



## Resumo Expandido

<b>Título da Pesquisa (Português):</b> Preparação e Caracterização de Filmes Poliméricos para Aplicação em Sensores Bioquímicos		
<b>Título da Pesquisa (Inglês):</b> Preparation and Characterization of Polymeric Films for Application in Biochemical Sensors		
<b>Palavras-chave:</b> filmes finos, sensores, polímeros, polianilina		
<b>Keywords:</b> thin films, sensors, polymers, polyaniline		
<b>Campus:</b> Ouro Preto	<b>Tipo de Bolsa:</b> PIBITI	<b>Financiador:</b> CNPq
<b>Bolsista(s):</b> Adriana Madalena de Araújo Faria / Michelline de Araújo Miranda		
<b>Professor Orientador:</b> Elisângela Silva Pinto		
<b>Área de Conhecimento:</b> Física		<b>Editais:</b> 005/2011

**Resumo:** O presente projeto visa otimizar o processo de preparação dos filmes poliméricos porosos, determinando as condições ideais no qual se obtêm a maior homogeneidade e controle dos poros. Para preparar esses filmes é utilizado um método simples através do qual as estruturas porosas são formadas pela evaporação da solução de um simples polímero dissolvido em um solvente volátil, na presença de um fluxo de umidade sobre a superfície do filme. Filmes porosos de Poliestireno foram preparados com sucesso através deste método. Utilizando os filmes porosos de Poliestireno como substrato, filmes porosos de Polianilina e Poli(vinil sulfato de sódio) dopados com Ácido Clorídrico foram produzidos e caracterizados com o objetivo de obter filmes com maior eficiência na utilização como sensores bioquímicos. Os filmes foram depositados por *Layer-by-layer* sobre o substrato de vidro e filme poroso de Poliestireno. As amostras produzidas foram caracterizadas por Microscopia de Força Atômica. O comportamento óptico foi analisado por medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta-visível. Essa caracterização óptica mostrou o crescimento linear dos filmes ultrafinos sobre o substrato de vidro com filmes porosos de Poliestireno. Pretende-se, caracterizar eletricamente os filmes produzidos por meio da técnica de espectroscopia de impedância e em função da desdopagem em ureia aquosa, a fim de se verificar seu potencial para aplicação como sensor bioquímico de ureia.

**Abstract:** This project aims to optimize the preparation of porous polymeric films, determining the ideal conditions for uniformity and control the pores. To prepare these films is used a simple method by which porous structures are formed by evaporating the solution of a single polymer dissolved in a volatile solvent, in the presence of a flow of moisture on the film surface. Porous Polystyrene films were successfully prepared using this method. Using the porous film substrate as Polystyrene, porous films of Polyaniline and Poly(vinyl sodium sulfate) doped with Hydrochloric Acid were produced and characterized for the purpose of obtaining films with greater efficiency in the use as biochemical sensors. The films were deposited by layer-by-layer on the glass substrate and polystyrene porous film. The produced samples were characterized by Atomic Force Microscopy. The optical behavior was analyzed by spectrophotometric measurements in the ultraviolet-visible region. This optical characterization showed a linear growth of the ultrathin film on the glass substrate with porous polystyrene films. It is intended to characterize the films produced electrically by means of impedance spectroscopy technique and according to undoping in aqueous urea, in order to verify their potential for application as biochemical sensor urea.

### INTRODUÇÃO:

A Polianilina (Pani)<sup>[1]</sup> é um dos polímeros conjugados que tem despertado o maior interesse no campo dos polímeros intrinsecamente condutores<sup>[2]</sup>. Esse interesse se deve, em grande parte, às suas características

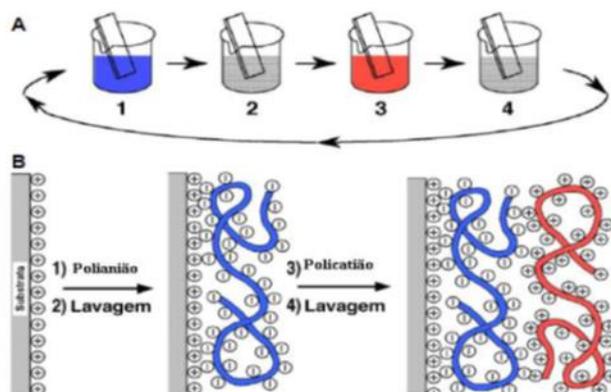
promissoras, como baixo custo, facilidade de síntese e de dopagem em meio aquoso, estabilidade ambiental, propriedades eletrônicas e efeito eletrocromático<sup>[3]</sup>. Entre tantas aplicações, a que se destaca é a sua aplicação como elemento ativo de sensores químicos e/ou bioquímicos. Neste contexto, este trabalho tem por objetivo principal preparar e caracterizar óptica e eletricamente filmes porosos de PAni (Polianilina)<sup>[1]</sup> e PVS (Poli(vinil sulfato de sódio))<sup>[1-4]</sup> – PAni-PVS – dopados com ácido inorgânico HCl (ácido clorídrico). A idéia é produzir filmes porosos, pois a porosidade dos filmes aumenta consideravelmente sua área superficial melhorando a eficiência dos mesmos em suas aplicações como sensores. Para produzir os filmes porosos de PAni-PVS, filmes porosos de Poliestireno (PS)<sup>[5]</sup> produzidos nos Laboratórios de Física do IFMG – Campus Ouro Preto, são utilizados como substratos. Os filmes com PAni-PVS foram depositados por LbL<sup>[6]</sup> (*Layer-by-layer*). Pretende-se mostrar a preparação dos filmes porosos de PAni-PVS, variando parâmetros como números de camadas e condições ideais para sua produção. As amostras produzidas foram caracterizadas por Microscopia de Força Atômica (AFM). O comportamento óptico foi analisado por medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta visível (UV-vis). Essa caracterização óptica mostrou o comportamento do crescimento dos filmes ultrafinos sobre o substrato de vidro com filmes porosos de PS. Posteriormente, os sistemas produzidos serão caracterizados eletricamente em função da desdopagem em uréia aquosa para verificar seu potencial aplicado como sensor bioquímico. Pretende-se observar como a porosidade presentes nos filmes de PAni-PVS aumenta o potencial de aplicação dos mesmos como sensores bioquímicos.

## **METODOLOGIA:**

O trabalho iniciou-se com a clivagem e limpeza dos vidros e a preparação da solução escolhida para a produção dos filmes porosos, que foi uma mistura entre o THF (Tetrahydrofuran) e o poliestireno (PS). A concentração da solução inicialmente utilizada foi de 10 % wt. A solