

Essa baixa conversão de tiofenos azosubstituídos já foi reportada por outros autores<sup>46, 58, 59</sup>. Gonçalves obteve curvas de distribuições semelhantes a apresentada neste trabalho, e GP<sub>n</sub> variando entre 6,6 e 10 para o PTAcDR1 (chamado naquele trabalho de PAzT). No entanto, no trabalho citado, o PTAcDR1 foi obtido a partir de uma reação de polimerização oxidativa com FeCl<sub>3</sub> utilizando a mistura dos solventes nitrometano e tetracloreto de carbono<sup>41</sup>.

Portanto, o baixo GP<sub>n</sub> e a ausência de sinal abaixo de 1.000 g/mol na curva de distribuição de massa molar do PTAcDR1-01 comprova que a presença do *signal I* no espectro <sup>1</sup>H RMN desse composto (seção 2.4.2) é devido ao grande número de terminações de cadeia nesse polímero, descartando-se assim as possibilidades da ocorrência de defeitos do tipo-β e da presença de monômero residual.

Já os produtos das três reações de polimerização do TAcHex apresentaram curvas de distribuição com formatos semelhantes, resultando em GP<sub>n</sub> próximos. No entanto, as massas molares médias dos PTAcHex são menores do que as obtidas por Bizarri et al. para politiofenos de cadeias laterais alquiléster de estruturas químicas semelhantes a do PTAcHex<sup>50</sup>.

Apesar de baixos, os valores de massa molar e de GP<sub>n</sub> do PHexOxT-01 são comparáveis a aqueles apresentados para diferentes poli(3-alkiloxitiofenos)<sup>48, 96</sup>. He et al. atribuíram essa menor conversão dos poli(3-alkiloxitiofenos) em relação aos poli(3-alkiltiofenos) ao efeito estérico promovido pelo átomo de oxigênio ligado a essa posição. Para isso, os autores compararam o ângulo formado entre a cadeia polimérica e a cadeia lateral do poli(3-hexiltiofeno) e do poli(3-heptoxitiofeno), obtendo os valores de 124,4° e 110,8°, respectivamente. Ainda, segundo He et al., quanto menor for esse ângulo, maior será o efeito estérico imposto pela cadeia lateral sobre o anel tiofênico.

E, por fim, não foi possível encontrar na literatura valores de massas molares médias do PELT que pudessem ser utilizadas para a comparação com o polímero sintetizado neste trabalho. Isso porque pesquisadores têm obtido produtos essencialmente insolúveis a partir da reação de polimerização do 3-etanoltiofeno<sup>86</sup>, entretanto, o valor de M<sub>n</sub> obtido para o PELT-01 (em NMP) é bem próximo ao de outros derivados sintetizados, tais como PHT, PDT e PTAcHex.



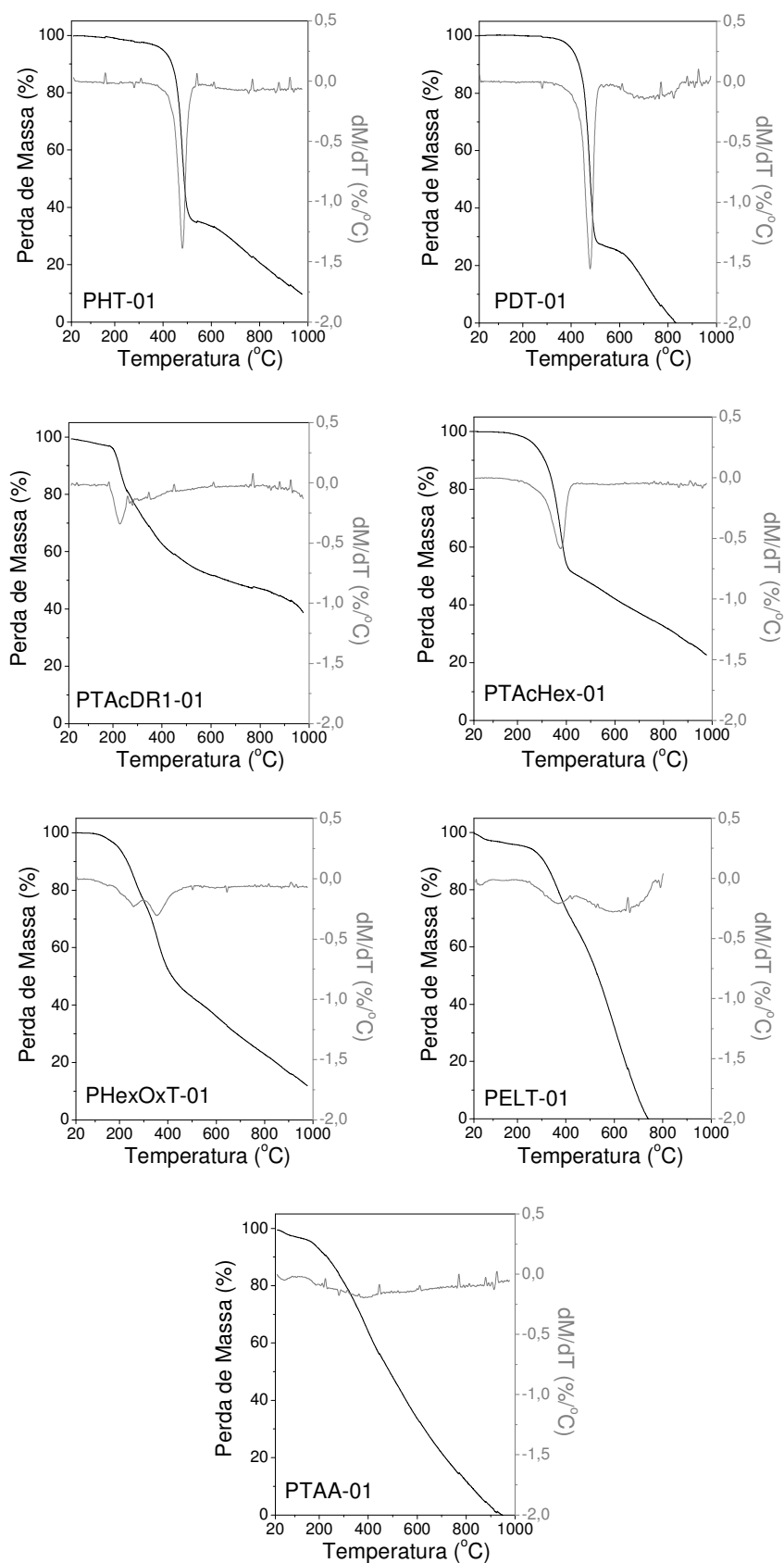
#### 2.4.4 Termogravimetria (TG)

As curvas de TG (Termogravimetria) e DTG (derivada da Termogravimetria) dos derivados do politiofeno sintetizados (apenas primeira reação de polimerização de cada tipo de monômero) foram apresentadas na Figura 24 visando a caracterização da estabilidade térmica desses polímeros.

As temperaturas iniciais de decomposição ( $T_i$ ) dessas amostras foram calculadas pelo método das tangentes<sup>97</sup> e apresentadas na Tabela 17. Essa tabela também exibe as temperaturas para 50% de decomposição ( $T_{50\%}$ ), as temperaturas em que estão centrados os picos de decomposição e as porcentagens de massas residuais.

A estabilidade térmica desses polímeros é dependente do tipo de cadeia lateral que está ligada ao anel tiofênico, como pode ser visto na Figura 24. Enquanto que os derivados PHT-01, PDT-01, PTAcDR1-01, PTAcHex-01 e PTAA-01 (este último pouco resolvido) apresentam apenas uma etapa de decomposição, os derivados PHexOxT-01 e PELT-01 apresentam duas etapas de decomposição. Nesses dois últimos, a primeira etapa pode ser atribuída a perda da cadeia lateral e a segunda devido a decomposição da cadeia principal. Já nos demais a decomposição de ambas ocorre simultaneamente ou seguidamente, o que não possibilita sua resolução em separado<sup>48, 87, 92</sup>.

Os maiores valores de temperatura inicial de decomposição foram obtidos para os derivados alquilados (PHT-01 e PDT-01), isto deve-se a menor reatividade de suas cadeias laterais, que são compostas por hidrocarbonetos, que apresentam uma maior dificuldade de degradação.



**Figura 24** - Curvas TG-DTG dos derivados dos politiofenos sintetizados (apenas as primeiras reações) obtidas a 10°C/min sob fluxo de N<sub>2</sub>.

**Tabela 16** - Resultados da análise por termogravimetria (TG) dos derivados do politiofeno sintetizados (apenas primeira reação), onde  $T_i$  é a temperatura inicial de decomposição e  $T_{50\%}$  é a temperatura na qual a amostra perdeu 50% de sua massa.

Amostra	$T_i$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Picos de Decomposição (°C)	Massa Residual (%)
PHT-01	360	486	480	10
PDT-01	360	479	480	0
PTAcDR1-01	180	660	230	39
PTAcHex-01	310	450	374	23
PHexOxT-01	195	417	257, 354	12
PELT-01	290	530	370, 600	0
PTAA-01	130	486	392	0

Já os menores valores de temperatura inicial de decomposição foram obtidos para o PTAA-01 e PHexOxT-01, respectivamente, devido a relativa facilidade de oxidação de suas cadeias laterais em relação aos outros derivados. Além disso, as baixas temperaturas iniciais de decomposição de poli(3-alkiloxitiofenos) têm sido atribuídas a ocorrência de defeitos do tipo- $\beta$ , que segundo He et al. tornariam o sistema mais reativo<sup>92</sup>. Entretanto, não foi verificada a formação desses defeitos no PHexOxT-01 durante sua caracterização por FTIR e <sup>1</sup>H RMN.

O termograma do PTAcDR1-01 mostra que esse polímero é termicamente estável até 180°C, quando é iniciada sua degradação. Tal temperatura é mais baixa do que as observadas para os derivados alquilados e podem ser atribuídas a introdução do grupo lateral azobenzênico. Mais especificamente, Chittibabu et al. atribuiu as baixas temperaturas iniciais de degradação de copolímeros azosubstituídos do politiofeno às baixas temperaturas de degradação do grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) ligado ao anel benzênico<sup>98</sup>.

Entretanto, também pode ser observado na Tabela 16 que o PTAcDR1-01 foi o que apresentou maior  $T_{50\%}$ , o que é consequência da presença dos anéis benzênicos que são mais resistentes a degradação térmica do que cadeias alquiladas, por exemplo<sup>92, 98</sup>. Gonçalves obteve um valor de  $T_{50\%}$  para o PTAcDR1 igual ao apresentado neste trabalho, mas a temperatura inicial de decomposição obtida por Gonçalves foi maior ( $T_i \sim 230^\circ\text{C}$ ), possivelmente devido ao maior crescimento da sua cadeia polimérica ( $GP_n \sim 10$ )<sup>41</sup>. Esse efeito da massa molar sobre a estabilidade térmica de derivados do politiofeno foi anteriormente discutida por Gan et al.<sup>99</sup>.

A presença de uma cadeia alquilada ligada a carbonila do grupo éster no PTAcHex-01 torna esse polímero mais estável do que o PTAcDR1-01, o que pode ser comprovado pela sua maior temperatura inicial de degradação. Contudo, a troca da cadeia azobenzênica pela

alquilada tem efeito inverso na  $T_{50\%}$ , pois a ausência dos anéis benzênicos no PTAcHex-01 provoca uma diminuição dessa temperatura.

Já a perda de massa inicial observada no termograma do PELT-01 foi atribuída a perda de água e, por isso, sua temperatura inicial de degradação foi determinada como sendo 290°C. Tal valor é mais alto do que o obtido para o mesmo derivado sintetizado por Kim et al. (156°C), entretanto este utilizou uma rota de síntese diferente da usada neste trabalho, promovendo a inserção de grupos protetores da hidroxila antes da sua polimerização<sup>87</sup>.

#### 2.4.5 Caracterização dos polímeros desdopados por FTIR e HPSEC

Os rendimentos das reações de polimerização (PHT-01, 02 e 03; PDT-01 e 02; PHexOxT-01) após os processos de remoção das suas frações insolúveis, desdopagens e reprecipitações foram de aproximadamente 45% (em massa). Tais procedimentos não alteraram de maneira significativa os espectros de FTIR desses polímeros com exceção do PHT (espectros não apresentados).

Os espectros dos derivados alquilados desdopados (PHT e PDT) caracterizaram-se pela presença da deformação C-H do anel tiofênico ( $\sim 3.050\text{ cm}^{-1}$ ), dos grupos metila e metileno (na região de  $2.840\text{ a }3.000\text{ cm}^{-1}$ ) e da deformação angular simétrica do grupo metila em  $1.454\text{ cm}^{-1}$ . Contudo, pode ser notada a ausência das bandas no espectro do PHT-01 em  $\sim 1.390, 1.180, 1.160\text{ e }1.084\text{ cm}^{-1}$  que foram atribuídas na secção 2.4.1 a presença de cadeias poliméricas oxidadas (dopadas)<sup>84</sup>. E, esse fato pode ser utilizado para comprovar a ocorrência da desdopagem pretendida.

A principal diferença observada no espectro de FTIR do PHexOxT-01 desdopado em relação ao não desdopado é a maior intensidade das bandas correspondentes aos grupos metila e metileno (na região de  $2.840\text{ a }3.000\text{ cm}^{-1}$ ) no espectro do polímero desdopado. Isso ocorre porque no espectro do polímero antes da desdopagem essas bandas estavam encobertas pela forte absorção do bipólaron<sup>84</sup>, assim, o aumento da intensidade dessas bandas pode comprovar a ocorrência da desdopagem das cadeias desse polímero.

Após a confirmação por FTIR da desdopagem pretendida e da ausência de modificações estruturais significativas nos polímeros submetidos a esse processo, os mesmos foram caracterizados por HPSEC.

Suas curvas de distribuição de massa também não foram apresentadas, pois seus formatos não sofreram modificações significativas em relação as curvas apresentadas na Figura 23. Assim sendo, a Tabela 17 contém os valores das suas massas médias numéricas ( $M_n$ ), das polidispersividades ( $M_w/M_n$ ) e dos graus de polimerização numéricos ( $GP_n$ ) dos polímeros desdopados.

**Tabela 17** - Resultados das caracterizações por HPSEC dos polímeros desdopados ( $M_n$ ,  $M_w/M_n$  e  $GP_n$ ).

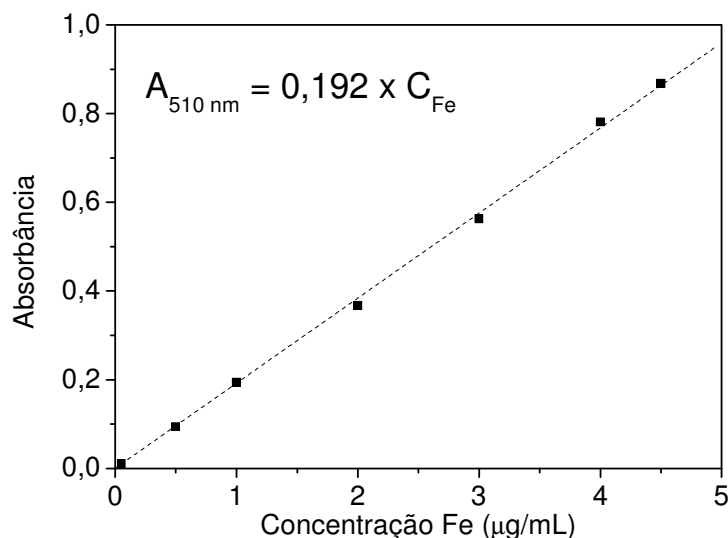
Amostra	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$GP_n$
PHT-01des	8.100	3,0	49
PHT-02des	10.500	2,7	63
PHT-03des	10.900	3,0	65
PDT-01des	11.600	2,8	46
PDT-02des	7.800	2,7	31
PHexOxT-01des	3.100	1,5	17

Os valores apresentados na tabela acima são próximos dos obtidos para os polímeros antes da desdopagem (Tabela 15), com exceção do PHT-03des, cujo valor de  $GP_n$  calculado variou de 124 para 65 após o procedimento de desdopagem. Uma possível explicação para esse fato é a baixa solubilidade das frações de alta massa molar em clorofórmio, que foi o solvente utilizado para a solubilização das amostras submetidas aos processos de remoção das frações insolúveis e de desdopagens. Tais frações são melhor solubilizadas em THF que é o solvente utilizado para a análise por HPSEC e, por isso, essas frações foram observadas na curva de distribuição de massa molar do PHT-03 antes de ser submetido ao processo de desdopagem (Figura 23(a)). Então, o processo de remoção das frações insolúveis do PHT-03 em clorofórmio pode ter promovido a remoção dessas frações de alta massa molar.

#### 2.4.6 Curva de calibração e determinação do teor de ferro total nas amostras poliméricas.

A curva de calibração apresentada na Figura 25 foi preparada segundo procedimento descrito na seção 2.2.5, nela a obediência à lei de Beer estende-se ao intervalo estudado (0,05 a 4,5 $\mu$ g/mL) para o comprimento de onda de 510 nm, cuja equação resultante para esse comprimento de onda foi  $C_{Fe} = A_{510\text{ nm}}/0,192$  com  $R = 0,9995$ . Tal equação foi utilizada para a obtenção do teor de Fe total nas amostras reais cujos valores foram apresentados na

Tabela 18 para os derivados do politiofeno antes de serem submetidos ao processo de desdopagem e, na Tabela 19 para os derivados do politiofeno que foram submetidos ao processo de desdopagem.



**Figura 25** - Curva de calibração para a determinação do teor de ferro nos produtos das reações de polimerização.

A maior porcentagem em massa de ferro foi obtida para o PTAA-01 isso porque além do ferro estar presente na forma de dopante da cadeia polimérica, ele também pode estar na forma de contra-íon dos ânions carboxilatos da cadeia lateral.

Com exceção desse polímero, todos os demais apresentaram porcentagens de ferro inferiores a 1%. O segundo maior valor foi apresentado pelo PTAcHex-01 (0,88%) que foi discrepante dos valores encontrados para as outras duas reações de polimerização do TAcHex (PTAcHex-02 e 03), provavelmente devido ao diferente método de precipitação utilizado para este primeiro (seção 2.2.2).

A porcentagem de ferro em derivados do politiofeno é influenciada pelo tipo de cadeia lateral do anel tiofênico, como pode ser observado na Tabela 18, pois essas cadeias laterais alteram a tendência oxidação do anel tiofênico. Além disso, também pode ser observado que essa porcentagem varia em reações de polimerização de um mesmo monômero, em que foram utilizados o mesmo procedimento experimental, possivelmente devido a variáveis nos processos de precipitação e de lavagem desses produtos reacionais.

**Tabela 18** - Determinação colorimétrica do ferro total nos derivados do politiofeno sintetizados.

Amostra	Absorbância (510 nm)	Concentração de Fe ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	% Fe (em massa)
PHT-01	0,067	0,35	0,15
PHT-02	***	***	***
PHT-03	0,037	0,19	0,10
PDT-01	***	***	***
PDT-02	0,096	0,50	0,20
PTAcDR1-01	0,137	0,71	0,34
PTAcHex-01	0,680	3,54	0,88
PTAcHex-02	0,189	0,98	0,15
PTAcHex-03	0,095	0,49	0,08
PHexOxT-01	0,075	0,39	0,57
PTAA-01	0,650	3,38	1,70
PELT-01	0,050	0,26	0,12

\*\*\* não determinado

Exemplos de porcentagens de ferro em amostra de PHT foram apresentados por Abdou et al.<sup>76</sup>, variando de 3,2% após a polimerização para 0,05% (em massa) após procedimentos de desdopagem. Já Hu et al. expôs valores que variavam entre 0,85 e 1,54% (em massa) para diferentes poli(3-alkiloxitiofenos) antes de sua desdopagem<sup>48</sup>.

A eficiência do processo de desdopagem utilizado neste trabalho pode ser comprovada a partir da determinação de ferro, pois os valores de porcentagem de ferro que anteriormente eram iguais ou maiores do que 0,1% passaram a ser menores que 0,1%, como pode ser observado na Tabela 19.

**Tabela 19** - Determinação colorimétrica de ferro total nos derivados do politiofeno sintetizados e desdopados.

Amostra	Absorbância (510 nm)	Concentração de Fe ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	% Fe (em massa)
PHT-01de	0,086	0,45	0,07
PHT-02de	0,002	0,01	~0
PHT-03de	0,063	0,33	0,08
PDT-01de	0,012	0,06	0,01
PDT-02de	0,046	0,24	0,04
PHexOxT-01de	0,071	0,37	0,06

## 2.5 Conclusões preliminares

Os monômeros não disponíveis comercialmente e que eram necessários para a obtenção dos derivados dos politiofeno pretendidos, isto é TAcDR1, TAcHex e HexOxT, foram sintetizados com êxito. Foi observado que a alteração do procedimento usado na reação de esterificação e, posteriormente, do procedimento de purificação de seu produto resultaram

na obtenção de um menor rendimento reacional para o TAcHex comparado ao TAcDR1. As técnicas de caracterização químico-estrutural demonstraram a formação dos monômeros pretendidos, no entanto, os derivados esterificados apresentaram algumas impurezas não identificadas, mesmo após os processos de purificação.

O procedimento de polimerização foi primeiramente modificado devido a indisponibilidade do solvente  $\text{CCl}_4$  que era anteriormente utilizado em tal reação. Um método alternativo foi encontrado e utilizado na obtenção dos derivados do politiofeno pretendidos. A comprovação químico-estrutural desses polímeros foi feita por FTIR e  $^1\text{H}$  RMN, sendo que este último também forneceu informações a respeito de aspectos configuracionais das cadeias poliméricas dos derivados alquilados (PHT e PDT).

A técnica de HPSEC foi utilizada para a determinação da distribuição de massa molar dos produtos da cada reação de polimerização. Esses produtos também foram caracterizados quanto sua estabilidade térmica por TG e quanto ao teor de ferro pelo método espectrofotométrico com orto-fenantrolina.

Pode ser observado que as reações de polimerização oxidativa com  $\text{FeCl}_3$  são de difícil controle, uma vez que reações de um mesmo tipo de monômero podem resultar em produtos com diferentes graus de solubilidade, curvas de distribuição de massa molar e diferentes teores de ferro. Além disso, observou-se que a presença de diferentes cadeias laterais ligadas ao anel tiofênico exerce elevada influência sobre a reatividade deste anel nessas reações, devido a seus efeitos eletrônicos e estéricos sobre o mesmo e isso resulta em efeitos mais pronunciados sobre as propriedades dos polímeros obtidos.

Finalmente, alguns derivados sintetizados foram submetidos a um procedimento de desdopagem (remoção de íons ferro). Esse procedimento mostrou-se eficaz para a remoção dessas impurezas e não resultou em modificações estruturais nas cadeias que pudessem comprometer sua futura utilização em sensores.

Assim, os derivados dos politiofenos sintetizados e caracterizados químico-estruturalmente foram utilizados na confecção de filmes conforme será apresentado na seção seguinte deste trabalho.



## 3 Preparo e caracterização dos filmes dos derivados do politiofeno

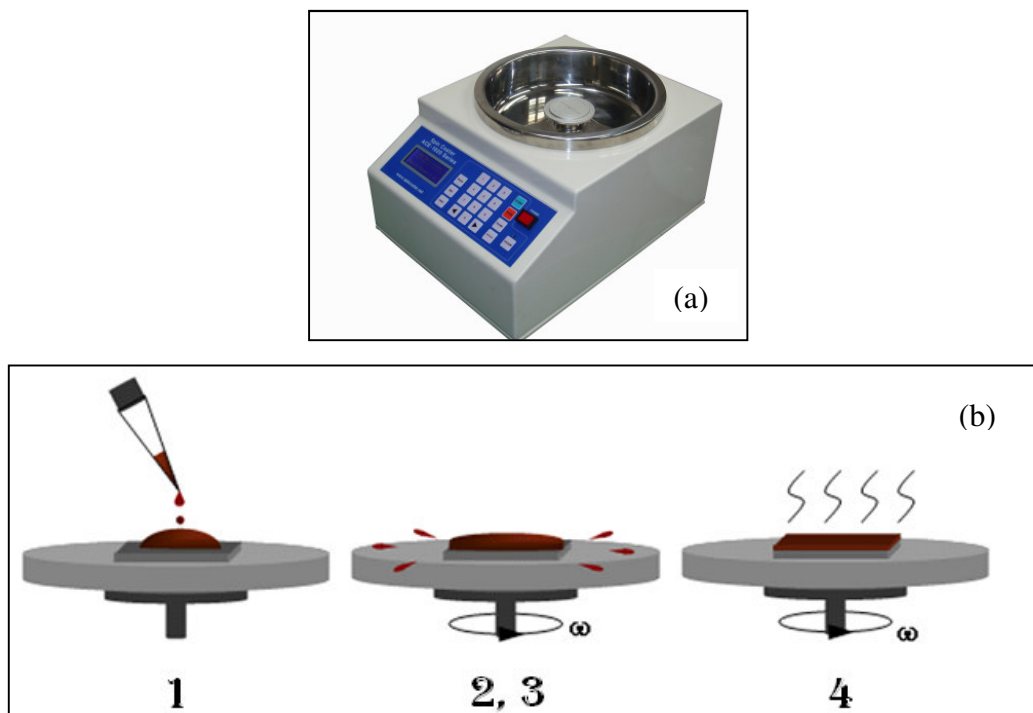
Muitas das aplicações comerciais e científicas dos polímeros têm sido exploradas para os mesmos na forma de filmes, principalmente filmes finos. Várias técnicas têm sido utilizadas para a obtenção de filmes de derivados do politiofeno, dentre elas “*casting*”, “*spin coating*”, “*dip-coating*”, Langmuir-Blodgett e automontagem. As duas primeiras técnicas destacam-se entre as demais devido sua simplicidade de execução e amplo uso e, por isso, foram aplicadas neste trabalho para a obtenção dos filmes dos derivados do politiofeno.

### 3.1 Metodologia utilizada para a obtenção e a caracterização dos filmes poliméricos

#### 3.1.1 Obtenção dos filmes poliméricos

Filmes dos derivados do politiofeno solúveis em clorofórmio, isto é, PHT, PDT, PTAcDR1, PTAcHex, PHexOxT foram obtidos pelo método *spin coating*. Esse método é simples e utilizado para a fabricação de filmes finos e uniformes através de um equipamento chamado *spinner* (Figura 26 (a)). O substrato ao qual o filme será depositado é preso ao *spinner* por sucção. O polímero é dissolvido em um solvente, geralmente volátil, e depositado sobre o substrato, que é rotacionado a velocidade, aceleração e tempo controlados<sup>100</sup>.

O processo de *spin coating* é geralmente dividido em quatro etapas que são: (1) deposição, (2, 3) aceleração e rotação do substrato e (4) evaporação do solvente, apresentadas na Figura 26 (b). Dentre as variáveis que influenciam a espessura final do filme estão a velocidade de rotação, o tempo de rotação, a viscosidade, a densidade e a concentração da solução, a volatilidade do solvente e a temperatura de deposição.



**Figura 26** - (a) Exemplo de um *Spinner* utilizado para a obtenção de filmes poliméricos pelo método *spin coating*. (b) Etapas de formação de um filme *spin coated*.

Já os filmes dos derivados do politiofeno insolúveis em clorofórmio (PTAA e PELT) foram obtidos pelo método *casting*. Esta técnica consiste apenas na deposição da solução contendo o polímero sobre o substrato desejado, seguida pela evaporação do solvente em condições ambientais ou controladas (temperatura e/ ou vácuo). As condições a serem utilizadas são características de cada polímero e do solvente utilizado e influenciam na homogeneidade do filme formado.

Antes de iniciar a descrição do procedimento utilizado para a obtenção dos filmes, a Tabela 20 apresenta uma lista de cada polímero sintetizado e a aplicação na qual seus filmes foram utilizados, pois diferentes substratos e métodos para a limpeza desses substratos foram utilizados de acordo com a futura aplicação do filme polimérico.

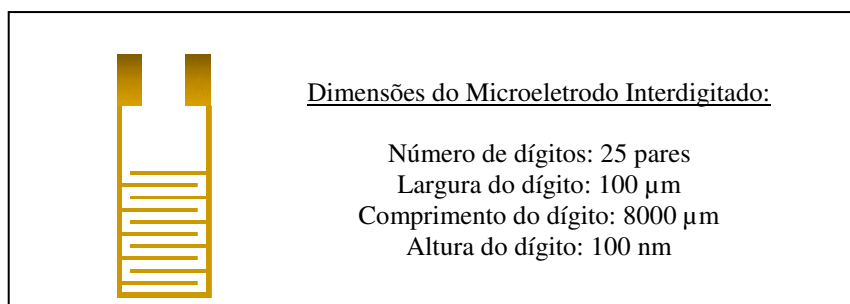
Assim, lâminas de vidro B270 foram inicialmente lavadas com detergente e água destilada para a deposição dos filmes que foram utilizados nas suas caracterizações e nos ensaios dos sensores óticos. Depois de secas, essas lâminas foram colocadas em uma solução de 2 ou 10% de KOH (hidróxido de potássio) e água (10%, em volume) em etanol, sendo deixadas no ultra-som por 15 minutos. Decorrido esse tempo, as lâminas foram lavadas com água Milli-Q e secas com álcool isopropílico quente e jato de  $N_2$ .

**Tabela 20** - Correlação entre os produtos das reações de polimerização e as aplicações dos filmes desses produtos, sendo que os polímeros utilizados para o estudo dos sensores elétricos foram anteriormente aplicados em suas caracterizações elétricas.

<b>Polímero</b>	<b>Reação</b>	<b>Aplicação</b>
<b>PHT</b>	<b>01des</b>	Sensor ótico
	<b>02des</b>	Caracterização do filme, Sensor ótico
	<b>03des</b>	Sensor elétrico
<b>PDT</b>	<b>01des</b>	Caracterização do filme, Sensor ótico
	<b>02des</b>	Sensor elétrico
<b>PTAcDR1</b>	<b>01</b>	Caracterização do filme, Sensor ótico, Sensor elétrico
<b>PTAcHex</b>	<b>01</b>	Caracterização do filme, Sensor ótico
	<b>02</b>	Sensor ótico
	<b>03</b>	Sensor elétrico
<b>PHexOxT</b>	<b>01des</b>	Caracterização do filme, Sensor ótico, Sensor elétrico
<b>PELT</b>	<b>01</b>	Caracterização do filme, Sensor ótico, Sensor elétrico
<b>PTAA</b>	<b>01</b>	Caracterização do filme, Sensor ótico, Sensor elétrico

Já os filmes que foram utilizados nos ensaios dos sensores elétricos foram depositados sobre lâminas de vidro B270 contendo microeletrodos de ouro interdigitados como o apresentado na Figura 27. O processo para a produção desses microeletrodos foi longo e envolveu vários colaboradores. Inicialmente foi necessário preparar a máscara que seria usada para sua deposição, depois foi realizado o processo de fotolitografia seguida pela deposição do metal sobre o vidro. As etapas de fotolitografia e deposição metálica foram realizadas no Laboratório de Microfabricação (LMF) pertencente ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela aluna de doutorado, com colaboração da Dra. Clarissa A. Olivati e auxílio do Dr. Angelo L. Gobbi e sua equipe.

As concentrações das soluções poliméricas, os solventes e os métodos de limpeza e de preparo utilizados para as confecções dos filmes que serão empregados em suas caracterizações e nos sensores óticos estão apresentados na Tabela 21. Contudo, outras soluções de concentrações diversificadas foram feitas para o preparo de filmes com diferentes espessuras, conforme será discutido na seção posterior (seção 3.1.2).



**Figura 27** - Ilustração e dimensões do microeletrodo de ouro que será utilizado para as medidas elétricas.

**Tabela 21** - Concentração polimérica, solvente e método de preparo utilizado para a obtenção dos filmes poliméricos que serão utilizados para as caracterizações e os sensores óticos.

Polímero	Método de limpeza do substrato	Método de preparo do filme	Concentração (mg/mL)	Solvente
PHT-01 e 02des	KOH (2%)	<i>Spin coating</i>	10,0	clorofórmio
PDT-01des	KOH (2%)	<i>Spin coating</i>	10,0	clorofórmio
PTAcDR1-01	KOH (2%)	<i>Spin coating</i>	6,0	clorofórmio
PTAcHex-01 e 02	KOH (2%)	<i>Spin coating</i>	10,0	clorofórmio
PHexOxT-01des	KOH (2%)	<i>Spin coating</i>	10,0	clorofórmio
PELT-01	KOH (10%)	<i>Casting</i>	0,50	DMF
PTAA-01	KOH (10%)	<i>Casting</i>	0,25	NMP/ xileno (80% vol.)

Os parâmetros utilizados para a obtenção dos filmes que serão aplicados no estudo dos sensores elétricos são diferentes dos sensores óticos, pois é necessário a obtenção de filmes mais espessos para os ensaios elétricos. Assim, especialmente para o PTAcHex fez se uso da técnica *casting* ao invés da *spin coating*, visto que não havia massa desse polímero suficiente para obtenção de soluções com a concentração necessária para atingir a espessura desejada dos filmes por *spin coating*. De modo a simplificar a comparação, os parâmetros utilizados para a obtenção dos sensores elétricos estão apresentados na Tabela 22.

**Tabela 22** - Concentração polimérica, solvente e método de preparo utilizado para a obtenção dos filmes poliméricos que serão utilizados para as os sensores elétricos.

Polímero	Método de limpeza do substrato	Método de preparo do filme	Concentração (mg/mL)	Solvente
PHT-03des	KOH (2%)	<i>Spin coating</i>	11,0	clorofórmio
PDT-02des	KOH (2%)	<i>Spin coating</i>	20,0	clorofórmio
PTAcDR1-01	KOH (2%)	<i>Spin coating</i>	13,0	clorofórmio
PTAcHex-03	KOH (2%)	<i>Casting</i>	2,5	clorofórmio
PHexOxT-01des	KOH (2%)	<i>Spin coating</i>	20,0	clorofórmio
PELT-01	KOH (10%)	<i>Casting</i>	0,60	DMF
PTAA-01	KOH (10%)	<i>Casting</i>	1,50	NMP/ xileno (80% vol.)

Todos os filmes *spin coated* foram produzidos nas velocidades de 1000 rpm (sensores óticos) e 500 rpm (sensores elétricos), a aceleração do spinner foi 4, o tempo de rotação de 60 segundos e a temperatura de 25°C. O *spinner* utilizado foi o *Headway Research Photoresist*.

Os filmes *casting* do PTAA e PELT foram produzidos em estufa a vácuo nas temperaturas aproximadas de 30 e 70°C, respectivamente, e os filmes do PTAcHex usados nas medidas elétricas foram preparados em estufa a 40°C.

### 3.1.2 Caracterização dos filmes poliméricos

Esta seção tem como objetivo o estudo da influência das diferentes cadeias laterais do politiofeno sobre os aspectos de formação e propriedades dos seus filmes e, visa também a caracterização de algumas de suas propriedades, que são conhecidas por influenciar as respostas sensoras de filmes poliméricos. Alguns dos parâmetros mais importantes para essa aplicação são a espessura, a morfologia e as características superficiais desses filmes poliméricos<sup>28, 101</sup>.

Para isso, filmes de cada tipo de polímero com diferentes espessuras foram preparados a partir de soluções com concentrações variadas. Tais filmes foram submetidos a medidas de perfilometria em um equipamento Dektak150 e de Uv-vis em um espectrofotômetro Hitachi U-2001, ambos pertencente ao Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross”. Os dados coletados foram utilizados para a construção de uma curva de calibração de absorvância *versus* espessura do filme, que será utilizada na discussão dos resultados dos sensores óticos.

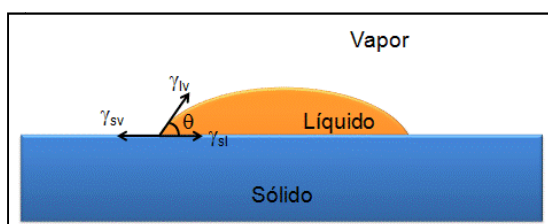
Depois, a homogeneidade dos filmes poliméricos foi avaliada por Microscopia Ótica de Transmissão, que foi realizada com um aumento de 50 vezes utilizando-se um equipamento Olympus BX41 pertencente ao Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” (IFSC/ USP).

A energia livre superficial dos filmes poliméricos também foram determinadas com o objetivo de avaliar as características superficiais dos mesmos. Essa determinação foi feita de forma indireta, a partir de medidas do ângulo de contato ( $\theta$ ) formado entre uma gota de um líquido e a superfície sólida dos filmes. A relação entre o ângulo de contato e a energia superficial é dada pela Equação de Young (equação 4). Young definiu que esse ângulo é

determinado pelo equilíbrio de três tensões interfaciais, isto é, a líquido-vapor ( $\gamma_{lv}$  ou  $\gamma_L$ ), a sólido-vapor ( $\gamma_{sv}$  ou  $\gamma_S$ ) e a sólido-líquido ( $\gamma_{sl}$ ), que estão apresentadas na Figura 28.

No entanto, na equação 5 apenas  $\theta$  e  $\gamma_L$  podem ser determinados experimentalmente, sendo necessária uma equação adicional (equação de estado) para a determinação de  $\gamma_S$  e  $\gamma_{sl}$ .

$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{sl} \quad (4)$$



**Figura 28** - Ilustração do ângulo de contato ( $\theta$ ) formado entre uma gota de um determinado líquido sobre uma superfície sólida, em equilíbrio, e as tensões interfaciais líquido-vapor ( $\gamma_{lv}$  ou  $\gamma_L$ ), sólido-vapor ( $\gamma_{sv}$  ou  $\gamma_S$ ) e sólido-líquido ( $\gamma_{sl}$ ).

Neste trabalho, a energia livre de superfície dos filmes foram calculadas através dos valores dos ângulos de contatos e das equações adicionais 5 e 6, que são resultantes do modelo inicialmente proposto por Owens e depois estendido pelo conceito de Fowkes<sup>102, 103</sup>. Nessas equações os índices  $d$  e  $p$  representam os componentes dispersivos e polares da energia superficial.

$$(1 + \cos\theta) \gamma_L = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (5)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (6)$$

Tais ângulos de contato foram medidos de maneira estática sobre os filmes poliméricos preparados como descrito anteriormente. Três medidas foram realizadas para cada líquido em cada tipo de polímero, para a obtenção de um valor médio. Essas medidas foram realizadas com o auxílio de um equipamento montado no Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” (IFSC/ USP) que é constituído basicamente por uma câmara CCD, um suporte nivelado colocado no foco da câmara, uma microseringa para colocação da gota e uma fonte de luz difusa. A obtenção da imagem da gota foi realizada com a ajuda de um computador com placa e programa de captura de imagens (*ImageProExpress 5.0*) e a determinação do ângulo foi realizada utilizando-se o programa de demonstração *Surftens 3.0*.

Além disso, os filmes poliméricos também foram caracterizados por medidas de Uv-vis e de fotoluminescência, que foram realizadas nos espectrofotômetros Hitachi U-2001 e Shimadzu RC5301, respectivamente, ambos pertencente ao Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” (IFSC/ USP).

Os espectros de emissão foram obtidos a partir da excitação nos comprimentos de onda de máxima absorção, utilizando-se um filtro de excitação que “cortava” comprimentos de onda abaixo de 400 nm. As aberturas das fendas de excitação e de emissão (*slit*) utilizadas foram de 10 para todos os filmes poliméricos, com exceção do PELT-01 no qual utilizou-se fendas com aberturas de 5.

Por fim, os filmes poliméricos sobre os microeletrodos de ouro interdigitados foram submetidos a medidas de corrente (*I*) *versus* tensão (*V*), pelo método de corrente contínua (*dc-direct current*) para avaliação de suas condutividades ( $\sigma$ ). A fonte utilizada para aplicação da tensão foi uma Keithley 238, que permite a variação de tensão entre -100 e 100 V e a leitura de corrente no intervalo de  $10^{-12}$  a 1A. No entanto, a variação de tensão utilizada neste trabalho foi apenas de -20 a 20 V. Essas medidas foram realizadas com auxílio da Dra. Clarissa A. Olivati e sua equipe no Laboratório de Filmes Finos e Caracterização Elétrica do Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP/ Rio Claro.

## 3.2 Resultados e discussões.

### 3.2.1 Curva de calibração de absorbância *versus* espessura do filme

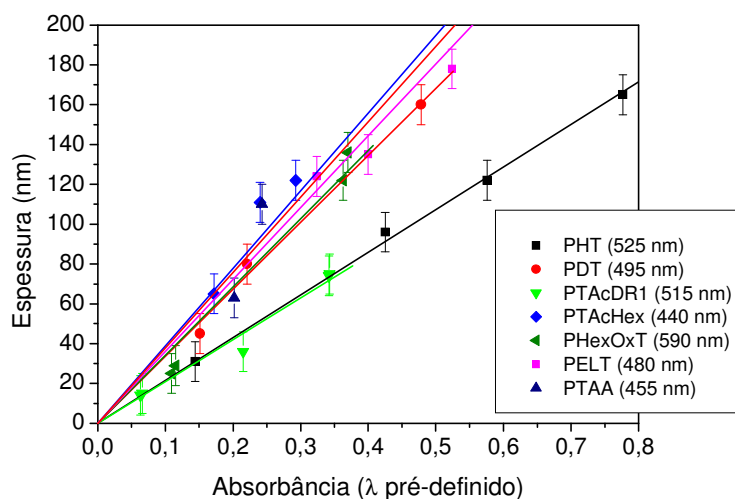
A espessura é uma característica do filme conhecida por afetar suas propriedades sensoras dos materiais, principalmente o tempo de resposta e a sensibilidade<sup>104</sup>. A obtenção da espessura de um filme pode ser feita de maneira indireta, para isso utiliza-se a Lei de Beer-Lambert, que diz: “Um feixe de radiação sofre uma atenuação exponencial ao atravessar um meio homogêneo”. Matematicamente, a mesma pode ser escrita como:

$$P = P_0 e^{-kx} \quad (7)$$

Onde  $k$  é o coeficiente de absorção,  $x$  é o caminho ótico, ou espessura de uma amostra sólida, e  $P_o$  e  $P$  são respectivamente as potências da radiação inicial e após passar pela amostra. Utilizando a equação que relaciona a absorbância de uma amostra com a potência da radiação ( $P$  e  $P_o$ ), obtemos a equação 8 que relaciona a absorbância com a espessura.

$$A = -\log T, (T = P/P_o) \Rightarrow A = 0,434 kx \Rightarrow x = c A \quad (8)$$

As constantes ( $c$ ) para cada derivado do politiofeno sintetizado foram determinadas a partir das curvas de calibração experimentais apresentadas na Figura 29, que correlacionam os valores de absorbância em um determinado comprimento de onda ( $A$ ) em função da espessura de um filme ( $x$ ). Contudo, é importante ressaltar que os comprimentos de onda utilizados para a construção dessas curvas foram os mesmos que serão utilizados para as análises das respostas sensoras óticas de tais materiais. Os valores de tais constantes e dos coeficientes de regressão linear ( $R$ ) das retas apresentadas na Figura 29 estão expostos na Tabela 23 e, essa tabela também apresenta os valores do coeficiente de absorção desses polímeros apenas com finalidade ilustrativa.



**Figura 29** - Curvas de calibração que correlacionam a espessura dos filmes dos diferentes derivados do politiofeno, em nanômetros, em função da absorbância dos mesmos em comprimentos de onda definidos previamente.



**Tabela 23** - Valores das constantes -  $c$ , em nanômetros, os valores dos coeficientes de regressão linear ( $R$ ) das equações que correlacionam a absorvância dos filmes poliméricos em um determinado comprimento de onda com a espessura (equação 8). Também é apresentado o coeficiente de absorção ( $k$ ) para cada polímero.

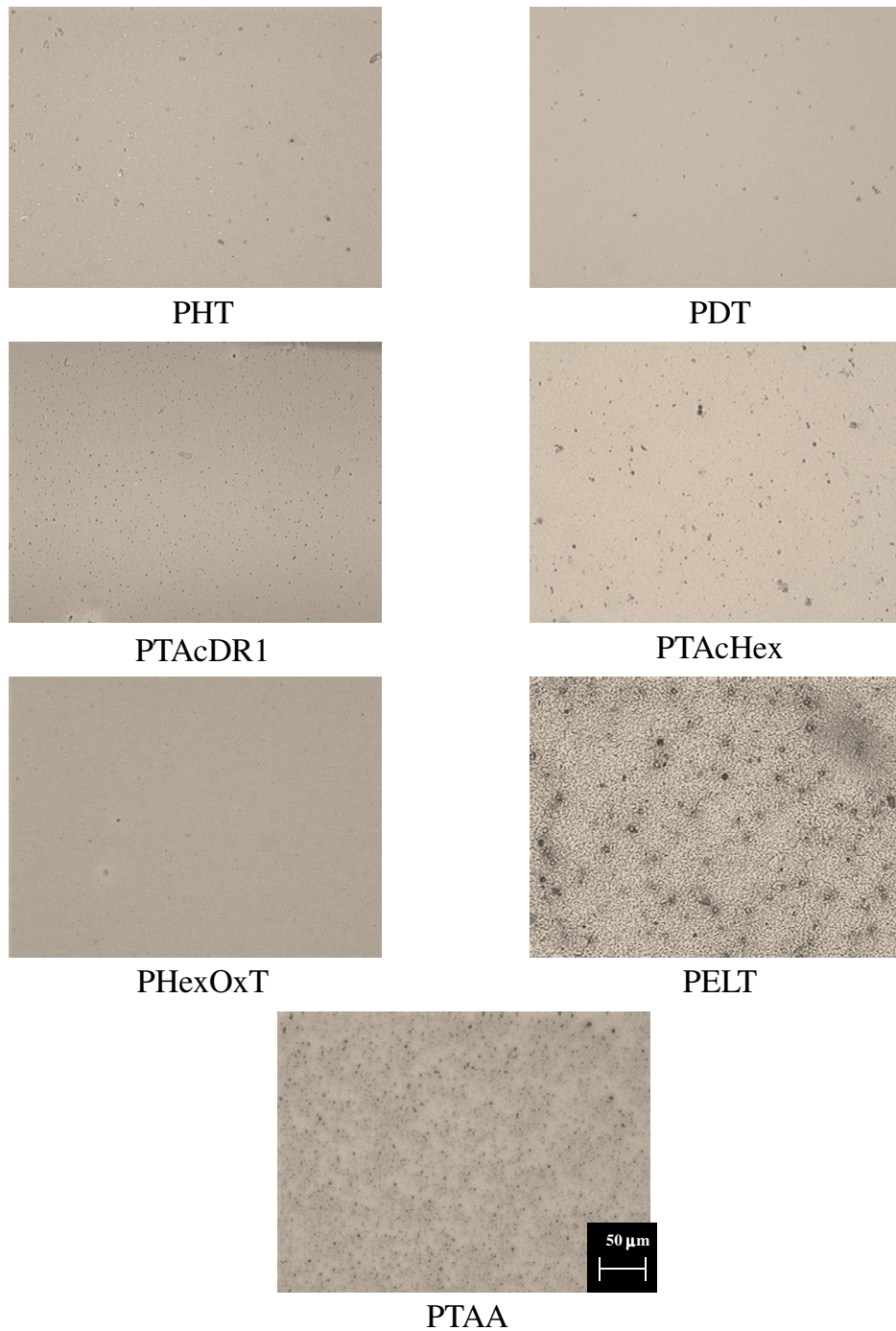
Polímero	$c$ (nm)	$R$	$k$ (nm <sup>-1</sup> )
PHT-02de	214±3	0,998	493
PDT-01de	336±10	0,995	774
PTAcDR1-01	210±9	0,987	483
PTAcHex-01	389±14	0,995	896
PHexOxT-01de	342±20	0,997	788
PELT-01	360±12	0,958	829
PTAA-01	378±23	0,982	871

### 3.2.2 Microscopia ótica de transmissão

Para caracterizar a homogeneidade dos filmes poliméricos, a Figura 30 apresenta as fotos obtidas a partir da análise por Microscopia Ótica de Transmissão dos mesmos com um aumento de 50 vezes.

Todos os preparados neste trabalho apresentaram a formação de aglomerados com diferentes quantidades e tamanhos. Dentre eles, os filmes do PELT e do PTAA foram os que apresentaram as maiores quantidades, enquanto que a menor quantidade foi observada no filme do PHexOxT seguido em ordem decrescente pelo PHT e pelo PDT.

A presença desses aglomerados sugere a precipitação dos polímeros durante a formação de seus filmes, uma vez que todas as soluções poliméricas foram filtradas com filtro Millipore de 0,45  $\mu\text{m}$  antes dos preparos desses filmes. Essa precipitação foi mais importante para os filmes poliméricos preparados pelo método *casting*, isto é, PELT e PTAA.



**Figura 30** - Fotos obtidas a partir da análise por microscopia ótica dos filmes poliméricos com um aumento de 50 vezes. A escala utilizada na imagem do PTAA é a mesma para todas as imagens e o intervalo marcado corresponde a 50 μm.

Essa formação de aglomerados contribui para a obtenção de filmes com superfícies de elevadas rugosidades, o que pode influenciar as propriedades sensoras desses filmes, pois aumenta suas áreas superficiais, o que será mais bem avaliado no Capítulo 4.

### 3.2.3 Medidas de ângulo de contato e determinação da energia livre superficial dos filmes poliméricos

Como uma forma de caracterizar a composição superficial dos filmes poliméricos, a Tabela 24 apresenta os valores médios dos ângulos de contato obtidos a partir do uso de diferentes líquidos e os valores de tensão superficial desses líquidos. É importante observar que alguns líquidos dissolveram os filmes poliméricos, nestes casos, como uma aproximação para o cálculo da energia livre superficial foi considerado que o ângulo de contato seria zero ( $0^\circ$ ).

**Tabela 24** - Tensão superficial dos líquidos<sup>105</sup> utilizados nas medidas de ângulo de contato e valores médios dos ângulos de contato para cada tipo de filme polimérico.

Líquido	Tensão Superficial do Líquido - $\gamma_L$ (mJ/m <sup>2</sup> )	Ângulo de Contato ( $\theta$ )**						
		PHT	PDT	PTAcDR1	PTAcHex	PHexOxT	PELT	PTAA
n-Hexadecano	27,8	*	*	8	*	10	16	12
Diiodometano	50,0	47	42	*	16	28	36	45
Formamida	59,0	81	85	64	81	65	*	*
Água	72,7	99	103	83	82	83	*	*

\* Não pode ser medido porque o líquido dissolve o filme. Para o cálculo da energia livre de superfície o ângulo foi considerado como sendo  $0^\circ$ .

\*\* O erro estimado para as medidas de ângulo de contato é de  $\pm 3^\circ$ .

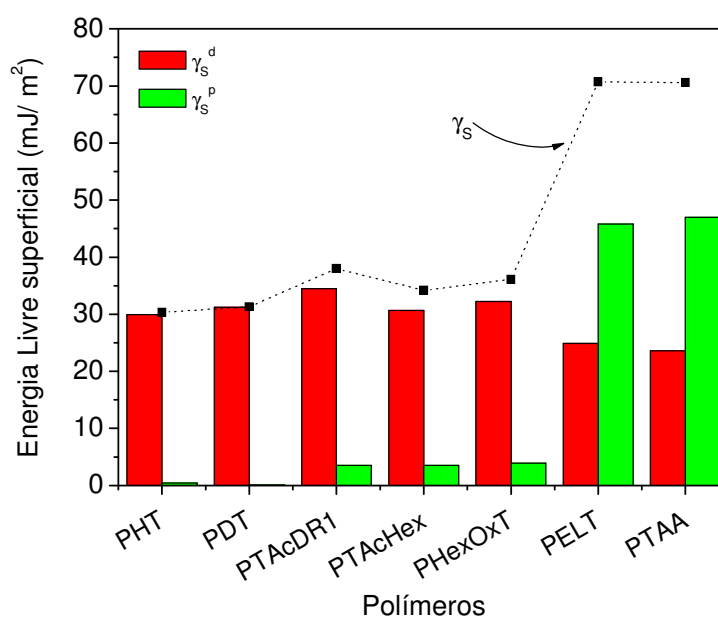
Os cálculos das energias livres superficiais dos filmes poliméricos foram realizados utilizando-se o modelo de Owens-Wendt conforme discutido na seção 3.1.2 e os valores obtidos foram apresentados na Tabela 25 e na forma do gráfico apresentado na Figura 31.

Para que um determinado polímero seja capaz de detectar um analito é necessário que ambos tenham algum grau de afinidade química. Neste trabalho, uma concepção da afinidade química superficial dos filmes poliméricos foi obtida a partir da suas energias livres de superfície. Assim sendo, pode-se afirmar a partir dos dados apresentados na Tabela 25, por exemplo, que o PELT e o PTAA apresentam a maior característica polar (maior hidrofiliabilidade) dentre os polímeros estudados, isso porque suas cadeias laterais apresentam grupos altamente polares que são uma hidroxila e um grupo ácido carboxílico, respectivamente. E, ainda, o PTAcDR1, o PTAcHex e o PHexOxT apresentam características polares maiores do que os derivados alquilados, isto é PHT e PDT, devido a presença de

grupos em suas cadeias laterais (éster e éter, respectivamente) que têm maior característica polar do que as cadeias laterais compostas apenas por hidrocarbonetos (PHT e PDT).

**Tabela 25** - Energia livre de superfície ( $\gamma_s$ ) dos filmes poliméricos e suas componentes dispersivas ( $\gamma_s^d$ ) e polar ( $\gamma_s^p$ ).

Polímero	Energia livre de superfície (mJ/ m <sup>2</sup> )		
	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$
<b>PHT</b>	30,3	29,9	0,4
<b>PDT</b>	31,3	31,2	0,1
<b>PTAcDR1</b>	38,0	34,5	3,5
<b>PTAcHex</b>	34,2	30,7	3,5
<b>PHexOxT</b>	36,1	32,2	3,9
<b>PELT</b>	70,7	24,9	45,8
<b>PTAA</b>	70,6	23,6	47,0



**Figura 31** - Ilustração dos valores de energia livre de superfície ( $\gamma_s$ ) e de seus componentes dispersivos ( $\gamma_s^d$ ) e polares ( $\gamma_s^p$ ) obtidos para os filmes poliméricos.

No entanto, as componentes polares do PTAcDR1, do PTAcHex e do PHexOxT são aproximadamente 10 vezes menores do que do PTAA e do PELT. Já o PHT e o PDT por apresentarem componentes polares aproximadamente nulas podem ser considerados altamente hidrofóbicos.

Assim, pode-se comprovar a influência do tipo de cadeia lateral ligada ao anel tiofênico nas características superficiais dos filmes. Possíveis correlações entre essas características e as propriedades de detecção de compostos orgânicos voláteis desses filmes serão discutidas no Capítulo 4.

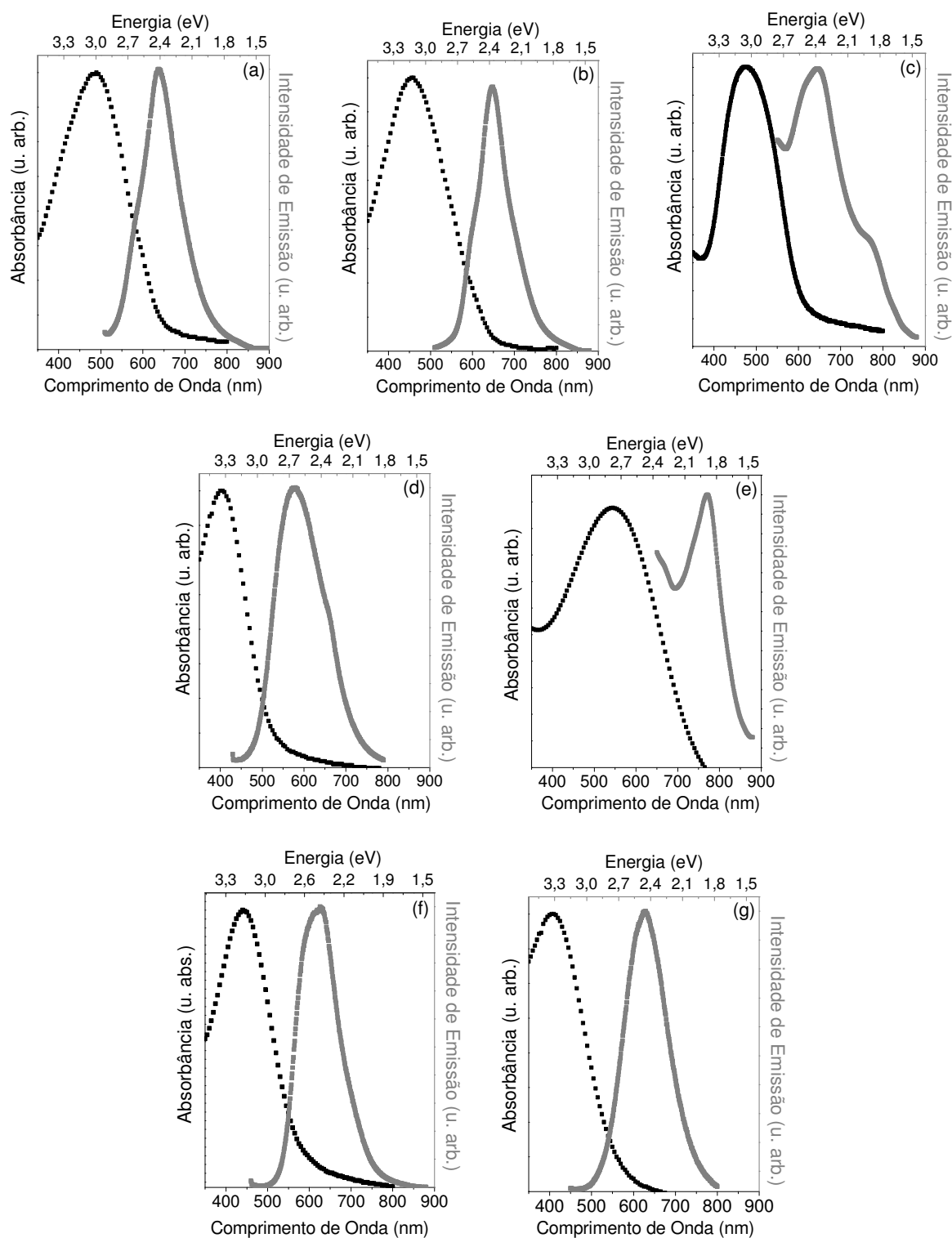
### 3.2.4 Espectroscopia de Ultravioleta-visível e de Fotoluminescência

Os espectros de absorção e emissão normalizados dos filmes dos polímeros PHT, PDT, PTAcDR1, PTAcHex, PHexOxT, PELT e PTAA foram apresentados na Figura 32. Os comprimentos de onda de máxima absorção e emissão, os valores de máxima absorbância e os comprimentos de onda utilizados para a excitação desses polímeros foram apresentados na Tabela 26.

Os espectros de absorção dos filmes dos derivados do politiofeno são caracterizados por: (a) uma região abaixo de 350 nm (não apresentada na Figura 32, pois o substrato utilizado em tais medidas foi vidro que corta a absorção nessa região) que está associada com transições localizadas  $\pi$ - $\pi^*$  do anel tiofênico e (b) uma região acima de 350 nm que é associada a transição interbanda  $\pi$ - $\pi^*$  das ligações insaturadas, cujos comprimentos de onda de máxima absorção ( $\lambda_{m\acute{a}x\ abs}$ ) variam de acordo com a extensão da conjugação<sup>92</sup>.

A presença de diferentes grupos laterais ligados ao anel tiofênico exerce influencia sobre o  $\lambda_{m\acute{a}x\ abs}$ , como pode ser observado na Tabela 26. Assim, por exemplo, o derivado PHexOxT apresenta uma maior extensão de conjugação, pois sua cadeia lateral tem a maior característica doadora de elétrons dentre todos os derivados sintetizados. Além disso, derivados do tipo do PHexOxT são descritos na literatura como possuidores de um efeito “ziper”, no qual o empacotamento de suas cadeias poliméricas na fase condensada resulta no arranjo lado a lado dos grupos metilênicos das cadeias laterais vizinhas, que aumenta a coplanaridade da cadeia polimérica principal e contribui para o aumento da extensão da sua conjugação<sup>48, 92</sup>.

A influencia da planaridade da cadeia principal sobre a extensão da conjugação também pode ser comprovada a partir da comparação entre os derivados alquilados do politiofeno, PHT e PDT, sendo que o último apresentou uma menor extensão de conjugação. Apesar de ambos possuírem cadeias laterais com as mesmas características químicas, a cadeia lateral do PDT apresenta 6 carbonos a mais que o PHT, o que resulta em um maior impedimento estérico e uma redução da planaridade de sua cadeia principal<sup>94</sup>.



**Figura 32** - Espectros de absorção e de emissão (fotoluminescência) normalizados dos filmes poliméricos em função dos comprimentos de onda (nm) e em função da energia (eV). (a) PHT - 495nm, (b) PDT - 455 nm, (c) PTAcDR1 - 480 nm, (d) PTAcHex - 410 nm, (e) PHexOxT - 560 nm, (f) PELT - 450 nm e (g) PTAA - 420 nm. Os valores apresentados de  $\lambda$  são os diferentes comprimentos de onda usados para a excitação desses filmes.

**Tabela 26** - Propriedades de absorção e emissão dos filmes poliméricos:  $A_{m\acute{a}x}$  - absorbância máxima,  $\lambda_{m\acute{a}x\ abs}$  - comprimento de onda de máxima absorção,  $\lambda_{exc}$  - comprimento de onda de excitação,  $\lambda_{m\acute{a}x\ em}$  - comprimento de onda de máxima emissão e  $A_{rel\ nor}$  - área relativa da emissão normalizada.

Polímero	Absorção		Emissão		
	$A_{m\acute{a}x}$	$\lambda_{m\acute{a}x\ abs}$	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{m\acute{a}x\ em}$	$A_{rel\ nor}^*$
PHT	0,220	490	490	638	0,59
PDT	0,234	460	455	649	1,00
PTAcDR1	0,234	482	480	640	0,03
PTAcHex	0,257	405	410	580	0,54
PHexOxT	0,138	555	560	760	0,02
PELT	0,371	445	450	626	**
PTAA	0,350	420	420	630	0,21

\* Área relativa normalizada ( $A_{rel.\ nor.}$ )  $\Rightarrow A_{rel.} = A_{em.}/A_{abs.} \Rightarrow A_{rel.\ nor.} = A_{rel.}/A_{rel.\ m\acute{a}x.}$   
 \*\* não foi calculado

Em termos de emissão, os formatos dos espectros desses filmes parecem estar correlacionados com o tipo de cadeia lateral ligada ao anel tiofênico, possivelmente devido a influência que essas cadeias laterais exercem sobre a qualidade morfológica desses filmes.

Assim, os espectros de emissão dos derivados alquilados (PHT e PDT) são caracterizados pela presença de um pico em 640 nm atribuído a transição zero-fônon (transição HOMO-LUMO), ou seja, transições puramente eletrônicas que são resultantes da excitação de cadeias simples. Esses espectros são mais estreitos do que dos demais derivados estudados, sendo que o alargamento da linha emissão de filmes poliméricos é atribuído presença de imperfeições do sistema<sup>106</sup> ou a baixa homogeneidade dos mesmos.

Um formato de linha de emissão semelhante ao dos derivados alquilados foi observado para o derivado PTAA, cujo pico atribuído a transição zero-fônon teve seu máximo em 630 nm, contudo, seu espectro apresentou maior alargamento do que os espectros dos derivados alquilados. Um único pico com máximo em 626 nm também foi observado no espectro do PELT, cujo formato é diferente do obtido para o PTAA.

Já os espectros dos derivados PTAcDR1 e PTAcHex são constituídos por um pico em 640 e 580 nm, respectivamente, que é atribuído a transição zero-fônon e um “ombro” em 780 nm para o PTAcDR1 e 660 nm para o PTAcHex, sendo esse ombro é atribuído aos modos vibracionais  $e/$  ou interações intercadeias<sup>106</sup>. Além disso, o espectro de emissão do PHexOxT é composto por um único pico de emissão em 760 nm.

A intensidades de emissão desses polímeros foi avaliada pelo cálculo da  $A_{rel\ nor}$  (área relativa normalizada sob os espectros de emissão), cujos valores estão apresentados na Tabela 26. Esse cálculo não foi realizado para o PELT, pois seu espectro de emissão foi obtido com fendas de abertura 5 enquanto que os demais foram obtidos com fendas de abertura 10, inviabilizando uma comparação direta.

Os valores de  $A_{rel\ nor}$  dos derivados PTAcDR1 e PHexOxT apresentados na Tabela 26 são os menores dentre todos os derivados sintetizados, sugerindo ocorrência do “*quenching*” da emissão desses polímeros. O termo “*quenching*” refere-se a qualquer processo que resulta numa diminuição da intensidade de emissão de uma determinada substância.

He et al. observou um “*quenching*” da fotoluminescência de um derivado poli(3-alquioxitiofeno), semelhante ao PHexOxT, e o atribuiu à transferência de energia pelo mecanismo de Foster<sup>92</sup>. Já no caso do PTAcDR1, o “*quenching*” foi anteriormente observado por Gonçalves<sup>41</sup> e foi atribuído a reabsorção da luz emitida pela cadeia polimérica conjugada pelo cromóforo azobenzênico DR1.

A análise das áreas relativas normalizadas ( $A_{rel\ nor}$ ) apresentadas na Tabela 26 também permite uma correlação entre o tipo de cadeia lateral presente em cada derivado do politiofeno e a eficiência de sua emissão. Além disso, a intensidade de emissão de polímeros conjugados é altamente influenciada por interações entre cadeias. Assim, por exemplo, *quenching* de emissão são observados quando interações intercadeias fortes estão presentes<sup>107</sup>.

Um efeito contrário, ou seja, o aumento da intensidade de emissão é geralmente resultante da quebra da conjugação (aumento do número de rotações entre anéis tiofênicos). Neste caso, o aumento da emissão ocorre devido ao confinamento do excitons em segmentos pequenos da cadeia, que aumentam a probabilidade da desativação radiativa, ao invés da desativação não-radiativa proveniente da migração do exciton<sup>107, 108</sup>. Esse fato poderia explicar as maiores intensidades de emissão do PELT e do PDT, e pode ser a origem do menor valor de  $A_{rel\ nor}$  obtido para o PHT em relação ao PDT, sendo que a coplanaridade do PDT é possivelmente menor do que do PHT, conforme discutido anteriormente. Assim, a maior quantidade de torções presentes entre os anéis tiofênicos no PDT pode estar contribuindo para uma maior eficiência de emissão do filme do mesmo.

### 3.2.5 Caracterização da condutividade elétrica dos derivados do politiofeno

A Figura 33 apresenta as curvas de  $I$  versus  $V$  dos filmes dos derivados do politiofeno sobre microeletrodos de ouro interdigitados, obtidos conforme o procedimento apresentado no item 3.1.1, sendo que o cálculo da condutividade destes filmes foram feitos a partir da equação 9.



Essa equação utiliza o coeficiente angular ( $I/V$ ) das curvas  $I$  vs  $V$  e as características geométricas do eletrodo utilizado ( $L/A$ , apresentadas na Figura 27), que neste caso é  $2,5 \times 10^{-3}$  m. Os valores de condutividade calculados para todos os filmes foram apresentados na Tabela 27.

$$\sigma = \frac{I \times L}{V \times A} \quad (9)$$

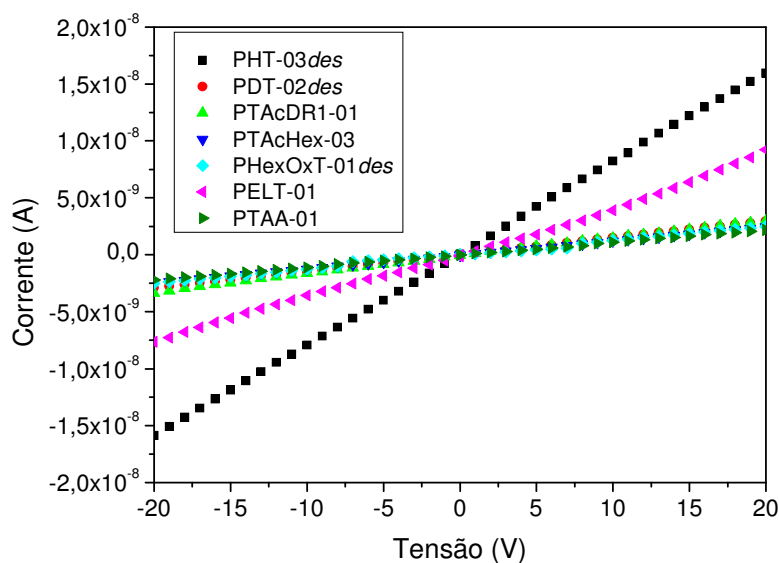


Figura 33 - Curvas  $I$  vs  $V$  para os derivados do politifeno sintetizados.

Tabela 27 - Valores de condutividade ( $\sigma$ ) obtidos para filmes dos derivados do politifeno preparados como apresentado no item 3.1.1.

Polímero	Condutividade ( $\sigma$ , S/ m)
PHT-03des	$2,0 \times 10^{-12}$
PDT-02des	$3,7 \times 10^{-13}$
PTAcDR1-01	$3,9 \times 10^{-13}$
PTAcHex-03	$3,1 \times 10^{-13}$
PHexOxT-01des	$3,1 \times 10^{-13}$
PELT-01	$1,0 \times 10^{-12}$
PTAA-01	$2,7 \times 10^{-13}$

Os valores de condutividade apresentados na tabela acima demonstram que os filmes do PHT-03des e do PELT-01 são mais condutores do que os demais para as condições experimentais utilizadas neste trabalho. No entanto, os filmes de todos os derivados do politifeno são isolantes devido a suas baixas condutividades ( $10^{-12}$  a  $10^{-13}$  S/m). Tal fato já era esperado devido ao baixo teor de ferro (menor que 2%, Tabela 18 e Tabela 19) presentes

nessas amostras, que sugerem a presença de um baixo nível de dopagem das cadeias poliméricas desses materiais.

### 3.3 Conclusões preliminares

Foram obtidos filmes dos derivados do politiofeno sintetizados (Capítulo 2) utilizando-se duas técnicas de deposição, isto é, *spin-coating* ou *casting*. Esses filmes foram preparados sobre substratos de vidro ou substratos de vidro contendo microeletrodos de ouro interdigitados, dependendo da futura aplicação pretendida. Foi observado por microscopia ótica que os filmes apresentaram uma elevada quantidade de aglomerados, principalmente nos filmes preparados pela técnica *casting*. A presença desses aglomerados foi atribuída a precipitação dos polímeros durante o procedimento de preparo de seus filmes.

A influencia do tipo de cadeia lateral ligada ao anel tiofênico sobre as características superficiais de seus filmes foi comprovada por medidas de ângulo de contato e o subsequente cálculo de suas energias livres superficiais. Assim sendo, os filmes dos derivados do politiofeno com cadeias laterais de maiores características polares, isto é, PTAA e PELT apresentaram maiores valores de energia livre de superfície e, os filmes dos derivados alquilados (PHT e PDT) apresentaram os menores valores de  $\gamma_s$ .

Também foi demonstrado que os espectros de absorção e emissão (intensidade e formato) dos filmes desses derivados são afetados pelo tipo de cadeia lateral ligado ao anel tiofênico. Contudo, as medidas elétricas não demonstraram diferenças significativas na condutividade dos mesmos, sendo que todos apresentaram características de isolantes com condutividades da ordem de  $10^{-13}$  a  $10^{-12}$  S/m.

Após a caracterização desses filmes poliméricos, os mesmos foram avaliados como sensores de compostos orgânicos voláteis e esse estudo será apresentado no Capítulo 4.

## **4 Sensores de compostos orgânicos voláteis**

Uma breve introdução sobre sensores químicos foi apresentada na seção 1.1 deste trabalho. Como dito anteriormente, tais sensores são capazes de detectar e quantificar elementos ou compostos químicos que estão em fase líquida ou em fase gasosa. Contudo, este trabalho concentra-se na detecção de analitos em fase gasosa sendo utilizados para isso os derivados do politiofeno anteriormente sintetizados.

Visando futuras aplicações, o estudo das propriedades sensoras desses materiais foi realizado com os mesmos na forma de filmes, cujos métodos para suas obtenções foram discutidos na seção 3.1. Dois tipos de princípio de detecção serão utilizados para verificar a aplicabilidade desses polímeros como sensores, que são: ótico em termos de absorvância (variação da absorvância e do comprimento de onda) e elétrico em termos de condutividade (variação da corrente).

Como o entendimento dos mecanismos envolvidos na detecção de um analito gasoso é uma parte importante deste trabalho, a seguir será apresentada uma breve introdução sobre os mesmos e, posteriormente serão mostradas as metodologias e as discussões correspondentes ao preparo, a caracterização e análise desses sensores óticos e elétricos.

### **4.1 Introdução aos mecanismos de detecção de analitos gasosos por filmes poliméricos**

As propriedades sensoras dos filmes poliméricos estão intimamente relacionadas aos processos de sorção dos analitos, que neste trabalho estão no estado gasoso. O termo sorção refere-se aos processos de adsorção e absorção. A adsorção é um processo que ocorre quando um gás se acumula na superfície de um sólido (adsorvente), formando um filme molecular ou atômico do adsorbato. Esse processo de adsorção é uma consequência da energia livre de superfície e, ocorre porque as moléculas da superfície diferentemente das moléculas presentes no volume (“*bulk*”) não estão completamente rodeadas por outras moléculas. Então, é

favorável energeticamente que ocorra a adsorção de moléculas ou átomos nessa superfície com a finalidade de diminuir sua energia.

A natureza exata do tipo de adsorção depende da natureza química das moléculas ou átomos envolvidos nesse processo, podendo ser apenas uma adsorção física que é resultado de interações não específicas entre o analito e o polímero, ou uma quimiosorção que ocorre devido a interações químicas específicas e cuja energia de adsorção é alta o suficiente para que ocorra a formação de ligações químicas entre os dois<sup>109</sup>.

Após o analito se adsorver na superfície do filme polimérico, o mesmo pode ou não ser absorvido. A absorção é um processo físico ou químico no qual átomos, moléculas ou íons penetram no interior no filme<sup>110</sup>.

A maneira como o analito liga-se e difunde-se através do filme polimérico também é determinada pelas características estruturais do polímero e do analito. Contudo, a morfologia do filme, a cristalinidade, a porosidade, a geometria do contorno de grão e as características superficiais, também exercem importante influência sobre essas propriedades<sup>28</sup>.

Um processo de absorção pode ser dividido em três etapas. Na primeira etapa, uma cavidade deve ser formada no “solvente”, que neste caso é o filme polimérico. Isto requer a quebra das interações “solvente”-“solvente”. Na segunda etapa, as moléculas do “soluto” (ou analito) ocupam a cavidade com a concomitante reorganização do “solvente” ao redor da mesma. Finalmente, na terceira etapa, interações atrativas, também chamadas de interações de solubilidade, podem ser formadas entre o soluto (analito) e as moléculas do solvente (polímero)<sup>111</sup>.

Diferentes tipos interações de solubilidade são conhecidos. Eles se diferenciam pela intensidade com que ocorrem, assim sendo, tem-se em ordem crescente de intensidade as interações do tipo dipolo induzido - dipolo induzido, dipolo - dipolo induzido, dipolo - dipolo e ligação de hidrogênio. Além disso, alguns analitos também podem reagir quimicamente com o polímero após serem adsorvidos, como por exemplo, vapores de ácido clorídrico e amônia<sup>18</sup>.

A ocorrência desses processos de adsorção e/ ou absorção das moléculas gasosas pelo filmes poliméricos podem levar a modificações das propriedades desses polímeros e, essas alterações podem ser utilizadas como princípios de transdução de seus sensores. Os mecanismos pelos quais os analitos são adsorvidos e/ ou absorvidos e a presença ou não de reações químicas entre os mesmos e os filmes poliméricos exercem elevada influencia sobre a sensibilidade, a seletividade, o tempo de resposta e de recuperação e a reprodutibilidade desses sensores.

No caso dos polímeros conjugados, como o politiofeno, a interação do analito gasoso com seu filme provoca mudanças em suas propriedades óticas, elétricas, entre outras. Os mecanismos responsáveis por essas alterações ainda não estão totalmente esclarecidos. Muitos autores têm sugerido que podem estar presentes mais de um mecanismo atuando de maneira construtiva ou destrutiva para a formação das respostas dos sensores óticos e elétricos feitos desses materiais. Dentre os possíveis mecanismos estão: mudanças conformacionais nas cadeias poliméricas, o inchamento dessas cadeias, a interação entre os portadores de carga da cadeia polimérica e as moléculas gasosas, a interação entre os contra-íons dos polímeros e as moléculas gasosas e a oxidação/ redução do polímero pelo gás<sup>16</sup>.

As reações de oxidação ou redução não ocorrem quando o analito é um gás eletricamente neutro, como por exemplo, a maioria dos VOCs. Tais analitos promovem principalmente o inchamento do filme polimérico ou mudanças conformacionais das cadeias poliméricas que o constituem. Estas alterações podem ser detectadas por sensores óticos, devido ao aumento do caminho ótico e/ ou mudanças nos estados de agregação do filme e, por sensores elétricos, devido a alteração da mobilidade dos portadores de carga em seu volume<sup>7, 17</sup>.

Além disso, os VOCs podem agir como doadores ou receptores parciais de cargas, apesar de suas características de ácido e base de Lewis serem menos proeminentes. A transferência parcial de cargas entre o polímero e o analito pode aumentar ou diminuir o número de portadores de carga (polárons e bipolarons, seção 1.2.1), que também pode resultar em alterações das propriedades óticas e elétricas desses filmes poliméricos<sup>7, 17, 112</sup>. A direção dessa modificação é determinada pela eletronegatividade do gás e pela função trabalho do polímero<sup>17</sup>.

Um mecanismo adicional para explicar as mudanças da condutividade dos filmes poliméricos na presença de analitos gasosos e correlacioná-las com a constante dielétrica desses analitos foi proposto por Chalesworth et al.. Estes reportaram que a presença de gases com diferentes propriedades dielétricas têm efeitos distintos sobre a condutividade do filme polimérico, devido a alteração do *hopping* eletrônico entre as cadeias poliméricas e entre os defeitos presentes nas mesmas<sup>7, 113</sup>.

Portanto, como dito anteriormente, muitos efeitos podem contribuir para a formação da resposta de um sensor para um determinado analito gasoso. Assim, nas próximas seções serão apresentados os métodos experimentais usados no estudo da possibilidade de detecção de VOCs pelos derivados dos politiofeno sintetizados, visando inicialmente verificar as

respostas desses sensores e, posteriormente, entender os mecanismos responsáveis por essas respostas.

#### **4.2 Metodologia empregada para a caracterização das propriedades sensoras dos filmes de derivados do politiofeno**

A seguir serão apresentadas as metodologias utilizadas neste trabalho para as caracterizações dos sensores óticos (item 4.2.2) e elétricos (item 4.2.3) feitos a partir dos derivados do politiofeno e aplicados na detecção de alguns compostos orgânicos voláteis e umidade (item 4.2.1). Tais estudos correspondem as estágios iniciais exploratórios para verificar a possível aplicabilidade desses derivados do politiofeno em matrizes complexas de sensores, também chamadas de nariz eletrônicos. Porém, a confecção de narizes eletrônicos não é objetivo deste trabalho.

Assim, por se tratarem apenas de estudos exploratórios, os denominados sensores óticos e elétricos neste trabalho são apenas filmes poliméricos depositados sobre substratos previamente preparados, como apresentado na seção 3.1.1. Tais filmes são colocados dentro de câmaras de ensaio ou exposição que foram projetadas e fabricadas pelo técnico do Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” (IFSC/ USP), Níbio José Mangerona. Três câmaras diferentes (duas para os sensores óticos e uma para os elétricos) foram confeccionadas para os ensaios necessários, como será apresentado nas próximas seções.

Alguns parâmetros devem ser considerados nesses estudos pois exercem influencia sobre a resposta final do material ao analito em questão. Dentre esses parâmetros estão as técnicas de geração de vapores a partir de seus líquidos e a entrega desses vapores (analitos) a câmara de exposição dos sensores, e a metodologia de pré-processamento do sinal desses sensores<sup>12</sup>.

Várias técnicas são conhecidas para a geração e a entrega dos analitos gasosos a partir de seus líquidos, dentre elas destacam-se a geração e a injeção em fluxo e na forma estática. Ambas as técnicas foram utilizadas neste trabalho para o estudo dos sensores óticos, enquanto apenas a segunda foi aplicada no estudo dos sensores elétricos.

Já o pré-processamento do sinal dos sensores corresponde apenas a primeira etapa do tratamento dos dados obtidos por cada sensor. Essa etapa tem como objetivo extrair as informações mais relevantes das suas respostas e, no caso de matrizes de sensores, preparar tais dados para serem utilizados em técnicas de reconhecimento de padrões. Esse pré-

processamento pode ser dividido em três subetapas, que são a manipulação da linha de base, a compressão e a normalização<sup>12</sup>. No entanto, apenas a primeira é de interesse deste trabalho, uma vez que consiste na manipulação da resposta do sensor com relação a sua linha de base (referência) e, tem como objetivo compensar flutuações dessa linha de base, realçar e redimensionar tais respostas.

A manipulação da linha de base pode ser realizada de *forma diferencial*, em que a linha de base é subtraída da resposta do sensor, resultando em respostas pré-processadas livres de ruídos e flutuações aditivas; de *forma relativa*, onde a resposta do sensor é dividida pela linha de base, propiciando uma resposta pré-processada que é adimensional e livre de flutuações multiplicativas; ou de *forma fracional*, na qual a linha de base é subtraída e depois dividida pela resposta do sensor. A manipulação fracional resulta na obtenção de respostas pré-processadas adimensionais e normalizadas, pois a resposta resultante é a variação do sinal com relação sua linha de base<sup>12, 114</sup>.

A escolha do método de manipulação a ser utilizado depende do tipo de sensor (ótico, elétrico, gravimétrico, etc), do parâmetro analisado (no caso de sensores elétricos, por exemplo, corrente, resistência, condutância) e da aplicação pretendida. Assim, por exemplo, protótipos e dispositivos comerciais para a detecção de gases utilizando quimiosensores de polímeros conjugados estão baseados principalmente na análise fracional de suas resistências<sup>12</sup>.

Deste modo fica evidente que a resposta de um sensor deve ser avaliada em relação a uma referência previamente estabelecida. Exemplos de referências utilizadas são a atmosfera ambiente, gás hélio e nitrogênio. A atmosfera ambiente está sujeita a variações locais como a presença de contaminantes e/ ou umidade, que dificultariam futuras comparações dos dados provenientes deste trabalho. Então, escolheu-se o nitrogênio, devido sua disponibilidade, como gás de referência para ser utilizado neste trabalho.

#### 4.2.1 Analitos: compostos orgânicos voláteis e umidade

Os analitos escolhidos para serem aplicados nos estudos dos sensores são alguns exemplos de compostos orgânicos voláteis (VOCs, “*volatile organic compounds*”) e a umidade (água), sendo que esta última foi utilizada por ser altamente referenciada na literatura como interferente nestes tipos de sensores.

Os VOCs são compostos químicos orgânicos que tem pressões de vapor suficientemente altas sob condições normais de temperatura e pressão e, por isso, se vaporizam tornando-se parte da atmosfera. Eles constituem uma importante classe de poluentes atmosféricos e suas principais fontes são a evaporação de solventes orgânicos, a fabricação de produtos químicos e as indústrias de petróleo<sup>115</sup>.

O controle (qualitativo e/ ou quantitativo) desses VOCs na atmosfera é importante devido as suas elevadas periculosidades para a saúde humana, podendo causar efeitos irreversíveis através da inalação ou pelo contato com a pele, mas esse controle é escasso no Brasil principalmente pela falta de legislações que discorram claramente sobre os limites de emissão e exposição a esses poluentes.

Este não é um problema restrito só ao Brasil pois, os índices estabelecidos por muitos órgãos mundiais são em sua maioria confusos e contraditórios. Contudo, para finalidades ilustrativas, a Tabela 28 apresenta o índice IDLH (*Immediately Dangerous to Life or Health*) estabelecido pelo *The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)*. Este índice representa a concentração atmosférica de uma substância tóxica, corrosiva ou asfíxiante que é uma ameaça imediata a vida ou que pode causar efeitos adversos ou que, ainda, interfiram na capacidade do indivíduo de escapar dessa atmosfera perigosa<sup>116</sup>.

Seis representantes dos VOCs foram escolhidos para serem utilizados como analitos neste trabalho, que foram escolhidos por representarem uma boa amostragem com relação as propriedades dos VOCs, como pode ser observado na Tabela 28.

**Tabela 28** - Índice IDLH de exposição aos VOCs estabelecido pela NIOSH e algumas propriedades dos VOCs e água: pressão de vapor, índice de polaridade ( $k'$ ), constante dielétrica ( $\epsilon$ ), momento de dipolo ( $\mu$ ) e parâmetros de solubilidade de Hansen<sup>117</sup> ( $\delta^H$  - total,  $\delta_d$  - componente dispersiva,  $\delta_p$  - componente polar e  $\delta_h$  - componente de ligações de hidrogênio).

Analito	IDLH (ppm)	Pressão de vapor (KPa)*	$k'$	$\epsilon$	$\mu$ (D)	Parâmetros de Solubilidade Hansen (MPa <sup>1/2</sup> )			
						$\delta^H$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$
n-Hexano	1.100	20,2	0,06	1,89	~0	14,9	14,9	0	0
Tolueno	500	3,79	2,4	2,38	0,37	18,2	18,0	1,4	2,0
THF	2.000	21,6	4,2	7,52	1,75	18,6	16,8	5,7	8,0
Clorofórmio	500	26,2	4,3	4,81	1,04	19,0	17,8	3,1	5,7
Diclorometano	2.300	58,2	3,4	8,93	1,06	19,8	18,2	6,3	6,1
Metanol	6.000	16,9	6,6	33,6	1,70	29,7	15,1	12,3	22,3
Água	-	0,06	9,0	80,1	1,85	47,9	15,5	16,0	42,3

\* a 25°C



#### 4.2.2 Sensores óticos

Três princípios têm sido utilizados com maior frequência para a obtenção de sensores óticos, que são a fluorescência, a absorção e a reflexão, sendo que o primeiro é o mais estudado<sup>6</sup>. No entanto, a absorção na região do UV-vis será a propriedade utilizada para a análise das respostas dos sensores óticos nesse trabalho.

Deste modo, os estudos dos sensores óticos foram realizados com o uso de um espectrofotômetro Hitachi U-2001 pertencente ao Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” (IFSC/USP), no qual foram adaptados sistemas contendo as câmaras de ensaio necessárias para a realização dessas medidas. Tais medidas foram realizadas utilizando-se dois métodos de geração/ injeção do vapor e de aquisição dos dados, que são os ensaios em fluxo e estático. Algumas das características desses ensaios estão sumarizadas na Tabela 29.

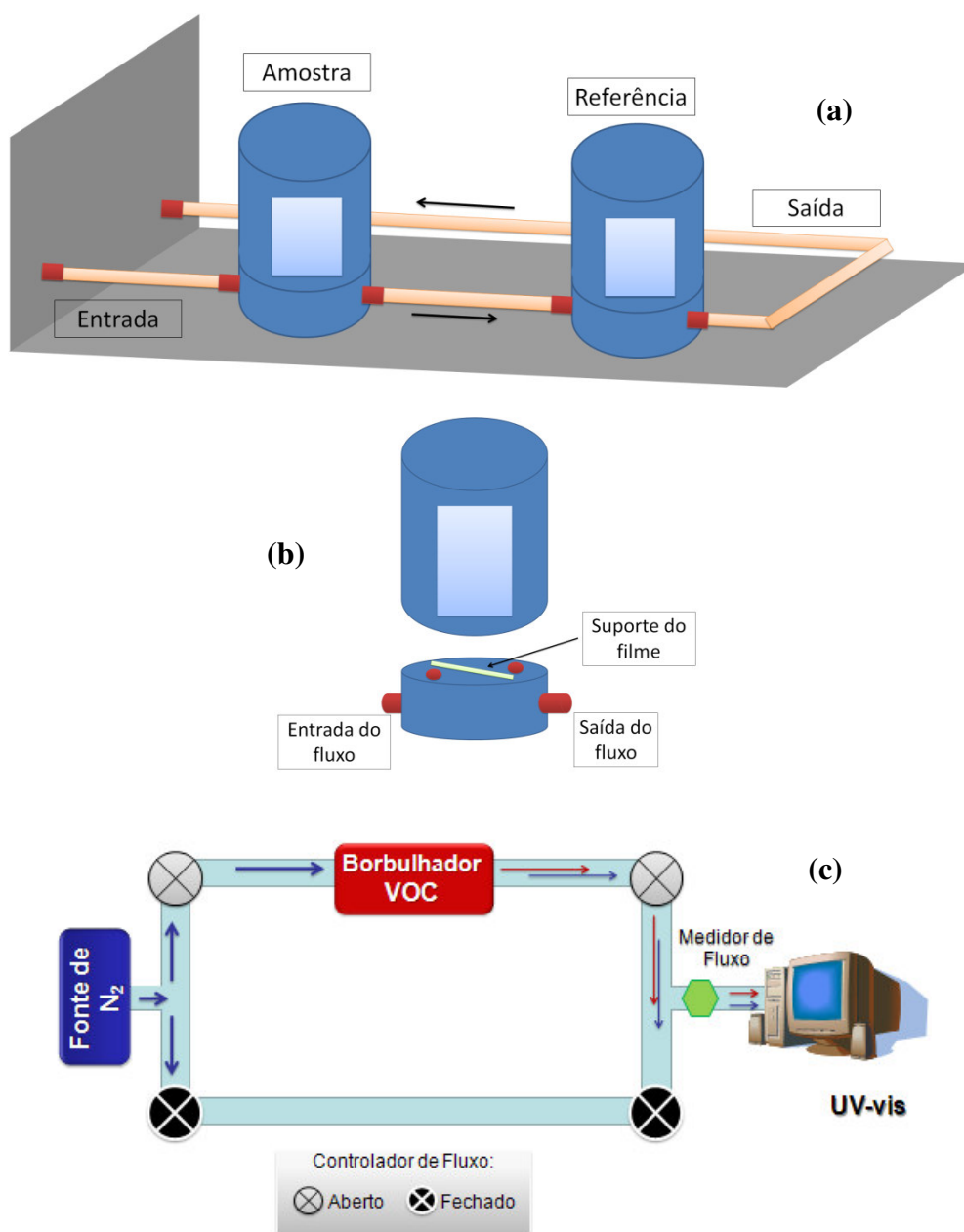
O primeiro método utilizado consistiu na geração e injeção dos analitos na forma de um fluxo (ensaio em fluxo), que é o mais empregado em estudos de sensores de gases<sup>12, 118</sup>. Este método foi utilizado neste trabalho para a avaliação da influencia dos analitos sobre os espectros de absorção dos derivados do politiofeno. Para isso, um filme polimérico por vez foi colocado dentro do sistema apresentado na Figura 34(a, b), que estava ligado a linha de nitrogênio apresentada na Figura 34 (c), sendo submetido a um ciclo de exposição contendo três etapas dinâmicas ( $N_2/ N_2 + VOC/ N_2$ ).

**Tabela 29** - Tipos de ensaios utilizados para o estudo dos sensores óticos e suas principais características.

Característica	Tipo de Ensaio	
	Em fluxo	Estático
Geração do vapor do analito	borbulhador	<i>headspace</i>
Injeção do analito na câmara de ensaio	arrastado por $N_2$	seringa
Medida da propriedade do sensor	$A \times \lambda$ , em um ciclo $N_2/ N_2 + VOC/ N_2$	$A \times t$ , concentrações pré-determinadas de VOC
Caráter do ensaio	qualitativo	quantitativo

Medidas de Uv-vis no modo absorbância *versus* comprimento de onda ( $A \times \lambda$ ) foram realizadas ao final de cada etapa, sendo que cada etapa corresponde a 10 minutos de exposição. O fluxo foi mantido constante em 80NI/h (normal litro por hora corresponde a uma unidade de massa de gases igual a massa de 1L na pressão de 1 atm a 0°C) durante todo ciclo, e seu controle foi realizado com auxílio de um rotâmetro.

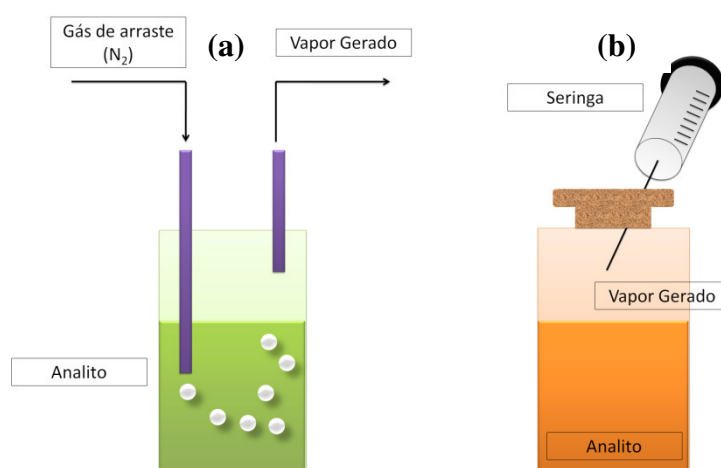
Dentre as técnicas empregadas para a obtenção de um fluxo de um gás de arraste (nitrogênio) contendo o analito pretendido ( $N_2 + \text{VOC}$ ), a partir do mesmo na forma líquida<sup>12</sup>, utilizou-se neste trabalho um borbulhador como o representado esquematicamente na Figura 35 (a). Nele, o vapor é gerado e arrastado pela passagem do gás de arraste ( $N_2$ ) pelo analito em fase líquida. Embora esta seja uma técnica simples para a geração de vapor, ela deve ser utilizada com restrições pois Kim et al. reportaram a possibilidade de formação de aerossóis, que resultam em elevadas concentrações do analito na fase gasosa<sup>118</sup>.



**Figura 34** - (a) Sistema acoplado ao espectrofotômetro de Uv-vis para realização de medidas em fluxo. (b) Detalhe da câmara de exposição do filme polimérico. (c) Linha de nitrogênio utilizada para os ensaios em fluxo.

Neste tipo de geração de vapor, o controle da quantidade de analito arrastado em função do tempo é difícil de ser realizado e, por isso, os ensaios em fluxo são basicamente qualitativos. No entanto, para futuras comparações e discussões dos resultados tornou-se necessária uma estimativa da quantidade total de analito a qual o filme foi exposto.

Com esse intuito foram determinadas as massas de analitos evaporadas durante alguns ensaios. As concentrações médias de analito (ppm) por minuto para as quais os filmes foram expostos foram calculadas utilizando-se as massas evaporadas e volume total de nitrogênio utilizado em uma etapa de 10 minutos do ciclo de exposição. Tais valores foram apresentados na Tabela 30, mas é necessário ressaltar que os mesmos estão sujeitos a variações de uma medida para outra e, que ainda, dentro de uma mesma medida não são constantes no tempo, pois ocorre a diminuição da altura da coluna do analito com o decorrer do ciclo.



**Figura 35** - Métodos utilizados para a obtenção dos analitos gasosos a partir dos mesmos em fase líquida (a) Borbulhador e (b) *Headspace*.

**Tabela 30** - Concentração média (ppm/min) dos analitos em N<sub>2</sub> durante os ensaios dos sensores óticos em fluxo.

Analito	Concentração média (ppm/ min)
n-Hexano	9.500
Tolueno	2.300
THF	13.300
Clorofórmio	10.500
Diclorometano	16.900
Metanol	7.200
Água	2.200

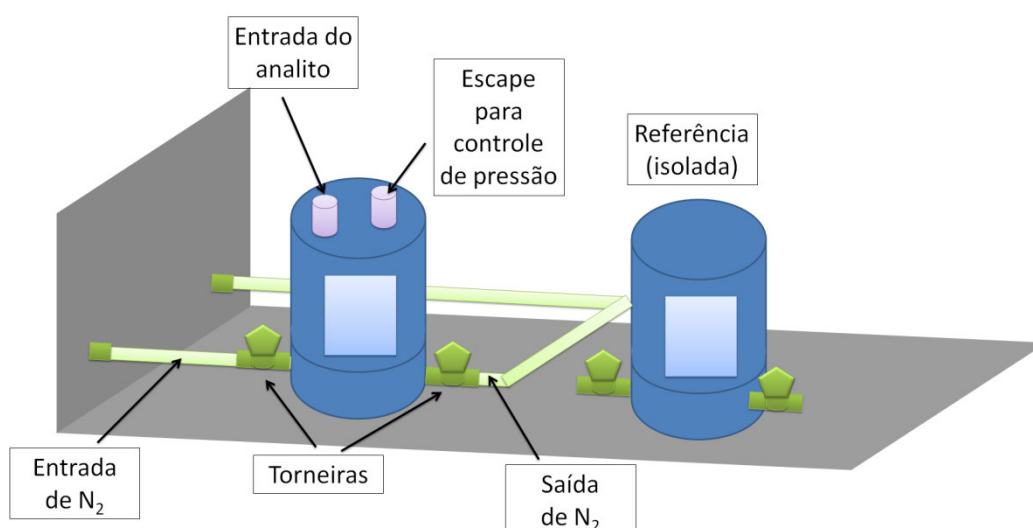
Após a análise qualitativa das propriedades sensoras dos derivados dos politiofenos, iniciou-se o estudo quantitativo dessas propriedades, para isso utilizou-se o método estático de geração e de injeção dos analitos (ensaio estático).

Neste método, volumes fixos dos analitos em sua fase líquida foram colocados dentro de recipientes fechados com septos, como o representado esquematicamente na Figura 35 (B). Nessas condições, as moléculas dos analitos vaporizam parcialmente da sua fase líquida para a fase gasosa acima da mesma e retornam novamente para a fase líquida, até que seja atingido o equilíbrio. O grau de vaporização de cada um dos analitos é dependente da pressão de vapor dos mesmos, cujos valores foram apresentados na Tabela 28.

Esses recipientes foram mantidos a temperatura constante de 25°C durante 24 horas para que o equilíbrio fosse atingido e, a concentração do analito na fase gasosa, também chamada de *headspace*, se mantivesse constante.

Os valores das pressões de vapores dos analitos foram utilizados para os cálculos aproximados das concentrações dos mesmos no *headspace*, permitindo que volumes pré-definidos dessas amostras fossem retirados com auxílio de seringas do tipo *gas-tight* e injetados dentro da câmara de exposição apresentada na Figura 36, de forma a se obter a concentração desejada de analito dentro dessa câmara.

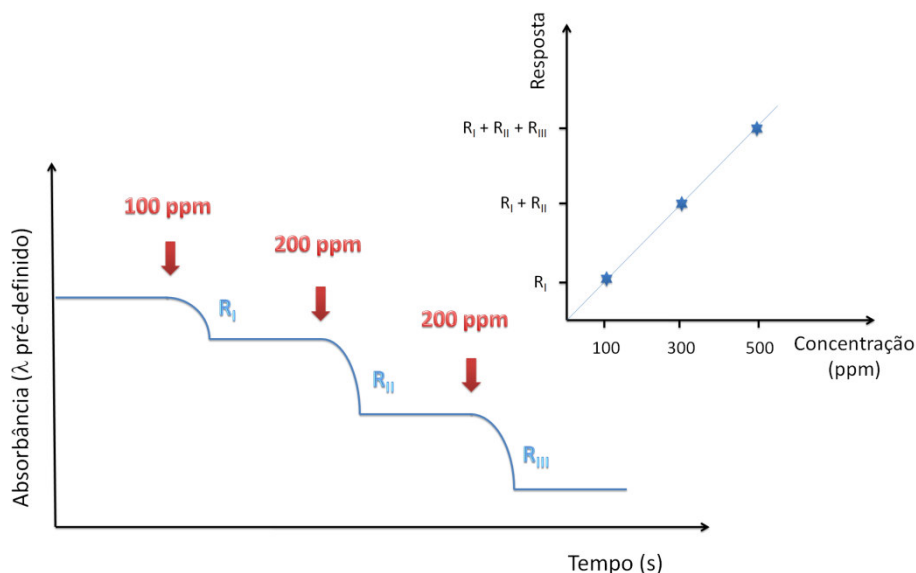
O sistema utilizado para a realização dessas medidas (Figura 36) permite o isolamento total da câmara de exposição do restante do sistema durante a injeção, resultando na fixação do volume total do mesmo. Além disso, é importante observar que a câmara de referência estava totalmente isolada do restante do sistema durante todas as medidas, de forma que a referência utilizada nessas medidas era apenas um lâmina de vidro B270 em ar.



**Figura 36** - Sistema acoplado ao espectrofotômetro de Uv-vis para realização de medidas estáticas.

Os filmes poliméricos foram submetidos a um fluxo de  $N_2$  (80NI/h) durante 10 minutos antes que a câmara de exposição fosse isolada e o ensaio estático iniciado. A injeção dos analitos foi realizada concomitantemente com a aquisição de medidas de absorvância (em comprimentos de onda específicos) em função do tempo. Os comprimentos de onda de análise foram diferentes para cada um dos polímeros estudados e, foram escolhidos com base nas medidas qualitativas preliminares (medidas em fluxo de  $A \times \lambda$ ), onde foi observado que as maiores respostas em termos de absorvância ocorriam, em sua maioria, 35 nm acima dos comprimentos de onda de máxima absorção desses filmes (Tabela 26).

A injeção dos analitos na câmara de exposição foi realizada com auxílio de seringas do tipo *gas-tight* e de um septo adaptado a esta câmara. As injeções dos analitos foram feitas de maneira aditiva para a obtenção das concentrações desejadas no interior da câmara de exposição, e em intervalos de tempo de 3 minutos. A Figura 37 apresenta uma ilustração do tipo de resultado esperado e da forma como essas medidas foram analisadas. As concentrações finais pretendidas eram: 10, 100, 500, 1.000, 2.000, 3.000, 4.000, 5.000, 10.000, 20.000, 30.000 ppm, sendo que muitos desses valores estão acima dos valores de referência da NIOSH, conforme discutido na seção 4.2.1<sup>116</sup>.



**Figura 37** - Exemplo de resultado esperado no estudo dos sensores óticos por ensaios estáticos de injeção aditiva. No detalhe está apresentado o método de análise dos resultados desses ensaios.

Assim, todos os polímeros e os analitos foram estudados utilizando-se esses dois métodos de exposição e análise, usando a obtenção de informações complementares sobre as

propriedades sensoras óticas desses materiais. Além disso, medidas estáticas foram realizadas mais de uma vez para o PHT (duplicata ou triplicata), tendo como objetivo a análise da reprodutibilidade das respostas óticas desse polímero.

Também foram realizados ensaios estáticos utilizando filmes de PHT com diferentes espessuras, para verificar a influencia desse parâmetro sobre as propriedades sensora desse material. O analito utilizado nesse estudo foi o tolueno e, ambas as escolhas do polímero e do analito que para serem utilizados nessa medida foram baseadas nas medidas quantitativas.

### 4.2.3 Sensores elétricos

Diferentemente dos sensores óticos, o estudo dos sensores elétricos foi baseado apenas em medidas estáticas. O procedimento experimental utilizado para a realização de tais medidas foi semelhante ao apresentado anteriormente para os sensores óticos, sendo apenas ajustados os volumes de cada analito que deveriam ser injetados para obtenção das concentrações de analitos pretendidas (10, 100, 500, 1.000, 2.000, 3.000, 4.000, 5.000, 10.000, 20.000, 30.000 ppm) dentro da câmara de ensaio elétrico estático. Essa câmara está ilustrada na Figura 38.

Nesses ensaios, medidas de corrente em função do tempo ( $I$  vs  $t$ ) foram realizadas simultaneamente a injeção dos analitos. A injeção dos analitos também foi feita com auxílio de seringas do tipo *gas-tight* sendo que, para tais medidas utilizou-se o método *dc* (*direct current*) e a tensão aplicada foi de 5V. Essa tensão foi aplicada com auxílio de uma fonte Keithley modelo 238, cujas especificações foram descritas no item 3.1.2. Esses ensaios foram realizados com auxílio da Dra. Clarissa A. Olivati e sua equipe no Laboratório de Filmes Finos e Caracterização Elétrica do Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP/ Rio Claro.

Os resultados esperados para esse tipo de ensaio são semelhantes ao exemplificado na Figura 37 para os sensores óticos, entretanto, no caso dos sensores elétricos os mesmos são de corrente ( $I$ ) em função do tempo ( $t$ ). Medidas em duplicata foram realizadas para filmes do PHT para avaliação da reprodutibilidade de suas propriedades como sensores elétricos de VOCs. Os resultado desses ensaios e dos demais polímeros serão discutidos na seção 4.3.2.



**Figura 38** - Câmara de ensaio estático para o estudo dos sensores elétricos.

## 4.3 Resultados e discussões

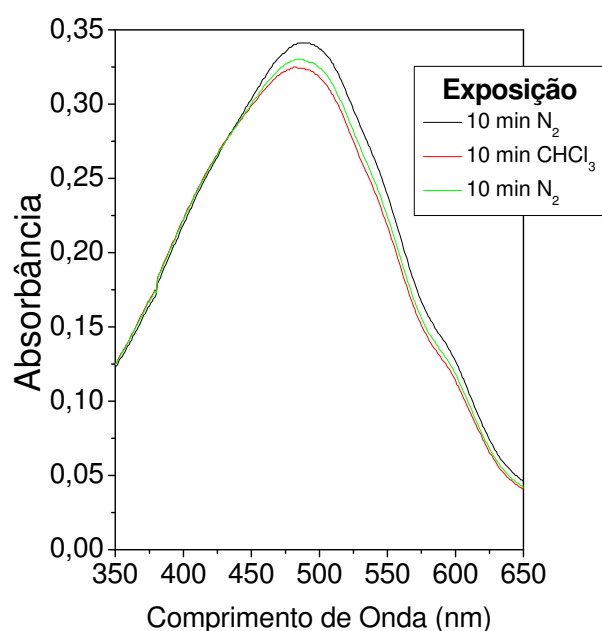
### 4.3.1 Sensores óticos

A seção 4.3.1.1 apresenta os resultados provenientes dos ensaios em fluxo dos sensores óticos. Esta seção também apresenta uma breve discussão em relação aos aspectos qualitativos do uso dos derivados do politiofeno como sensores óticos de VOCs. Os aspectos quantitativos desses sensores serão explorados na seção 4.3.1.2.

#### 4.3.1.1 Exposição em fluxo aos VOCs e a umidade: absorbância *versus* comprimento de onda

A Figura 39 apresenta um exemplo do comportamento dos filmes poliméricos (PHT/clorofórmio) nos ensaios dos sensores óticos em fluxo. Três espectros de Uv-vis foram

obtidos para cada ensaio realizados. O primeiro deles, que no exemplo corresponde a curva preta, refere-se ao espectro de absorção do filme polimérico após ser deixado 10 minutos sobre fluxo de nitrogênio puro, condição que será utilizada como referência para a análise de possíveis respostas dos sensores. O segundo (curva vermelha) foi registrado após 10 minutos de exposição do filme a um fluxo do analito arrastado por  $N_2$ . Após o encerramento da fase de exposição ao analito, o filme foi submetido novamente durante 10 minutos a um fluxo de  $N_2$  puro, sendo registrado o terceiro espectro (curva verde).



**Figura 39** - Espectros de Uv-vis de um filme de PHT durante um ciclo de exposição ao clorofórmio em fluxo ( $N_2$ /  $N_2$ +clorofórmio/ $N_2$ ), cada espectro foi adquirido após 10 minutos de exposição.

No exemplo apresentado na Figura 39, a diminuição dos valores de absorbância do filme do PHT em alguns comprimentos de onda, e o deslocamento do seu comprimento de onda de máxima absorbância para menores valores após a exposição ao analito (curva vermelha), em relação ao espectro de referência (curva preta), comprovam a ocorrência da detecção de clorofórmio por este polímero. Após essa detecção e a posterior exposição ao  $N_2$  puro, o espectro do filme do PHT (curva verde) não retornou totalmente a suas configurações iniciais (curva preta), o que sugere uma baixa reversibilidade dessa resposta.

Os espectros de absorbância *versus* comprimento de onda provenientes dos outros ensaios em fluxo não serão apresentados neste trabalho mas seus comportamentos durante esses ensaios serão discutidos nessa seção. Para isso tanto as alterações nos valores de absorbância como nos valores dos comprimentos de onda de máximas absorbâncias dos filmes poliméricos serão avaliados.



Devido a influencia da espessura do filme sobre seus valores de absorvância, as respostas dos sensores em termos da alteração dessa propriedade serão avaliadas de forma fracional ( $RS_{abs} = (A_{VOC} - A_{N_2})/A_{N_2}$ ), utilizando para isso os comprimentos de onda previamente definidos para cada polímero. Entretanto, a avaliação das suas respostas em termos de variação do comprimento de onda de máxima absorvância serão feitas de forma diferencial ( $RS_{\lambda_{máx}} = \lambda_{VOC} - \lambda_{N_2}$ ), pois tal propriedade é intrínseca do material, não sofrendo influencia significativa da espessura do filme. Os valores das respostas ( $RS_{abs}$  e  $RS_{\lambda_{máx}}$ ) foram apresentados na Tabela 31 e Tabela 32, respectivamente.

Valores mínimos para  $RS_{abs}$  e  $RS_{\lambda_{máx}}$  foram estabelecidos para evitar possíveis interferências do fluxo de  $N_2$  sobre a identificação da presença ou não de resposta de um determinado filme polimérico a um analito. Esses valores foram calculados a partir do erro pressuposto para as medidas no espectrofotômetro de UV-vis e das regras de propagação de erros em medidas indiretas. Assim, assumiu-se que a ocorrência da detecção existiria para ensaios em que:

$$RS_{abs} > 0,002 (A_{VOC} - A_{N_2})/(A_{N_2}) \text{ e/ ou } RS_{\lambda_{máx}} > 3$$

Onde,  $A_{N_2}$  é absorvância de cada filme após sua exposição inicial ao  $N_2$  (durante 10 minutos) e  $A_{VOC}$  é a absorvância de cada filme após sua exposição ao VOC (durante 10 minutos).

Valores de  $RS_{abs}$  e  $RS_{\lambda_{máx}}$  abaixo dos estabelecidos foram apenas considerados como efeitos de possíveis variações proporcionadas pelo fluxo de  $N_2$  em que as medidas foram feitas. Assim, a ausência de resposta foi marcada na Tabela 31 como *SR (sem resposta)*, além disso, nessa tabela também foram apresentados os valores das espessuras médias dos filmes que foram calculados a partir do método descrito no item 3.2.1.

A análise qualitativa desses ensaios (presença ou não de detecção) demonstrou que o metanol não foi detectado por nenhum dos polímeros sintetizados, que o PTAA não respondeu a nenhum dos analitos propostos, e que os demais polímeros apresentaram algum tipo de resposta ( $RS_{abs}$  e/ou  $RS_{\lambda_{máx}}$ ) para os outros analitos. As respostas desses polímeros foram ou apenas em termos de variação de absorvância ( $RS_{abs}$ ) ou na forma de variação de absorvância acompanhada pelo deslocamento do espectro ( $RS_{\lambda_{máx}}$ ). Além disso, o PTAcDR1 foi o único polímero a apresentar  $RS_{abs}$  positiva, ou seja, um aumento da absorvância na presença do analito, e nenhum ensaio realizado resultou na obtenção de  $RS_{\lambda_{máx}}$  positiva.

**Tabela 31** - Análise das respostas em termos da absorvância dos filmes poliméricos aos diferentes analitos. A ausência de resposta foi atribuída pela sigla *SR* (sem resposta).

Polímero	Espessura média dos filmes (nm)	Resposta em termos da absorvância ( $RS_{abs}$ )						
		n-Hexano	Tolueno	THF	Clorofórmio	Diclorometano	Metanol	Água
PHT (525 nm)	59	-0,041	-0,024	-0,058	-0,071	-0,040	<i>SR</i>	-0,021
PDT (495 nm)	57	-0,056	-0,041	-0,037	-0,055	-0,029	<i>SR</i>	<i>SR</i>
PTAcDR1 (515 nm)	44	<i>SR</i>	<i>SR</i>	0,028	0,023	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>
PTAcHex (440 nm)	76	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	-0,034	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>
PHexOxT (590 nm)	37	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	-0,073	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>
PELT (480 nm)	64	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>
PTAA (455 nm)	66	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>

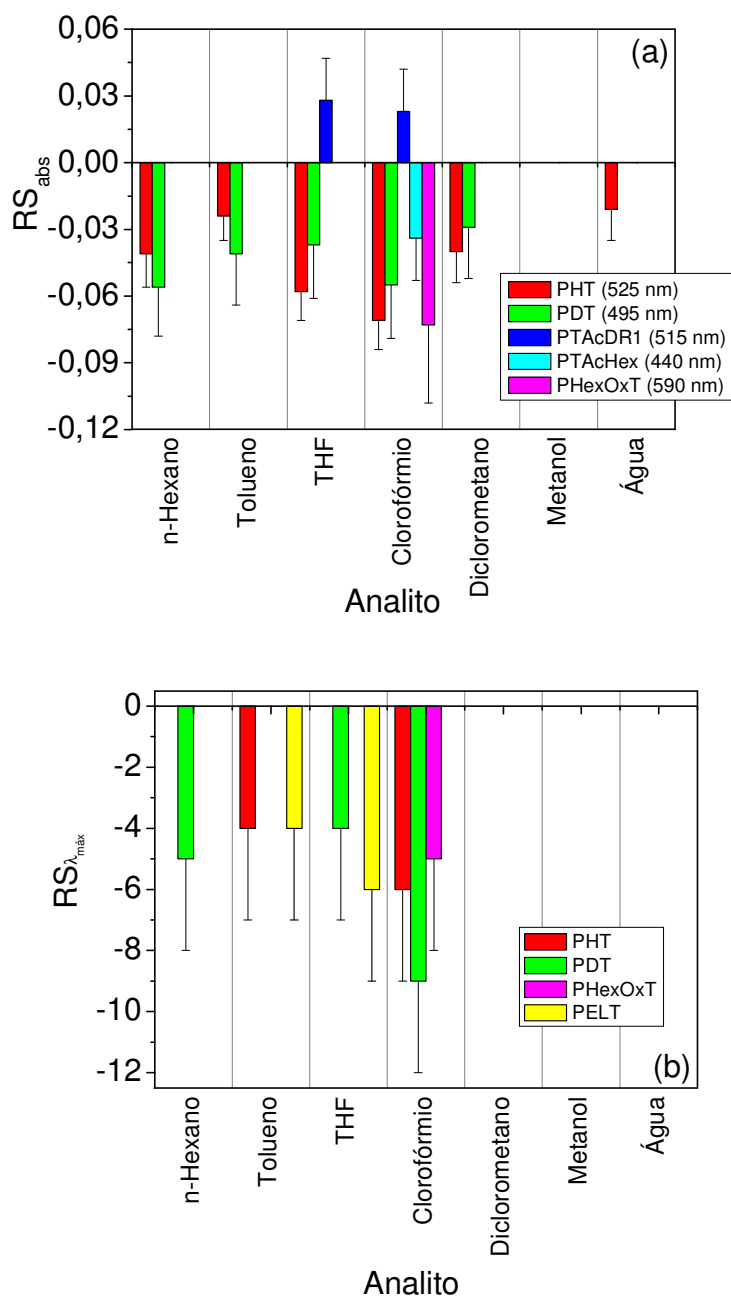
**Tabela 32** - Análise das respostas em termos dos comprimentos de onda de máxima absorvância dos filmes poliméricos aos diferentes analitos. A ausência de resposta foi atribuída pela sigla *SR* (sem resposta).

Polímero	Resposta em termos do comprimento de onda ( $RS_{\lambda_{max}}$ , nm)						
	Hexano	Tolueno	THF	Clorofórmio	Diclorometano	Metanol	Água
PHT	<i>SR</i>	-4	<i>SR</i>	-6	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>
PDT	-5	<i>SR</i>	-4	-9	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>
PTAcDR1	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>
PTAcHex	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>
PHexOxT	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	-5	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>
PELT	<i>SR</i>	-4	-6	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>
PTAA	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>	<i>SR</i>

A Figura 40 (a) e (b) apresenta os dados contidos na Tabela 31 e Tabela 32, respectivamente, na forma de gráficos de barras para uma melhor avaliação das respostas desses sensores. Pode ser observado que os sensores feitos a partir dos derivados alquilados, isto é, PHT e PDT foram menos seletivos em termos de  $RS_{abs}$ . Também em termos de  $RS_{abs}$ , o PTAcDR1 apresentou uma seletividade intermediária dentre os polímeros estudados, pois respondeu ao clorofórmio e ao THF, enquanto que o PTAcHex e o PHexOxT foram os mais seletivos, pois apresentaram  $RS_{abs}$  apenas para o clorofórmio.

Os sensores contendo os derivados alquilados (PHT e PDT) também foram os menos seletivos em termos de  $RS_{\lambda_{max}}$ , contudo, uma quantidade menor de analitos foi capaz de provocar esse tipo de resposta nesses polímeros. O polímero mais seletivo em termos de

$RS_{\lambda_{m\acute{a}x}}$  foi o PHexOxT, que foi capaz de detectar apenas clorofórmio. Além disso, os derivados esterificados, isto é PTAcDR1 e PTAcHex, não apresentaram  $RS_{\lambda_{m\acute{a}x}}$  para os analitos estudados.



**Figura 40** - Respostas dos polímeros aos analitos estudados, com exceção do PTAA, (a)  $RS_{abs}$  e (b)  $RS_{\lambda_{m\acute{a}x}}$ .

O clorofórmio foi o analito mais detectado por esses sensores óticos em termos de  $RS_{abs}$  e de  $RS_{\lambda_{m\acute{a}x}}$ , podendo até ser considerado como um possível interferente em futuras

aplicações desses derivados do politiofeno em matrizes sensoras óticas de compostos orgânicos voláteis.

Os gráficos apresentados na Figura 40 (a) e (b) também permitem uma análise quantitativa preliminar dessas respostas. Para essa avaliação deve-se levar em consideração que os valores médios de concentração dos analitos no fluxo de N<sub>2</sub> são diferentes (Tabela 30). No entanto, não foi possível correlacionar as intensidades das respostas ( $RS_{abs}$  e  $RS_{\lambda_{m\acute{a}x}}$ ) apresentadas pelos polímeros com essas concentrações. Além disso, ensaios realizados com a passagem dos analitos durante intervalos de tempo maiores que 10 minutos (20 e 30 minutos) e, que não foram apresentados, demonstraram que a intensidade dessas respostas estão praticamente saturadas no intervalo de 10 minutos sendo, portanto, considerado que os ensaios em fluxo foram realizados em condições saturadas de exposição.

Nessas condições, as maiores respostas  $RS_{abs}$  foram apresentadas pelo PHT e PHexOxT para o clorofórmio e, a maior resposta  $RS_{\lambda_{m\acute{a}x}}$  foi apresentada pelo PDT também na presença de clorofórmio. Tal fato pode ser um indicativo de que os mecanismos responsáveis por esses dois tipos respostas (absorbância e comprimento de onda) são diferentes, o que será mais bem discutido na seção 4.3.3.

A reversibilidade (capacidade do sensor de retornar a suas condições iniciais após a retirada do analito) é outra característica dos sensores óticos que pode ser analisada a partir desses ensaios em fluxo. A classificação dessa propriedade foi realizada neste trabalho utilizando-se a fração de recuperação ( $f_{RC}$ ), que pode ser calculada através da equação 10 para as respostas em termos de absorbância e da equação 11 para as respostas em termos do comprimento de onda, onde  $RS$  e  $RC$  refere-se a resposta e a recuperação, respectivamente.

$$f_{RC_{abs}} = RC_{abs} / RS_{abs} \quad (10)$$

$$f_{RC_{\lambda_{m\acute{a}x}}} = RC_{\lambda_{m\acute{a}x}} / RS_{\lambda_{m\acute{a}x}} \quad (11)$$

onde, i-) se  $f_{RC} = 0$ , o sensor é classificado como irreversível (*IR*);

ii-) se  $0 < f_{RC} \leq 0,5$ , o sensor é classificado como parcialmente reversível (*PR*);

iii-) se  $0,5 < f_{RC} < 1,0$  o sensor é classificado como reversível (*RE*);

iv-) se  $f_{RC} = 1,0$  o sensor é classificado como totalmente reversível (*TR*).

Segundo esse procedimento, a maioria das respostas apresentadas pelos sensores óticos estudados nesse trabalho foi classificado como parcialmente reversível (*PR*), como

pode ser observado na Tabela 33, e essa baixa reversibilidade dos sensores óticos também pode ser utilizada futuramente como ferramenta para o esclarecimento dos mecanismos envolvidos na formação dessas respostas (seção 4.3.3).

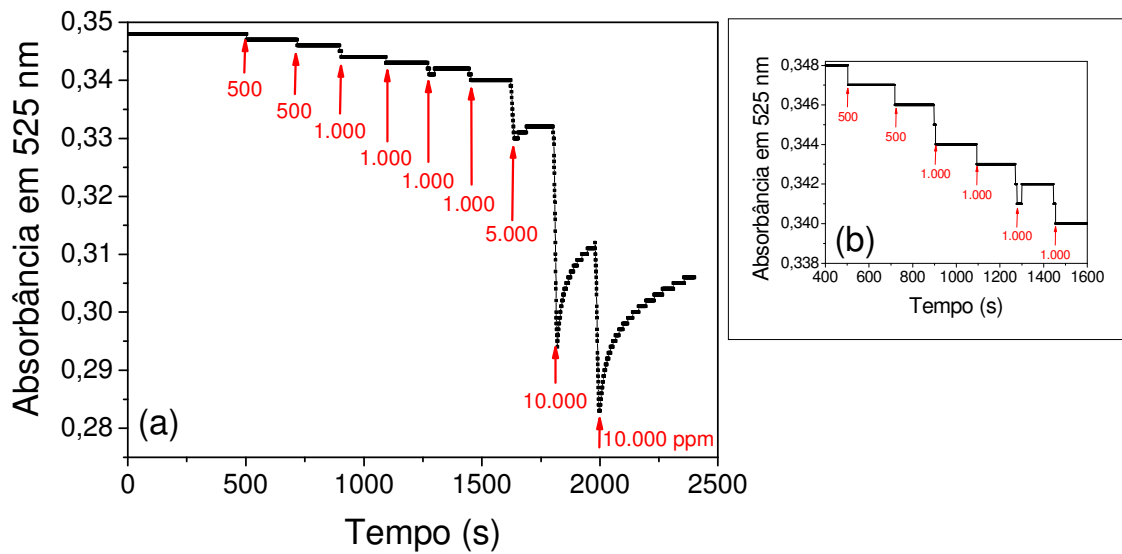
**Tabela 33** - Classificação dos sensores poliméricos quanto à reversibilidade em irreversível (*I*), parcialmente reversível (*PR*), reversível (*R*) e totalmente reversível (*TR*).

Polímero	Analito													
	n-hexano		Tolueno		THF		Clorofórmio		Diclorometano		Metanol		Água	
	Abs.	$\lambda$	Abs.	$\lambda$	Abs.	$\lambda$	Abs.	$\lambda$	Abs.	$\lambda$	Abs.	$\lambda$	Abs.	$\lambda$
PHT	<i>PR</i>	-	<i>IR</i>	-	<i>PR</i>	-	<i>PR</i>	<i>PR</i>	<i>PR</i>	-	-	-	<i>IR</i>	-
PDT	<i>PR</i>	<i>PR</i>	<i>PR</i>	-	<i>PR</i>	<i>RE</i>	<i>PR</i>	<i>RE</i>	<i>PR</i>	-	-	-	-	-
PTAcDR1	-	-	-	-	<i>R</i>	-	<i>PR</i>	-	-	-	-	-	-	-
PTAcHex	-	-	-	-	-	-	<i>PR</i>	-	<i>PR</i>	-	-	-	-	-
PHexOxT	-	-	-	-	-	-	<i>PR</i>	<i>PR</i>	<i>PR</i>	-	-	-	-	-
PELT	-	-	-	<i>PR</i>	-	<i>PR</i>	-	-	-	-	-	-	<i>PR</i>	-
PTAA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

#### 4.3.1.2 Exposição estática aos VOCs e a umidade: absorvância *versus* tempo

Ensaio do tipo estático foram realizados neste trabalho para uma melhor avaliação quantitativa das respostas dos sensores óticos em termos de alteração da absorvância. Inicialmente, esses ensaios foram utilizados para caracterizar a influência da espessura dos filmes poliméricos sobre suas propriedades sensoras óticas. Para isso utilizou-se cinco filmes de PHT com diferentes espessuras (determinadas a partir do método descrito no item 3.2.1) e tolueno como analito.

Um exemplo do comportamento da absorvância do filme de PHT com espessura de 74 nm quando exposto a diferentes concentrações de tolueno foi apresentado na Figura 41. A aquisição dos valores de absorvância foram realizadas nos mesmos comprimentos de onda utilizados para as análises dos ensaios em fluxo, isto é, 525 nm para o PHT (Tabela 31). Nessa figura pode ser observado que a injeção de diferentes quantidades de tolueno (indicadas pelas setas em vermelho) na câmara de ensaio resulta na diminuição do valor da absorvância desse filme, o que tinha sido verificado anteriormente no ensaio em fluxo de detecção do tolueno pelo PHT. Comportamentos semelhantes da absorvância em função do tempo foram obtidos durante as exposições estáticas dos outros quatro filmes do PHT ao tolueno e, por isso, esses gráficos não serão apresentados.



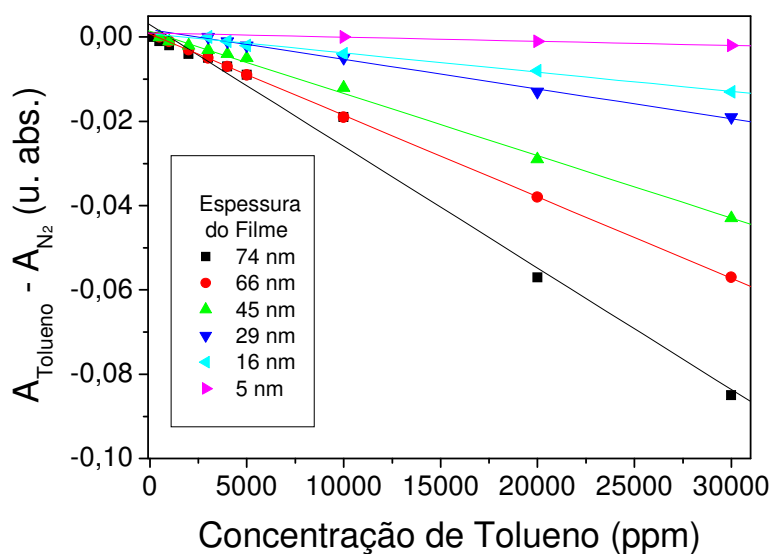
**Figura 41** - (a) Ensaio estático de um filme do PHT com 74 nm exposto a diferentes concentrações de tolueno. (b) Detalhe do ensaio apresentado em (a).

O método diferencial de manipulação da linha de base ( $A_{tol} - A_{N_2}$ ) foi utilizado para a análise dessas medidas pois, como dito anteriormente, seu objetivo era a avaliação da influência da espessura do filme na sensibilidade do polímero ao analito.

A sensibilidade de um sensor ( $S$ ) é definida como a alteração do parâmetro de saída do sensor ( $y$ ), isto é da absorbância, da resistência, da corrente, entre outros, que é originada pela alteração da concentração do analito ( $x$ ), como demonstrado na equação 12. No entanto, é comum encontrar na literatura a utilização dos dados provenientes da manipulação da linha de base para o cálculo dessa propriedade, o que também será feito neste trabalho<sup>3, 114</sup>.

$$S = \Delta y / \Delta x \quad (12)$$

Os valores das respostas diferenciais ( $A_{tol} - A_{N_2}$ ) desses cinco filmes de PHT quando expostos a diferentes concentrações de tolueno foram apresentadas na forma de um gráfico na Figura 42. A partir deste, pode-se observar que a resposta de um determinado filme aumenta em módulo com o aumento da concentração do tolueno na câmara de exposição, seguindo uma função linear. Os coeficientes angulares das retas que correlacionam as variações da absorbância promovidas pela alteração da concentração de tolueno foram chamados de sensibilidades diferenciais óticas ( $S_{D.O.}$ ), cuja unidade é dada em termos de unidade de absorbância por ppm.

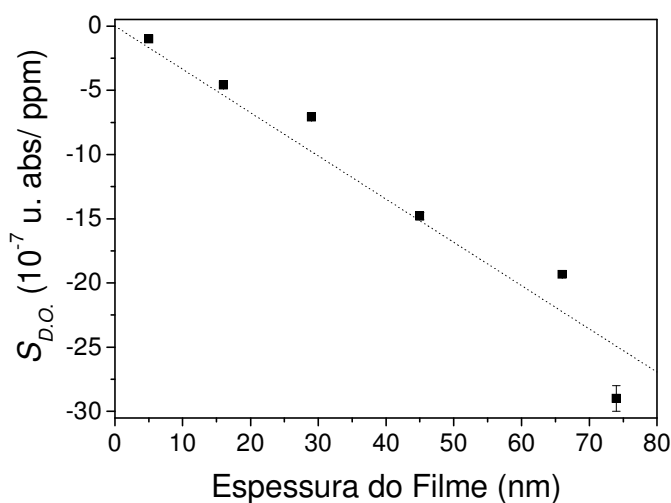


**Figura 42** - Análise diferencial das respostas na detecção de tolueno promovida por filmes do PHT com diferentes espessuras. O comprimento de onda utilizado nesta análise foi 525 nm.

As sensibilidades diferenciais para cada um dos filmes estudados em função da sua espessura estão apresentadas na Figura 43. Foi observado que os filmes mais espessos apresentam maior sensibilidade ao tolueno, pois os valores das sensibilidades diferenciais desses filmes aumentam em módulo e de forma linear com o aumento de suas espessuras.

O valor do coeficiente angular da melhor reta que une pontos apresentados na Figura 43 é  $-0,32 \times 10^{-7}$  (u. abs.)/(ppm nm). Tais resultados foram contrários aos apresentados por Stussi et al. e por Bartlett et al. para as sensibilidades das respostas elétricas de filmes de polipirrol a tolueno e metanol, respectivamente<sup>104, 119</sup> mas, estão de acordo com o resultado apresentado por Si et al. para a detecção de VOCs promovidos por sensores de microbalança de cristal de quartzo contendo diferentes derivados do politiofeno<sup>101</sup>.

Isso ocorre porque, segundo o modelo de sorção, as moléculas do tolueno podem interagir com os sítios na superfície e/ ou no seu interior. E, o aumento da espessura dos filmes de PHT leva a um aumento da concentração de ambos sítios de interação, devido a um possível aumento de suas rugosidades (sítios superficiais de adsorção) e, principalmente, devido ao aumento do número de cadeias poliméricas contidas no volume do filme (sítios volumétricos de absorção)<sup>119</sup>.



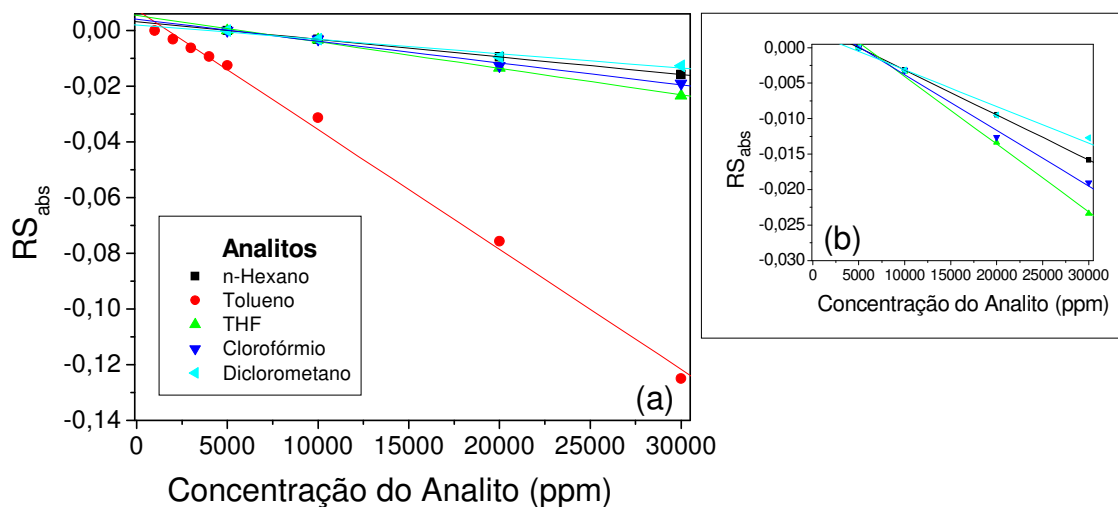
**Figura 43** - Sensibilidades diferenciais ao tolueno dos filmes de PHT com diferentes espessuras.

Outra propriedade desses sensores que varia com o aumento da espessura dos filmes de PHT é o limite de detecção, que é definido como a concentração mínima do analito que pode ser detectada pelo sensor. Nesse caso, os limites de detecção seguiram uma relação inversa à da espessura dos filmes. Assim, o menor limite de detecção foi de 500 ppm obtido para filme com espessura igual a 74 nm, sendo que tal valor é igual ao IDLH estabelecido pela NIOSH (Tabela 28), e o maior limite de detecção foi obtido para o filme com 5 nm de espessura (20.000 ppm).

Após a determinação da influência da espessura sobre as propriedades sensoriais óticas, filmes do PHT com espessuras médias de 65 nm foram utilizados em ensaios estáticos para o estudo da reprodutibilidade dos valores de sensibilidades aos analitos pré-estabelecidos. Para isso, realizou-se ensaios estáticos do PHT para a detecção de todos os analitos propostos em duplicata (*medidas de reprodutibilidade A e B*).

A análise dos dados provenientes desses ensaios foram feitos de forma fracional ( $RS_{abs} = (A_{VOC} - A_{N_2})/A_{N_2}$ ), visando eliminar o efeito de possíveis variações de espessura sobre essa caracterização. A Figura 44 apresenta as respostas fracionais em função da concentração dos diferentes analitos para a *medida de reprodutibilidade A*. As respostas fracionais da *medida de reprodutibilidade B* não foram apresentadas, pois apresentaram o mesmo comportamento do observado no gráfico desta figura.

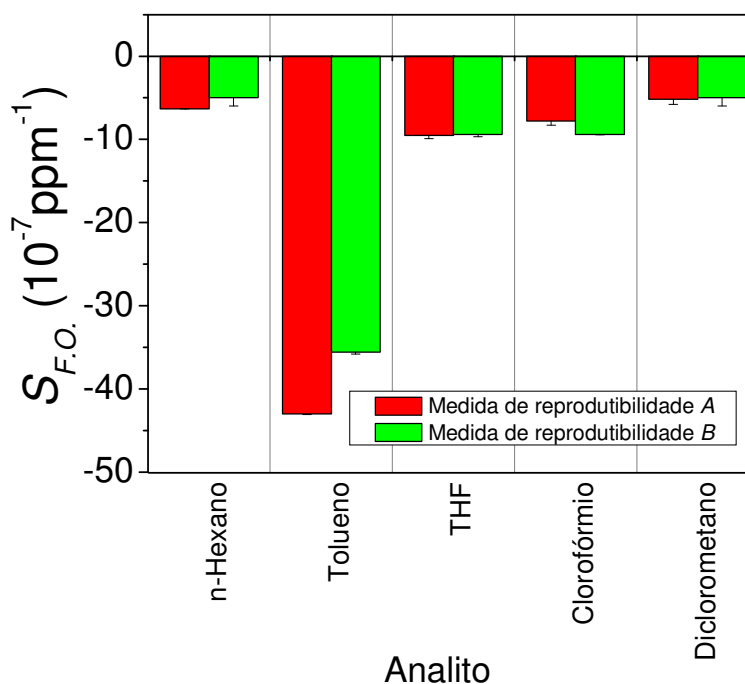




**Figura 44** - (a) Respostas fracionais do PHT as diferentes concentrações dos analitos (Medida A). (b) Detalhe das respostas fracionais ao n-hexano, THF, clorofórmio e diclorometano.

O PHT não respondeu a metanol e água dentre aos analitos estudados. A ausência de detecção de água pelo PHT nesse ensaio estático foi contrária a apresentada pelo PHT no ensaio em fluxo. A concentração máxima de água para qual os filmes de PHT foram expostos foi 30.000 e ~20.000 ppm para os ensaios estático e em fluxo (concentração durante o tempo total de exposição), respectivamente. Contudo, é necessário observar que o valor de concentração obtido para o ensaio em fluxo é apenas uma estimativa, pois esse valor foi determinado pela perda de massa de água no borbulhador e pode conter um erro significativo. Assim, essa ausência de resposta no ensaio estático pode ser devida as diferenças de concentração do analito, ou provenientes de diferenças intrínsecas dos métodos de ensaio. Além disso, o ensaio estático foi repetido mais uma vez, sendo reproduzida a ausência de resposta do PHT para água.

Os filmes do PHT também apresentaram respostas para o n-hexano, tolueno, THF, clorofórmio e diclorometano. Essas respostas se caracterizaram pela diminuição dos valores das absorvâncias na presença de diferentes concentrações desses analitos, assim como observado para a detecção desses analitos nos ensaios em fluxo. Essas diminuições seguem correlações lineares com o aumento das concentrações dos analitos, para todos analitos detectados. Os coeficientes angulares dessas retas são chamados neste trabalho de sensibilidades fracionais óticas ( $S_{F.O.}$ ), e os valores desses coeficientes para as *medidas de reprodutibilidade A e B* estão apresentados na forma de um gráfico de barras na Figura 45.



**Figura 45** - Valores de sensibilidades fracionais do PHT ao n-hexano, tolueno, THF, clorofórmio e diclorometano para as *medidas de reprodutibilidade A e B*.

Como pode ser visto nessa figura, os sensores óticos de VOCs feitos a partir do PHT em ensaios estáticos foram reprodutíveis em termos qualitativos, pois a presença ou não de detecção e o tipo de resposta (positiva ou negativa) foram iguais para as *medidas A e B*. Esses sensores também foram reprodutíveis em termos quantitativos, pois a maior variação em porcentagem dos valores de sensibilidades fracionais entre as *medidas A e B* foi de  $\pm 12\%$  para o n-hexano. Essa variação é considerada baixa em relação aos possíveis erros que podem ser inseridos ao longo de todo o processo experimental desde a confecção do filme até manipulação fracional da linha de base para a obtenção das respostas de cada um dos sensores.

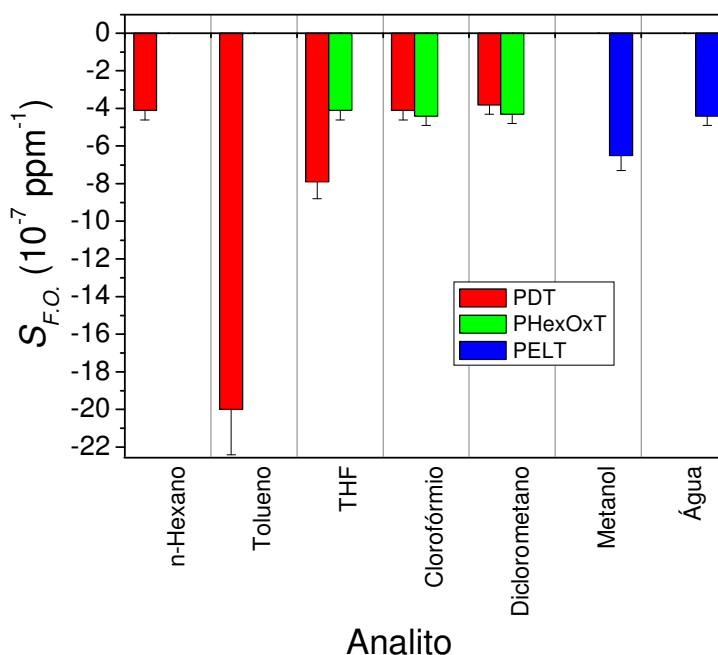
Os demais polímeros sintetizados também foram submetidos aos ensaios estáticos de detecção. Assim como para o PHT, diferentes comportamentos de detecção foram observados em seus ensaios estáticos e em seus ensaios em fluxo (seção 4.3.1.1). Nos ensaios estáticos, o PTAcDR1 e o PTAcHex não apresentaram respostas a nenhum dos analitos estudados e, o PHexOxT e PELT responderam apenas ao THF e a presença de umidade, respectivamente, o que não aconteceu nos ensaios em fluxo (Figura 40). Além disso, o PTAA não foi capaz de detectar nenhum dos analitos em ambos ensaios.

As detecções promovidas pelo PDT, PHexOxT e PELT também foram caracterizadas pela diminuição dos valores das absorvâncias (nos comprimentos de onda definidos na Tabela

31) que estão linearmente correlacionadas com o aumento da concentração dos analitos na câmara de ensaio e, por isso, essas curvas não foram apresentadas.

A Figura 46 apresenta as sensibilidades fracionais das respostas desses polímeros. A reprodutibilidade dessas respostas não foi determinada, sendo utilizado o valor de  $\pm 12\%$  (valor máximo obtido no estudo de reprodutibilidade dos sensores de PHT) como a máxima variação esperada (erro) para os valores de sensibilidades fracionais provenientes desses testes.

A maioria das respostas observadas nesses ensaios estáticos apresentaram sensibilidade fracionais da ordem de  $10^{-7} \text{ ppm}^{-1}$ , sendo que as únicas exceções ocorreram para a detecção de tolueno pelo PHT (*Medidas A e B*) e pelo PDT que apresentaram  $S_{F.O.}$  uma ordem de grandeza menor ( $10^{-6} \text{ ppm}^{-1}$ ). Além disso, a sensibilidade do PHT ao tolueno é aproximadamente duas vezes maior do que a do PDT.



**Figura 46** - Sensibilidades fracionais dos polímeros PDT, PHexOxT e PELT para a detecção dos analitos propostos.

Os valores de  $S_{F.O.}$  não puderam ser comparados com os valores apresentados na literatura, pois a maioria dos sensores óticos feitos a partir de polímeros conjugados (PANI, PPy e PT) foram aplicados na detecção de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e vapores de  $\text{HCl}$ . Esses analitos apresentam efeitos pronunciados sobre os processos de dopagem/ desdopagem desses polímeros devido suas característica REDOX<sup>36, 37, 120-123</sup>, e esse efeito é diferente do esperado para os analitos utilizados nesse trabalho (VOCs) que, conforme será discutido na seção 4.3.3, nas condições normais de temperatura e pressão interagem apenas fisicamente com os

polímeros conjugados, podendo ou não haver a formação de complexos de transferência parciais de carga entre os mesmos.

Apesar dos bons resultados apresentados neste trabalho para os politiofenos como sensores óticos, métodos para melhorar suas sensibilidades aos VOCs e seus limites de detecção ainda devem ser avaliados. Isso porque, os filmes submetidos aos ensaios estáticos com aproximadamente 65 nm de espessura apresentaram os limites de detecção dos analitos que estão acima dos IDLH estabelecidos pela NIOSH. Uma proposta para a melhora desses limites de detecção seria a utilização de filmes poliméricos de maiores espessuras conforme foi demonstrado anteriormente no estudo dos filmes de PHT com diferentes espessuras (Figura 43).

**Tabela 34** - Limites de detecção dos sensores óticos, em ensaios estáticos, feitos a partir dos derivados do politiofeno anteriormente sintetizados. A espessura média desses filmes era de ~65 nm.

Analito	Limite de detecção (ppm)			
	PHT	PDT	PHexOxT	PELT
n-Hexano	10.000	20.000	-	-
Tolueno	1.000	10.000	-	-
THF	10.000	20.000	20.000	-
Clorofórmio	10.000	20.000	30.000	-
Diclorometano	10.000	20.000	20.000	-
Metanol	-	-	-	10.000
Água	-	-	-	5.000

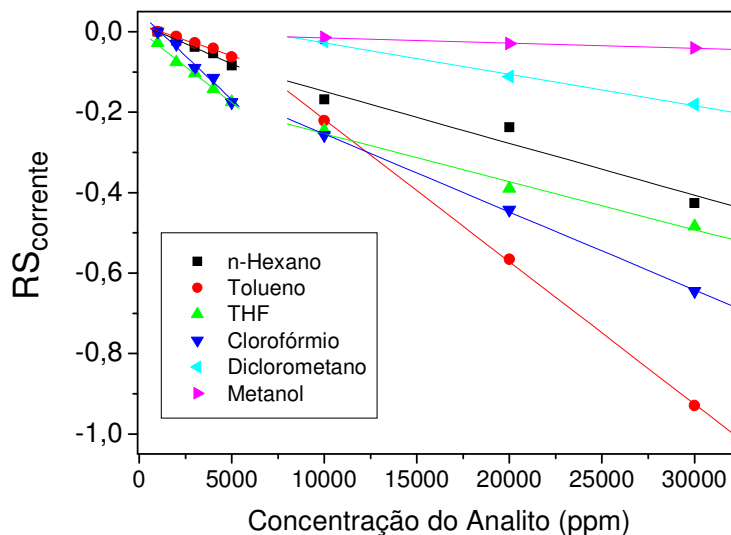
#### 4.3.2 Sensores elétricos

As propriedades sensoras elétricas dos polímeros sintetizados foram estudadas apenas a partir de ensaios estáticos, conforme descrito no item 4.2.3. Inicialmente filmes de PHT depositados sobre substratos de vidro contendo microeletrodos interdigitados (Figura 27) foram submetidos a esses ensaios em duplicata para cada analito, visando a determinação reprodutibilidade desses sensores (*Medidas de reprodutibilidade A e B*).

As análises das respostas nesses estudos foram realizadas em termos de variação fracional da corrente ( $RS_{corrente} = (I_{VOC} - I_{N_2})/I_{N_2}$ ). Os valores de  $RS_{corrente}$  em função das concentrações dos diferentes analitos que foram obtidos para a *medida de reprodutibilidade A* estão apresentados na forma de um gráfico na Figura 47. Devido a semelhança de resultados, o gráfico resultante da medida de reprodutibilidade B não foi apresentado.

Na Figura 47 pode-se observar que os sensores elétricos de PHT apresentaram respostas a quase todos os analitos estudados, sendo que a umidade é a única exceção. Todas essas respostas aparecem na forma de diminuição de corrente desses filmes, sendo que os limites de detecção desses sensores são diferentes para cada analito e seus valores reproduzidos para as *medidas A e B*. Os limites de detecção do PHT estão apresentados na Tabela 36.

Assim, como nos sensores óticos também pode ser observado a existência de correlações lineares entre as respostas ( $RS_{corrente}$ ) dos sensores elétricos e as concentrações dos analitos na câmara de ensaio. Contudo, existe uma mudança de inclinação dessas retas para os analitos cujos limites de detecção dos sensores elétricos são menores do que 10.000 ppm, isto é, n-hexano, tolueno, THF e clorofórmio na Figura 47. Essa mudança de inclinação, que não foi observada nos ensaios dos sensores óticos, ocorrem em todos os ensaios elétricos no intervalo de concentração entre 5.000 e 10.000 ppm, que é justamente quando o dobro do volume de analito é injetado para que a concentração do mesmo dentro da câmara de ensaio também seja dobrada. Por isso, essa mudança de inclinação foi considerada neste trabalho como consequência do procedimento experimental utilizado na realização desses ensaios e, não a uma característica da resposta dos sensores elétricos.



**Figura 47** - Respostas fracionais elétricas dos filmes de PHT a diferentes analitos, obtidas a partir de ensaios estáticos (*Medida de reprodutibilidade A*).

A ausência de tal efeito nos ensaios dos sensores óticos foi atribuída a menor sensibilidade desse princípio de detecção dos analitos e, provavelmente, às diferentes condições experimentais utilizadas para esses sensores em relação aos elétricos, como o

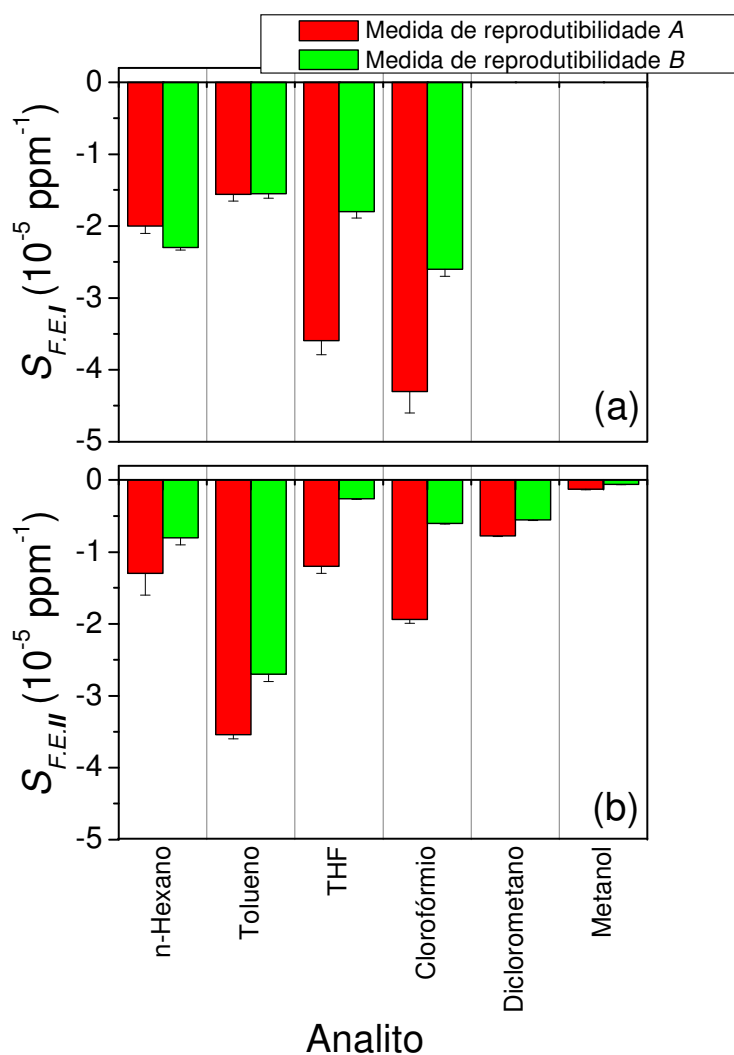
volume da câmara de ensaio. A sensibilidade de detecção de ambos os tipos de sensores deve ser mais bem discutida na seção 4.3.3.

Duas sensibilidades ( $S_{F.E.I}$  e  $S_{F.E.II}$ ) foram definidas para evitar que as condições experimentais influenciassem na análise comparativa das respostas desses sensores elétricos. Assim,  $S_{F.E.I}$  é chamada de sensibilidade fracional elétrica I e corresponde aos coeficientes angulares das retas contidas no intervalo de 0 a 5.000 ppm, e  $S_{F.E.II}$  é chamada de sensibilidade fracional elétrica II e corresponde aos coeficientes angulares das retas contidas no intervalo de 10.000 a 30.000 ppm, por isso, as sensibilidades  $S_{F.E.I}$  somente foram definidas para sensores elétricos com limites de detecção inferiores a 10.000 ppm.

As sensibilidades  $S_{F.E.I}$  e  $S_{II}$  obtidas para as *medidas de reprodutibilidade A e B* dos sensores elétricos de PHT foram apresentadas na forma de gráficos de barras na Figura 48 (a) e (b). Os valores dessas sensibilidades são, com algumas exceções, da ordem de  $10^{-5}$  ppm<sup>-1</sup> que é duas ordens de grandeza maior do que as sensibilidades fracionais dos sensores óticos de PHT para n-hexano, THF, clorofórmio e diclorometano e, uma ordem de grandeza maior do que a sensibilidade fracional ótica obtida para a detecção de tolueno. As exceções ocorreram para valores de  $S_{II}$  (*medida B*) na detecção de THF, clorofórmio e diclorometano. Além disso, a utilização do princípio elétrico de detecção fez com que os sensores de PHT fossem capazes de detectar metanol, o que não aconteceu quando o princípio ótico foi utilizado. No entanto, nenhum dos sensores de PHT foram capazes de detectar água.

A detecção ou não de um determinado analito, o tipo desta resposta e as ordens de grandeza das suas sensibilidades ( $S_{F.E.I}$  e  $S_{F.E.II}$ ) foram reproduzidas nessas duas medidas, contudo, os valores de sensibilidade obtidos para a detecção de um determinado analito apresentaram-se menos reprodutíveis do que os obtidos para os sensores óticos. Assim, por exemplo, o maior erro foi de  $\pm 47\%$  para a  $S_{II}$  na detecção de clorofórmio, seguidos por  $\sim 35\%$  para a detecção de THF ( $S_{F.E.I}$  e  $S_{F.E.II}$ ) e metanol ( $S_{F.E.II}$ ).

Esses elevados erros parecem estar mais relacionados as características elétricas iniciais dos filmes do que com a falta de reprodutibilidade de suas respostas como sensores elétricos. Isso pode ser mais bem avaliado pela análise das condutividades elétricas iniciais dos filmes utilizados nessas *medidas de reprodutibilidade A e B*, que foram obtidas a partir de suas curvas  $I$  vs  $V$  utilizando-se o procedimento descrito no item 3.2.5. Esses valores de condutividades estão apresentadas na Tabela 35.



**Figura 48** - Valores de sensibilidades fracionais ( $S_{F.E.I}$  e  $S_{F.E.II}$ ) dos sensores elétricos do PHT para as *medidas de reprodutibilidade A e B*.

Os filmes de PHT submetidos aos ensaios estáticos de detecção de clorofórmio, THF e água foram os que apresentaram as maiores variações de suas condutividades iniciais relativas (*medidas A e B*), resultando nas maiores diferenças entre os valores de sensibilidades das *Medidas A e B*. Contudo, os filmes utilizados para a detecção de metanol também apresentaram baixa reprodutibilidade da sensibilidade mas, as condutividades iniciais destes não demonstraram grandes discrepâncias. Neste caso, a baixa reprodutibilidade foi atribuída aos baixos valores de sensibilidade ( $S_{F.E.II}$ ) dos sensores elétricos de PHT para detecção de metanol, sendo que estes foram os menores dentre todos os obtidos nessas *medidas de reprodutibilidade A e B*.

**Tabela 35** - Condutividades elétricas iniciais dos filmes de PHT submetidos aos ensaios estáticos para a análise da reprodutibilidade (*Medidas A e B*).

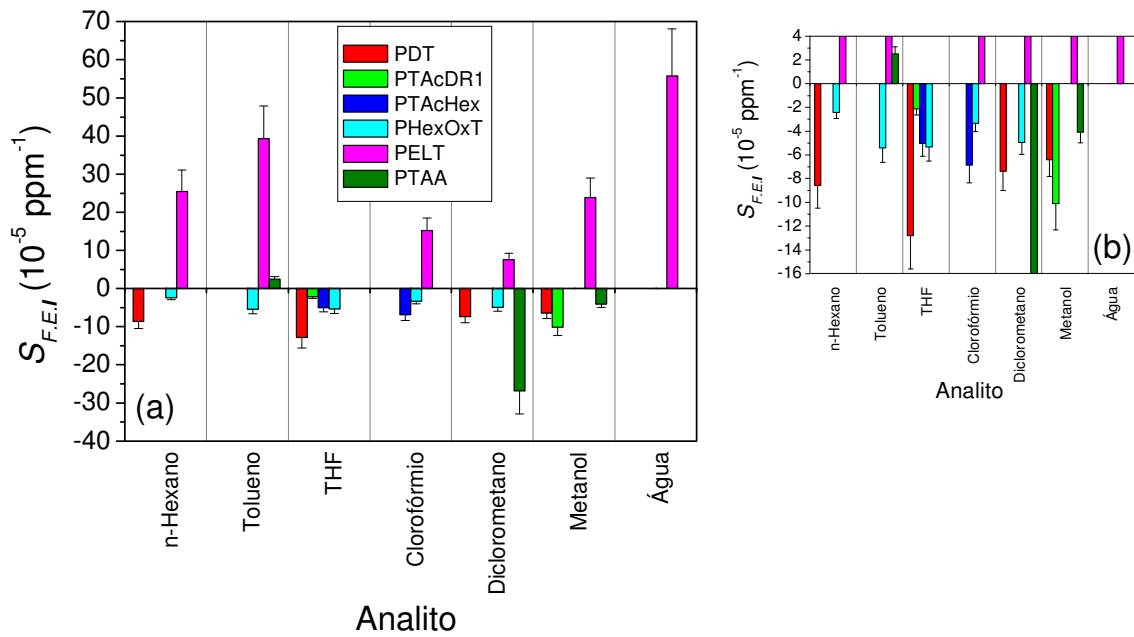
Analito	Condutividade do filme de PHT ( $10^{-12}$ S/m)	
	<i>Medida A</i>	<i>Medida B</i>
n-Hexano	0,9	2,3
Tolueno	2,5	2,7
THF	<b>1,1</b>	<b>0,2</b>
Clorofórmio	<b>0,1</b>	<b>3,1</b>
Diclorometano	1,5	2,0
Metanol	2,2	2,4
Água	<b>2,2</b>	<b>9,1</b>

O erro máximo considerado para essas medidas foi de  $\pm 22\%$ . Esse erro foi obtido para a  $S_{F.E.II}$  de detecção de n-hexano e foi assumido como máximo pois, para as medidas posteriores foram aceitas apenas variações de condutividade iniciais iguais ou inferiores as observadas nos filmes de PHT utilizados nas *medidas A e B* ( $\sigma_B/\sigma_A$ ) para a detecção do n-hexano, isto é, as condutividades iniciais dos filmes de um determinado polímero poderiam variar dentro apenas de um intervalo no de máximo  $\sim 2,5$  vezes entre si. Por isso, esse erro será utilizado para as sensibilidades dos demais derivados do politiofeno como sensores elétricos de VOCs e de umidade e, seu estabelecimento visa anular a influencia de flutuações nas condutividades iniciais de filmes de um mesmo polímero na análise quantitativa de suas respostas elétricas.

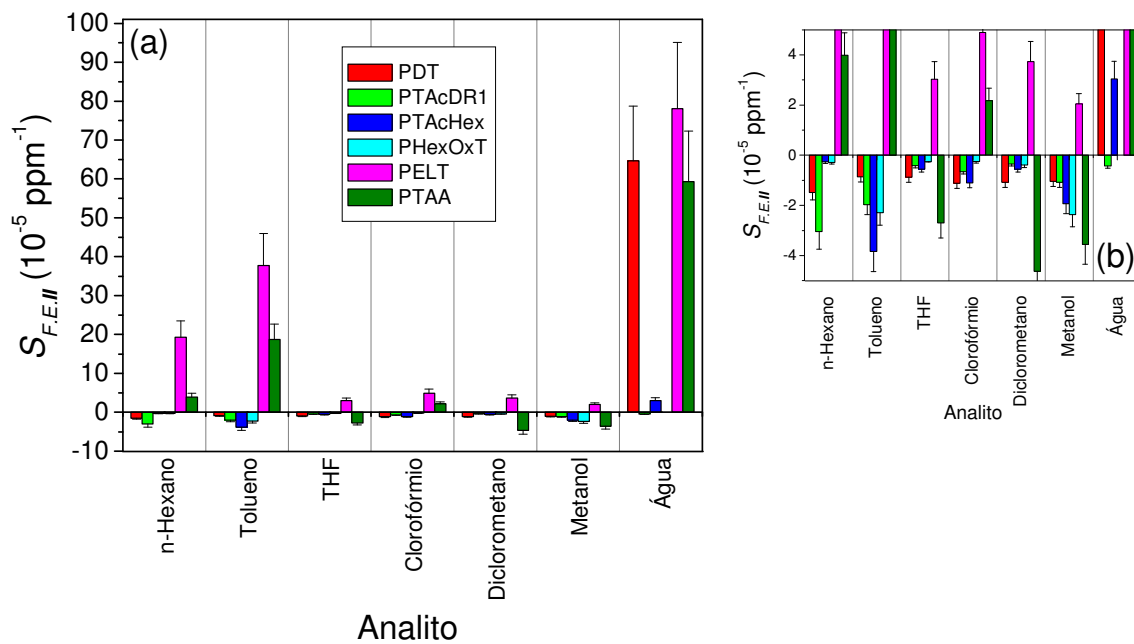
Assim como para o PHT, as detecções promovidas pelos demais derivados do politiofeno como sensores elétricos foram caracterizadas pela correlação linear entre a concentração do analito e a resposta (em termos de variação fracional de corrente), sendo também observadas mudanças nos coeficientes angulares das retas na região entre 5.000 e 10.000 ppm para analitos cujos limites de detecção dos filmes eram menores do que 5.000 ppm. Por isso, as sensibilidades  $S_{F.E.I}$  (entre 0 e 5.000 ppm) e  $S_{F.E.II}$  (entre 5.000 e 30.000 ppm) também foram definidas para estes ensaios conforme está apresentado na Figura 49 e na Figura 50, respectivamente.

A detecção de todos os analitos pelos filmes de PELT, de alguns analitos (n-hexano, tolueno, clorofórmio e água) pelos filmes do PTAA e de água pelo PDT se apresentam na forma de aumento de corrente, o que resultou na obtenção de sensibilidades  $S_{F.E.I}$  e  $S_{F.E.II}$  positivas. Enquanto que as detecções promovidas pelos outros polímeros ocorreram na forma de diminuição de corrente. Os possíveis mecanismos responsáveis por estas respostas de diferentes características serão discutidos na seção 4.3.3.





**Figura 49** - (a) Sensibilidade elétrica fracionais ( $S_{F.E.I}$ ) dos filmes dos demais derivados do politiofeno sintetizados. (b) Detalhe das sensibilidades ( $S_{F.E.I}$ ) no intervalo de 4 a  $-16 \times 10^{-5} \text{ ppm}^{-1}$ .



**Figura 50** - (a) Sensibilidade elétrica fracionais ( $S_{F.E.II}$ ) dos filmes dos demais derivados do politiofeno sintetizados. (b) Detalhe das sensibilidades ( $S_{F.E.II}$ ) no intervalo de 5 a  $-5 \times 10^{-5} \text{ ppm}^{-1}$ .

A intensidade dessas respostas apresentadas nas figuras acima são representadas pelos valores de suas sensibilidades. Estas são da ordem de  $10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$  para a maioria das respostas do PELT, para a detecção de diclorometano ( $S_{F.E.I}$ ), tolueno e água ( $S_{F.E.II}$ ) pelo PTAA, para

a detecção de água pelo PDT e de metanol ( $S_{F.E.I}$ ) pelo PTAcDR1. As demais sensibilidades  $S_{F.E.I}$  apresentaram valores da ordem de  $10^{-5}$  ppm<sup>-1</sup> e as  $S_{F.E.II}$  tiveram seus valores variando entre  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  ppm<sup>-1</sup> dependendo da analito e do polímero estudado.

Li et al. apresentaram valores de sensibilidade da ordem de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  ppm<sup>-1</sup> para sensores elétricos feitos a partir de diferentes derivados do politiofenos, contudo, essa sensibilidade foi calculada a partir da análise da variação da condutância desses filmes<sup>28</sup>.

Os maiores valores de sensibilidade ( $S_{F.E.I}$  e  $S_{F.E.II}$ ) do PELT contribuíram para que o mesmo apresentasse os menores limites de detecção (100 ppm para metanol e água) dentre os polímeros estudados. Os limites de detecção dos analitos para todos os polímeros estão apresentados na Tabela 36. A maioria desses valores está acima dos valores de IDHL estabelecidos pela NIOSH (Tabela 28).

**Tabela 36** - Limites de detecção dos sensores elétricos em ensaios estáticos.

Analito	Limite de detecção (ppm)						
	PHT	PDT	PTAcDR1	PTAcHex	PHexOxT	PELT	PTAA
n-Hexano	2.000	3.000	20.000	10.000	500	500	20.000
Tolueno	2.000	10.000	10.000	10.000	3.000	100	2.000
THF	1.000	1.000	2.000	1.000	500	10.000	2.000
Clorofórmio	2.000	10.000	20.000	10.000	1.000	1.000	10.000
Diclorometano	10.000	1.000	20.000	10.000	1.000	500	3.000
Metanol	10.000	2.000	5.000	10.000	1.000	2.000	3.000
Água	-	10.000	20.000	10.000	-	100	10.000

Métodos para melhorar os limites de detecção desses sensores devem ser estudados futuramente. Assim, por exemplo, uma alternativa para melhora dessa propriedade seria a modificação da configuração dos microeletrodos interdigitados.

#### 4.3.3 Sensores óticos *versus* sensores elétricos

Os dois tipos de princípios de detecção utilizados nestes trabalho, isto é, ótico (absorbância) e elétrico (condutividade) apresentaram resultados diferentes para a aplicação dos derivados do politiofeno como sensores de VOCs, o que pode ser melhor observado na Tabela 37. Esta tabela apresenta os padrões formados pela justaposição em ordem decrescente dos valores das sensibilidades (em módulo) obtidas para a detecção dos analitos propostos

pelo derivados do politiofeno nos ensaios estáticos. As respostas positivas foram marcadas nessa tabela pela coloração em azul e a ausência de resposta em vermelho.

**Tabela 37** - Comparação dos padrões de respostas dos sensores óticos e elétricos formados pela justaposição decrescente em termos de valores de sensibilidade em módulo para os diferentes polímeros. Os analitos marcados em azul são aqueles para os quais os sensores apresentarem respostas positivas.

Sensores Óticos (Ensaio Estático)	
Polímero	Ordem decrescente de sensibilidade fracional em módulo - $ S_{F.O.} $
PHT*	Tolueno > THF > Clorofórmio > n-Hexano > Diclorometano
PDT	Tolueno > THF > Clorofórmio $\cong$ n-Hexano > Diclorometano
PTAcDR1	<b>Sem resposta</b>
PTAcHex	<b>Sem resposta</b>
PHexOxT	Clorofórmio > Diclorometano > THF
PELT	Metanol > Água
PTAA	<b>Sem Resposta</b>
Sensores Elétricos (Ensaio Estático)	
Polímero	Ordem decrescente de sensibilidade fracional em módulo - $ S_{F.E.I} $
PHT*	Clorofórmio > THF > n-Hexano > Tolueno
PDT	THF > n-Hexano > Diclorometano > Metanol
PTAcDR1	Metanol > THF
PTAcHex	Clorofórmio > THF
PHexOxT	Tolueno $\cong$ THF > Diclorometano > Clorofórmio > n-Hexano
PELT	<b>Água &gt; Tolueno &gt; n-Hexano &gt; Metanol &gt; Clorofórmio &gt; Diclorometano</b>
PTAA	Diclorometano > THF > Metanol > <b>Tolueno</b>
Polímero	Ordem decrescente de sensibilidade fracional em módulo - $ S_{F.E.II} $
PHT*	Tolueno > THF > Clorofórmio > n-Hexano > Diclorometano > Metanol
PDT	<b>Água</b> > Clorofórmio > n-Hexano > Diclorometano $\cong$ Metanol > Tolueno $\cong$ THF
PTAcDR1	n-Hexano > Tolueno > Clorofórmio > Metanol > Água > THF > Diclorometano
PTAcHex	Tolueno > Água > Metanol > Clorofórmio > Diclorometano > THF > n-Hexano
PHexOxT	Tolueno $\cong$ Metanol > Diclorometano > n-Hexano > THF $\cong$ Clorofórmio
PELT	<b>Água &gt; Tolueno &gt; n-Hexano &gt; Clorofórmio &gt; Diclorometano &gt; THF &gt; Metanol</b>
PTAA	<b>Água &gt; Tolueno</b> > Diclorometano > Metanol > <b>Clorofórmio</b> > <b>n-Hexano</b> > THF

\* Valor médio das *medidas de reprodutibilidade A e B*

Inicialmente pode-se observar que os padrões de detecção ótica e elétrica de um determinado polímero são diferentes. E, que com exceção dos sensores óticos feitos de PHT e PDT, os padrões obtidos para os diversos polímeros estudados considerando-se apenas um princípio de detecção também são exclusivos. Tais fatos comprovam que os polímeros sintetizados nesse trabalho poderão ser utilizados futuramente na confecção de matrizes sensoras (narizes eletrônicos) e terão grande utilidade na detecção, quantificação e discriminação de VOCs.

Inúmeras tentativas de correlações entre as diferentes propriedades dos analitos (Tabela 28) e as características superficiais dos filmes dos derivados do politiofeno (Tabela 25) foram realizadas mas, nenhuma delas foi eficaz na explicação de todos padrões apresentados na Tabela 37. Possivelmente outras características dos filmes poliméricos (tais como cristalinidade, porosidade, entre outras) devem estar sendo somados as suas características superficiais para a formação dos padrões obtidos.

Os mecanismos responsáveis por estas detecções ainda não estão completamente esclarecidos. Analitos da classe dos VOCs não reagem quimicamente com os polímeros conjugados em condições normais de pressão e temperatura. Esses analitos podem interagir com a cadeia polimérica através de ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo permanente, dipolo-dipolo induzido ou do tipo van der Waals<sup>111</sup>. O tipo de interação influencia principalmente a reversibilidade e tempo de recuperação dos sensores, o que foi apenas avaliado para os sensores óticos nos ensaios de fluxo.

Uma vez presente no filme polimérico, um analito pode agir de diferentes maneiras, dando origem a múltiplos mecanismos de detecção. O inchamento, as mudanças conformacionais e a formação de complexos de transferência de carga são os principais mecanismos, sendo que o prevalectimento de um mecanismo sobre o outro é determinado pelas características dos analitos e dos filmes poliméricos.

A presença desses múltiplos mecanismos pode ser comprovada nesse trabalho pela obtenção de padrões de respostas diferentes para os diferentes tipos de polímeros e de princípios de detecção. Além disso, as sensibilidades fracionais obtidas nesse trabalho para os sensores óticos ( $\sim 10^{-7}$  ppm<sup>-1</sup>) são menores do que as apresentadas pelos sensores elétricos ( $10^6$  a  $10^4$  ppm<sup>-1</sup>) e, ainda, os sensores óticos de tolueno feitos com PHT e com PDT apresentaram sensibilidades fracionais com uma ordem de grandeza maior ( $\sim 10^6$  ppm<sup>-1</sup>) do que as obtidas para os demais polímeros.

As respostas dos sensores óticos parecem estar mais relacionadas ao inchamento do filme e a mudanças conformacionais das cadeias poliméricas, uma vez que o mesmo tipo de resposta foi obtido para estes nos ensaios estáticos e para a maioria dos ensaios em fluxo. A única exceção foi as respostas positivas na detecção de THF e de clorofórmio pelo PTAcDR1 no ensaio em fluxo, que neste caso, foi considerada como uma resposta específica da cadeia lateral azobenzênica a esses analitos e não apenas da cadeia polimérica principal.

A contribuição relativa de cada efeito (inchamento e mudanças conformacionais) sob as respostas desses sensores não foi identificada mas, a ocorrência de deslocamentos dos máximos de absorção dos espectros de absorção no UV-vis de alguns polímeros na presença

de determinados analitos (ensaios em fluxo) pode ser uma evidência da ocorrência dessas mudanças conformacionais, que devem ocorrer simultaneamente com o inchamento de seus filmes. Além disso, as quedas nos valores de absorvância dos filmes poliméricos pode ser uma evidência da ocorrência do inchamento dos mesmos, pois esse inchamento tem um efeito semelhante a da diluição dos cromóforos.

As propriedades elétricas dos filmes poliméricos devem ser mais sensíveis ao inchamento do que as propriedades óticas, o que poderia explicar a maior sensibilidade dos sensores elétricos e, também, a presença de detecção elétrica de analitos promovidas por polímeros que não apresentaram respostas nos sensores óticos. Isso porque no caso dos sensores elétricos, o inchamento aumenta a distância entre cadeias poliméricas dificultando o *hopping* eletrônico, o que pode levar a uma diminuição da condutividade do filme polimérico, que neste trabalho foi representado pela diminuição de suas correntes.

Entretanto, uma diferença importante foi observada durante a comparação das respostas dos sensores óticos e elétricos, que é a presença de respostas positivas nos sensores elétricos, que são diferentes da resposta específica apresentada pelo grupo lateral azobenzênico do PTAcDR1. Esse tipo de resposta em sensores elétricos de VOCs também foi observado por Li et al., sendo atribuído ou a presença de interações eletrostáticas fortes entre o analito e a cadeia polimérica, que forçariam as cadeias poliméricas a ficarem unidas de forma a vencer o efeito do inchamento e diminuir a distância do *hopping* eletrônico, ou devido a formação de complexos de transferências parciais de cargas que alterariam o nível de dopagem das cadeias poliméricas<sup>28, 33</sup>. Ambos mecanismos podem estar presentes para a formação das respostas positivas observadas neste trabalho mas, não esclarecem o motivo do PELT ser o principal polímero a apresentar este tipo de resposta e o fato de suas respostas serem as mais sensíveis dentre as apresentadas neste trabalho. Isso deve ser mais bem avaliado futuramente.

#### 4.4 Conclusões preliminares.

Filmes dos derivados do politiofeno sintetizados foram utilizados com sucesso para a detecção de alguns VOCs utilizando os princípios óticos e elétricos de detecção. A análise desses sensores demonstraram que os mesmos são reproduzíveis em termos qualitativos e quantitativos. No entanto, a reprodutibilidade quantitativa, principalmente dos sensores

elétricos, está intimamente relacionada com a reprodutibilidade das características dos filmes poliméricos, como por exemplo, os valores de suas condutividades iniciais.

Os sensores óticos apresentaram respostas menos sensíveis e diferentes do que as apresentadas pelos sensores elétricos, indicando que múltiplos mecanismos estão contribuindo para a formação dessas respostas. Além disso, a obtenção de padrões diferenciados para a detecção desses analitos pelos politiofenos pelas duas técnicas de detecção demonstraram que esses polímeros são bons candidatos para a construção de matrizes de sensores (narizes eletrônicos) visando a aplicação na detecção e quantificação de VOCs.

## 5 Conclusões Finais

Esse trabalho propôs a síntese de diferentes derivados do politiofeno e a obtenção de filmes que seriam explorados como sensores óticos e elétricos de VOCs e umidade. A seguir estão enumeradas as principais conclusões provenientes de sua realização:

- A metodologia desenvolvida a partir de outras precedentes para a realização da reação de polimerização dos derivados do tiofeno mostrou-se satisfatória para a obtenção dos polímeros pretendidos, no entanto, sua reprodutibilidade ainda deve ser mais bem avaliada.
- Foi demonstrado que as cadeias laterais ligadas ao anel tiofênico influenciam a reatividade desses anéis nas reações de polimerização, alterando principalmente os valores de massa molar média e a solubilidade de seus produtos.
- As técnicas utilizadas para caracterização químico-estrutural comprovaram a obtenção dos derivados do politiofeno com as estruturas pretendidas e a ausência de reações secundárias, tal como, reações de oxidação.
- Esses derivados do politiofeno sintetizados foram solúveis em solventes orgânicos comuns (clorofórmio, DMF ou NMP) o que possibilitou suas utilizações na obtenção de filmes a partir das técnicas de *spin coating* e *casting*.
- As características superficiais e as propriedades de absorção e emissão desses filmes demonstraram ser altamente influenciados pelo tipo de cadeia lateral ligada ao anel tiofênico
- As condutividades dos filmes desses derivados são da ordem de  $10^{-13}$  S/m, com exceção do PHT e PELT que apresentam condutividade da ordem de  $10^{-12}$  S/m.
- Esses filmes foram utilizados com êxito como sensores óticos e elétricos de VOCs e a diferenciação da presença de umidade, sendo demonstrada a possibilidade de utilização desses polímeros em dispositivos de detecção de VOCs.
- As características das respostas óticas e elétricas desses sensores foram específicas para cada polímero, indicando que a funcionalização dos politiofenos com

diferentes cadeias laterais é uma boa proposta para a obtenção de sensores mais seletivos de VOCs, visando futuras aplicações dessa classe de polímeros conjugados em matrizes sensoras.

Em resumo, este trabalho contribuiu para a implementação de técnicas aprimoradas de obtenção, de caracterização e purificação de diversos derivados do politiofeno e, além disso, permitiu discutir a influencia das diferentes cadeias laterais ligadas ao anel tiofênico sobre as características do produto das reações polimerização e sobre as características de seus filmes. Também demonstrou que esses polímeros são bons candidatos para a obtenção de sensores óticos e/ou elétricos de VOCs e, que a presença dessas diferentes cadeias é boa alternativa para a melhora da seletividade desses sensores. Além disso, muitos dos sensores estudados nesse trabalho não apresentaram sensibilidade para a umidade, que é considerada por muitos autores como principal interferente de seus sensores. Contudo, alternativas para a melhora das sensibilidades dos sensores estudados, principalmente dos óticos, ainda deve ser mais bem estudada. Uma alternativa para a melhora dos limites de detecção dos sensores óticos, que é a utilização de filmes mais espessos, foi demonstrada no decorrer dos ensaios. No caso dos sensores elétricos, uma alternativa sugerida, mas ainda não estudada, para a melhora de sua sensibilidade seria o uso de microeletrodos interdigitados com diferentes configurações.

## 5.1 Propostas de trabalhos futuros

Ao longo do período no qual este trabalho foi desenvolvido várias possibilidades foram cogitadas para a melhora das propriedades de sensores de gases e VOCs e para melhor entendimento dos mecanismos envolvidos na detecção desses compostos pelos politiofenos. Essas possibilidades devem ser exploradas futuramente. Dentre elas estão:

- A utilização de outras técnicas de caracterização de filmes poliméricos para o melhor entendimento e a melhor correlação das respostas apresentadas pelos derivados do politiofeno nesse trabalho.
- O estudo da influencia da dopagem sobre as respostas desses sensores, tanto ótica como elétrica.



- A utilização de outros métodos de detecção, como por exemplo, fluorescência, microbalança de cristal de quartzo, entre outros.
- O estudo da estabilidade do polímeros sintetizados, principalmente com relação à degradação por luz.
- A obtenção de nanocompósitos a partir da junção desses derivados do politiofeno com diferentes nanopartículas, visando a união das propriedades de ambos os materiais para a obtenção de sensores mais seletivo e, principalmente, mais sensíveis.

## Referências

- 1 ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science*, v. 29, n. 7, p. 699-766, 2004.
- 2 SEIYAMA, T. *Chemical sensor technology*. Tokyo: Kodansha LTD, 1988. 250 p.
- 3 FRADEN, J. *Handbook of modern sensors: physics, designs and applications*. 3th. ed. New York: Springer-Verlag, Inc, 2003. 589 p.
- 4 HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry*, v. 63, n. 9, p. 1247-1250, 1991.
- 5 JAMES, D.; SCOTT, S. M.; ALI, Z.; O'HARE, W. T. Chemical sensors for electronic nose systems. *Microchimica Acta*, v. 149, n. 1-2, p. 1-17, 2005.
- 6 JANATA, J.; BEZEGH, A. Chemical sensors. *Analytical Chemistry*, v. 60, n. 12, p. R62-R74, 1988.
- 7 PERSAUD, K. C. Polymers for chemical sensing. *Materials Today*, v. 8, n. 4, p. 38-44, 2005.
- 8 EMBRAPA. Unidade de Apoio, Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária (São Carlos, SP). E. C. Venancio; L. M. Neto; A. J. Riul; F. J. Fonseca; L. H. C. Mattoso; S. V. Mello; D. M. Taylor. *Taste sensor for analysis of beverage, has microelectrodes coated with ultra-fine film possessing peculiar physicochemical affinity for consumable products to be analyzed*. WO200266970-A, 20 agosto 2002.
- 9 PENZA, M.; CASSANO, G.; TORTORELLA, F.; ZACCARIA, G. Classification of food, beverages and perfumes by WO<sub>3</sub> thin-film sensors array and pattern recognition techniques. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 73, n. 1, p. 76-87, 2001.
- 10 ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. *Chemical principles of environmental pollution*. London; New York: Blackie Academic & Professional, 1993p.
- 11 PERSAUD, K.; DODD, G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature*, v. 299, n. 5881, p. 352-355, 1982.

- 12 PEARCE, T. C.; SCHIFFMAN, S. S.; NAGLE, H. T.; GARDNER, J. W. *Handbook of machine olfaction: electronic nose technology*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2003. 592 p.
- 13 LUKOWIAK, A.; STREK, W. Sensing abilities of materials prepared by sol-gel technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 50, n. 2, p. 201-215, 2009.
- 14 STRIKE, D. J.; MEIJERINK, M. G. H.; KOUDELKA-HEP, M. Electronic noses - a mini-review. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 364, n. 6, p. 499-505, 1999.
- 15 ANDO, M.; KOBAYASHI, T.; HARUTA, M. Combined effects of small gold particles on the optical gas sensing by transition metal oxide films. In: WORKSHOP ON ENVIRONMENTAL CATALYSIS - THE ROLE OF IB METALS, 1995. Ikeda - Japan. *Proceedings...* Amsterdam: Elsevier Science, 1995. p. 135-141.
- 16 GARDNER, J. W.; BARTLETT, P. N.; PRATT, K. F. E. Modeling of gas-sensitive conducting polymer devices. *IEEE Proceedings-Circuits Devices and Systems*, v. 142, n. 5, p. 321-333, 1995.
- 17 JANATA, J.; JOSOWICZ, M. Conducting polymers in electronic chemical sensors. *Nature Materials*, v. 2, n. 1, p. 19-24, 2003.
- 18 LANGE, U.; ROZNYATOUSKAYA, N. V.; MIRSKY, V. M. Conducting polymers in chemical sensors and arrays. *Analytica Chimica Acta*, v. 614, n. 1, p. 1-26, 2008.
- 19 GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuar-las corretamente. *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.
- 20 FAEZ, R.; REIS, C.; DE FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M. A. Polímeros condutores. *Química Nova na Escola*, v. 11, p. 13-18, 2000.
- 21 CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical-conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.
- 22 HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *Synthetic Metals*, v. 125, n. 1, p. 23-42, 2001.
- 23 MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Synthetic Metals*, v. 125, n. 1, p. 11-22, 2001.
- 24 SHIRAKAWA, H. The discovery of polyacetylene film - the dawning of an era of conducting polymers. *Synthetic Metals*, v. 125, n. 1, p. 3-10, 2001.

- 25 BLYTHE, A. R. *Electrical properties of polymers*. New York: Cambridge University Press, 1979. 191 p.
- 26 PRON, A.; RANNOU, P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in Polymer Science*, v. 27, n. 1, p. 135-190, 2002.
- 27 BIANCHI, R. F. *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*. 2002. 141 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- 28 LI, B.; et al. Inkjet printed chemical sensor array based on polythiophene conductive polymers. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 123, n. 2, p. 651-660, 2007.
- 29 LIN, C. W.; LIU, Y. L.; THANGAMUTHU, R. Investigation of the relationship between surface thermodynamics of the chemically synthesized polypyrrole films and their gas-sensing responses to BTEX compounds. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 94, n. 1, p. 36-45, 2003.
- 30 AMEER, Q.; ADELOJU, S. B. Polypyrrole-based electronic noses for environmental and industrial analysis. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 106, n. 2, p. 541-552, 2005.
- 31 NICOLAS-DEBARNOT, D.; PONCIN-EPAILLARD, F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Analytica Chimica Acta*, v. 475, n. 1-2, p. 1-15, 2003.
- 32 CHANG, J. B.; LIU, V.; SUBRAMANIAN, V.; SIVULA, K.; LUSCOMBE, C.; MURPHY, A.; LIU, J. S.; FRECHET, J. M. J. Printable polythiophene gas sensor array for low-cost electronic noses. *Journal of Applied Physics*, v. 100, n. 1, p. 014506, 2006.
- 33 LI, B. et al. Volatile organic compound detection using nanostructured copolymers. *Nano Letters*, v. 6, n. 8, p. 1598-1602, 2006.
- 34 TORSI, L.; PEZZUTO, M.; SICILIANO, P.; RELLA, R.; SABBATINI, L.; VALLI, L.; ZAMBONIN, P. G. Conducting polymers doped with metallic inclusions: new materials for gas sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 48, n. 1-3, p. 362-367, 1998.
- 35 LIN, C. W.; LIU, S. S.; HWANG, B. J. Study of the actions of BTEX compounds on polypyrrole film as a gas sensor. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, n. 4, p. 954-961, 2001.
- 36 LEE, Y. S.; JOO, B. S.; CHOI, N. J.; LIM, J. O.; HUH, J. S.; LEE, D. D. Visible optical sensing of ammonia based on polyaniline film. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 93, p. 148-152, 2003.
- 37 SOLIS, J. C.; DE LA ROSA, E.; CABRERA, E. P. Fiber-optic chemical sensor for detection of NO<sub>2</sub> using poly (3-octylthiophene). *Fiber and Integrated Optics*, v. 26, n. 6, p. 335-342, 2007.

- 38 HEEGER, A. J.; KIVELSON, S.; SCHRIEFFER, J. R.; SU, W. P. Solitons in conducting polymers. *Reviews of Modern Physics*, v. 60, n. 3, p. 781-850, 1988.
- 39 SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. *Physical Review Letters*, v. 42, n. 25, p. 1698-1701, 1979.
- 40 OSTERBACKA, R.; WOHLGENANNT, M.; SHKUNOV, M.; CHINN, D.; VARDENY, Z. V. Excitons, polarons, and laser action in poly(p-phenylene vinylene) films. *Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 19, p. 8905-8916, 2003.
- 41 GONÇALVES, V. C. *Preparação e caracterização de polímeros conjugados com propriedades crômicas*. 2006. 117 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 42 LEVESQUE, I.; LECLERC, M. Novel dual photochromism in polythiophene derivatives. *Macromolecules*, v. 30, n. 15, p. 4347-4352, 1997.
- 43 CHAN, H. S. O.; NG, S. C. Synthesis, characterization and applications of thiophene-based functional polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 23, n. 7, p. 1167-1231, 1998.
- 44 CHEN, S. A.; NI, J. M. Structure properties of conjugated conductive polymers.1. neutral poly(3-alkylthiophene)s. *Macromolecules*, v. 25, n. 23, p. 6081-6089, 1992.
- 45 RONCALI, J. Conjugated poly(thiophenes) - synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, v. 92, n. 4, p. 711-738, 1992.
- 46 ZAGORSKA, M.; KULSZEWICZ-BAJER, I.; PRON, A.; SUKIENNIK, J.; RAIMOND, P.; KAJZAR, F.; ATTIAS, A. J.; LAPKOWSKI, M. Preparation and spectroscopic and spectroelectrochemical characterization of copolymers of 3-alkylthiophenes and thiophene functionalized with an azo chromophore. *Macromolecules*, v. 31, n. 26, p. 9146-9153, 1998.
- 47 NICHU, M. E.; HU, H. L.; LOPEZ-MATA, C.; ESCALANTE, J. Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in an electrochromic device. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 82, n. 1-2, p. 105-118, 2004.
- 48 HU, X.; XU, L. G. Structure and properties of 3-alkoxy substituted polythiophene synthesized at low temperature. *Polymer*, v. 41, n. 26, p. 9147-9154, 2000.
- 49 BERTINELLI, F.; COSTA-BIZZARRI, P.; DELLA-CASA, C.; LANZI, M. Solvent and temperature effects on the chromic behaviour of poly[3-(10-hydroxydecyl)-2,5-thienylene]. *Synthetic Metals*, v. 122, n. 2, p. 267-273, 2001.

- 50 BIZZARRI, P. C.; ANDREANI, F.; DELLACASA, C.; LANZI, M.; SALATELLI, E. Ester-functionalized poly(3-alkylthienylene)s: substituent effects on the polymerization with FeCl<sub>3</sub>. *Synthetic Metals*, v. 75, n. 2, p. 141-147, 1995.
- 51 MEISEL, S. L.; JOHNSON, G. C.; HARTOUGH, H. D. Polymerization of thiophene and alkythiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 72, n. 5, p. 1910-1912, 1950.
- 52 SCHOPF, G.; KOSSMEHL, G. Polythiophenes - electrically conductive polymers - introduction. *Advances in Polymer Science*, v. 129, p. 3-145, 1997.
- 53 ANDERSSON, M. R.; MAMMO, W.; OLINGA, T.; SVENSSON, M.; THEANDER, M.; INGANAS, O. Synthesis of regioregular phenyl substituted polythiophenes with FeCl<sub>3</sub>. *Synthetic Metals*, v. 101, n. 1-3, p. 11-12, 1999.
- 54 BARBARELLA, G.; ZAMBIANCHI, M.; DITORO, R.; COLONNA, M.; IAROSI, D.; GOLDONI, F.; BONGINI, A. Regioselective oligomerization of 3-(alkylsulfanyl)thiophenes with ferric chloride. *Journal of Organic Chemistry*, v. 61, n. 23, p. 8285-8292, 1996.
- 55 MCCULLOUGH, R. D.; LOWE, R. D.; JAYARAMAN, M.; ANDERSON, D. L. Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures - structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes). *Journal of Organic Chemistry*, v. 58, n. 4, p. 904-912, 1993.
- 56 TOSHIMA, N.; HARA, S. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Progress in Polymer Science*, v. 20, n. 1, p. 155-183, 1995.
- 57 NIEMI, V. M.; KNUUTTILA, P.; OSTERHOLM, J. E.; KORVOLA, J. Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl<sub>3</sub>. *Polymer*, v. 33, n. 7, p. 1559-1562, 1992.
- 58 FRALEONI-MORGERA, A.; DELLA-CASA, C.; COSTA-BIZZARRI, P.; LANZI, M.; MISSIROLI, A. Completely soluble azo-dye-substituted thiophenic copolymers through proper molecular design. *Macromolecules*, v. 38, n. 8, p. 3170-3175, 2005.
- 59 FRALEONI-MORGERA, A.; DELLA-CASA, C.; LANZI, M.; COSTA-BIZZARRI, P. Investigation on different procedures in the oxidative copolymerization of a dye-functionalized thiophene with 3-hexylthiophene. *Macromolecules*, v. 36, n. 23, p. 8617-8620, 2003.
- 60 RUCKENSTEIN, E.; PARK, J. S. Polythiophene and polythiophene-based conducting composites. *Synthetic Metals*, v. 44, n. 3, p. 293-306, 1991.
- 61 DELLA-CASA, C.; FRALEONI, A.; COSTA-BIZZARRI, P.; LANZI, M. New 3-alkylthiophene copolymers functionalized with a NLO chromophore. *Synthetic Metals*, v. 124, n. 2-3, p. 467-470, 2001.

- 62 LANZI, M.; PAGANIN, L.; COSTA-BIZZARRI, P.; DELLA-CASA, C.; FRALEONI, A. Facile synthesis of soluble multifunctional polyalkylthiophenes. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 23, n. 10-11, p. 630-633, 2002.
- 63 OLINGA, T.; FRANCOIS, B. Kinetics of polymerization of thiophene by FeCl<sub>3</sub> in chloroform and acetonitrile. *Synthetic Metals*, v. 69, n. 1-3, p. 297-298, 1995.
- 64 SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química orgânica*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001. 645 p.
- 65 SMITH, M. B.; MARCH, J. *March's advanced organic chemistry : reactions, mechanisms, and structure*. 5th. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. 2083 p.
- 66 OTERA, J. *Esterification : methods, reactions, and applications*. Weinheim John Wiley and Sons, Inc., 2003. 313 p.
- 67 HASSNER, A.; ALEXANIAN, V. Direct room-temperature esterification of carboxylic-acids. *Tetrahedron Letters*, v. 19, n. 46, p. 4475-4478, 1978.
- 68 AUBERTIN, F.; ZHAO, Y. Synthesis of azobenzene-containing polythiophenes and photoinduced anisotropy. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, v. 42, n. 14, p. 3445-3455, 2004.
- 69 ZHAO, X. Y.; HU, X.; YUE, C. Y.; XIA, X. L.; GAN, L. H. Synthesis, characterization and dual photochromic properties of azo-substituted polythiophene derivatives. *Thin Solid Films*, v. 417, n. 1-2, p. 95-100, 2002.
- 70 KEEGSTRA, M. A.; PETERS, T. H. A.; BRANDSMA, L. Copper (I) halide catalyzed synthesis of alkyl aryl and alkyl heteroaryl ethers. *Tetrahedron*, v. 48, n. 17, p. 3633-3652, 1992.
- 71 LINDLEY, J. Copper assisted nucleophilic-substitution of aryl halogen. *Tetrahedron*, v. 40, n. 9, p. 1433-1456, 1984.
- 72 EL KASSMI, A.; HERAUD, G.; BUCHNER, W.; FACHE, F.; LEMAIRE, M. Aromatic nucleophilic-substitution on thiophene rings. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 72, n. 3, p. 299-305, 1992.
- 73 BRYCE, M. R.; CHISSEL, A. D.; SMITH, N. R. M.; PARKER, D.; KATHIRGAMANATHAN, P. Synthesis and cyclic voltammetric behavior of some 3-substituted thiophenes and pyrroles - precursors for the preparation of conducting polymers. *Synthetic Metals*, v. 26, n. 2, p. 153-168, 1988.
- 74 HOECHST AG (Farh) (Germany). P. Wegener, M. Feldhues, H. Litterer, *Thiophene ether(s) with large side-chains - from alkoxy-thiophene(s) and alcohol(s) with acid catalysis*. EP328984-A, 23 Aug. 1989, 5 June 1990.

75 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

76 ABDU, M. S. A.; LU, X. T.; XIE, Z. W.; ORFINO, F.; DEEN, M. J.; HOLDCROFT, S. Nature of impurities in pi-conjugated polymers prepared by ferric-chloride and their effect on the electrical-properties of metal-insulator-semiconductors structures. *Chemistry of Materials*, v. 7, n. 4, p. 631-641, 1995.

77 FOOT, P.; RITCHIE, T.; MOHAMMAD, F. Mechanisms of chemical undopping of conducting polymers by ammonia. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, n. 23, p. 1536-1537, 1988.

78 ANDERSSON, M. R.; SELSE, D.; BERGGREN, M.; JARVINEN, H.; HJERTBERG, T.; INGANAS, O.; WENNERSTROM, O.; OSTERHOLM, J. E. Regioselective polymerization of 3-(4-octylphenyl)thiophene with FeCl<sub>3</sub>. *Macromolecules*, v. 27, n. 22, p. 6503-6506, 1994.

79 VOGEL, A. I. *Química analítica qualitativa* 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665 p.

80 TEIXEIRA, L. S. G.; BRASILEIRO, J. F.; BORGES, M. M.; CORDEIRO, P. W. L.; ROCHA, S. A. N.; COSTA, A. C. S. Simultaneous spectrophotometric determination of iron and copper using ferroun reagents. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 741-745, 2006.

81 COLTHUP, N. B.; DALY, L. H. *Introduction to infrared and raman spectroscopy*. 3th. ed. San Diego: Academic Press, 1990. 547 p.

82 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000. 460 p.

83 LAAKSO, J.; JARVINEN, H.; SKAGERBERG, B. Recent developments in the polymerization of 3-alkylthiophenes. *Synthetic Metals*, v. 55, n. 2-3, p. 1204-1208, 1993.

84 WANG, Y. D.; RUBNER, M. F. Stability studies of the electrical-conductivity of various poly(3-alkylthiophenes). *Synthetic Metals*, v. 39, n. 2, p. 153-175, 1990.

85 DELLACASA, C.; SALATELLI, E.; ANDREANI, F.; BIZZARRI, P. C. Synthesis of new conducting poly(2,5-thienylene)s containing alkylhydroxy and alkylesters side-chains. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, v. 59, p. 233-246, 1992.

86 DELLACASA, C.; BERTINELLI, F.; BIZZARRI, P. C.; SALATELLI, E. Properties of a hydroxydecyl-functionalized polythiophene synthesized by the iron trichloride route. *Advanced Materials*, v. 7, n. 12, p. 1005, 1995.



- 87 KIM, H. C.; KIM, J. S.; BAEK, S.; REE, M. Functional polythiophene bearing hydroxyethyl groups and their derivatives. *Macromolecular Research*, v. 14, n. 2, p. 173-178, 2006.
- 88 GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. *Journal of Organic Chemistry*, v. 62, n. 21, p. 7512-7515, 1997.
- 89 BARBARELLA, G.; BONGINI, A.; ZAMBIANCHI, M. Regiochemistry and conformation of poly(3-hexylthiophene) via the synthesis and the spectroscopic characterization of the model configurational triads. *Macromolecules*, v. 27, n. 11, p. 3039-3045, 1994.
- 90 SATO, M.; SHIMIZU, T.; YAMAUCHI, A. Structure of soluble poly(3-alkylthiophene)s. *Synthetic Metals*, v. 41, n. 1-2, p. 551-554, 1991.
- 91 SATO, M. A.; MORII, H. Nuclear-magnetic-resonance studies on electrochemically prepared poly(3-dodecylthiophene). *Macromolecules*, v. 24, n. 5, p. 1196-1200, 1991.
- 92 HE, J.; SU, Z. J.; YAN, B.; XIANG, L.; WANG, Y. H. The effects of different side groups on the properties of polythiophene. *Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry*, v. 44, n. 7-9, p. 989-993, 2007.
- 93 LECLERC, M.; DAOUST, G. Structural effects in alkyl and alkoxy-substituted polythiophenes. *Synthetic Metals*, v. 41-43, n.1-2, p. 529-532, 1991.
- 94 QIAO, X. Y.; WANG, X. H.; MO, Z. S. The effects of different alkyl substitution on the structures and properties of poly(3-alkylthiophenes). *Synthetic Metals*, v. 118, n. 1-3, p. 89-95, 2001.
- 95 QIAO, X. Y.; WANG, X. H.; ZHAO, X. J.; LIU, J.; MO, Z. S. Poly(3-dodecylthiophenes) polymerized with different amounts of catalyst. *Synthetic Metals*, v. 114, n. 3, p. 261-265, 2000.
- 96 CHEN, S. A.; TSAI, C. C. Structure properties of conjugated conductive polymers. 2. 3-ether-substituted polythiophenes and poly(4-methylthiophenes). *Macromolecules*, v. 26, n. 9, p. 2234-2239, 1993.
- 97 HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. 2th. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. 180 p.
- 98 CHITTIBABU, K. G.; LI, L.; KAMATH, M.; KUMAR, J.; TRIPATHY, S. K. Synthesis and properties of a novel polythiophene derivative with a side-chain NLO chromophore. *Chemistry of Materials*, v. 6, n. 4, p. 475-480, 1994.
- 99 GAN, L. H.; XIA, X. L.; CHAN, Y. C.; HU, X.; ZHAO, X. Y. Synthesis, characterization and properties of azobenzene side-chain polythiophene. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 14, n. 3-5, p. 260-265, 2003.

100 CHANG, Y.; WU, W. C.; CHEN, W. C. Theoretical analysis on spin coating of polyimide precursor solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148, n. 4, p. F77-F81, 2001.

101 SI, P.; MORTENSEN, J.; KORNOLOV, A.; DENBORG, J.; MOLLER, P. J. Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for detection of volatile organic compounds in gas mixtures. *Analytica Chimica Acta*, v. 597, n. 2, p. 223-230, 2007.

102 NISHINO, T.; MEGURO, M.; NAKAMAE, K.; MATSUSHITA, M.; UEDA, Y. The lowest surface free energy based on  $-CF_3$  alignment. *Langmuir*, v. 15, n. 13, p. 4321-4323, 1999.

103 OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 13, n. 8, p. 1741-1747, 1969.

104 STUSSI, E.; STELLA, R.; DE ROSSI, D. Chemoresistive conducting polymer-based odour sensors: influence of thickness changes on their sensing properties. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 43, n. 1-3, p. 180-185, 1997.

105 KWOK, D. Y.; GIETZELT, T.; GRUNDKE, K.; JACOBASCH, H. J.; NEUMANN, A. W. Contact angle measurements and contact angle interpretation .1. contact angle measurements by axisymmetric drop shape analysis and a goniometer sessile drop technique. *Langmuir*, v. 13, n. 10, p. 2880-2894, 1997.

106 BORGES, C. A. M. *Processos radiativos e não-radiativos em polímeros conjugados emissores de luz*. 2001. 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

107 BOLOGNESI, A.; SCHIERONI, A. G.; BOTTA, C.; MARINELLI, M.; MENDICHI, R.; ROLANDI, R.; RELINI, A.; INGANAS, O.; THEANDHER, M. High photoluminescence efficiency in substituted polythiophene aggregates. *Synthetic Metals*, v. 139, n. 2, p. 303-310, 2003.

108 DE SOUZA, J. M.; PEREIRA, E. C. Luminescence of poly(3-thiopheneacetic acid) in alcohols and aqueous solutions of poly(vinyl alcohol). *Synthetic Metals*, v. 118, n. 1-3, p. 167-170, 2001.

109 ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical chemistry of surfaces*. 6th. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997. 784 p.

110 BARTLETT, P. N.; GARDNER, J. W. Diffusion and binding of molecules to sites within homogeneous thin films. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, v. 354, n. 1704, p. 35-57, 1996.

111 GRATE, J. W.; ABRAHAM, M. H. Solubility interactions and the design of chemically selective sorbentcoatings for chemical sensors and arrays. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 3, n. 2, p. 85-111, 1991.

- 112 BLACKWOOD, D.; JOSOWICZ, M. Work function and spectroscopic studies of the interactions between conducting polymers and organic vapors. *Journal of Physical Chemistry*, v. 95, n. 1, p. 493-502, 1991.
- 113 CHARLESWORTH, J. M.; PARTRIDGE, A. C.; GARRARD, N. Mechanistic studies on the interactions between poly(pyrrole) and organic vapors. *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 20, p. 5418-5423, 1993.
- 114 ARSHAK, K.; MOORE, E.; LYONS, G. M.; HARRIS, F.; CLIFFORD, S. A review of gas sensors employed in electronic nose application. *Sensor Review*, v. 24, n. 2, p. 181-198, 2004.
- 115 ALBUQUERQUE, E. L. *Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da Região Metropolitana de São Paulo*. 2007. 499 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- 116 NIOSH. *Documentation for immediately dangerous to life or health concentrations (IDLH): introduction*. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/idlh/idlhintr.html#BKD>>. Acesso em: 21/01/2010.
- 117 BARTON, A. F. M. Solubility parameters. *Chemical Reviews*, v. 75, n. 6, p. 731-753, 1975.
- 118 KIM, Y. S.; HA, S. C.; YANG, H.; KIM, Y. T. Gas sensor measurement system capable of sampling volatile organic compounds (VOCs) in wide concentration range. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 122, n. 1, p. 211-218, 2007.
- 119 BARTLETT, P. N.; LINGCHUNG, S. K. Conducting polymer gas sensors. 2. response of polypyrrole to methanol vapor. *Sensors and Actuators*, v. 19, n. 2, p. 141-150, 1989.
- 120 SOLIS, J. C.; DE LA ROSA, E.; CABRERA, E. P. Absorption and refractive index changes of poly (3-octylthiophene) under NO<sub>2</sub> gas exposure. *Optical Materials*, v. 29, n. 2-3, p. 167-172, 2006.
- 121 KONDRATOWICZ, B.; NARAYANASWAMY, R.; PERSAUD, K. C. An investigation into the use of electrochromic polymers in optical fibre gas sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 74, n. 1-3, p. 138-144, 2001.
- 122 ELIZALDE-TORRES, J.; HU, H. L.; GARCIA-VALENZUELA, A. NO<sub>2</sub>-induced optical absorbance changes in semiconductor polyaniline thin films. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 98, n. 2-3, p. 218-226, 2004.
- 123 JIN, Z.; SU, Y. X.; DUAN, Y. X. Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 72, n. 1, p. 75-79, 2001.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)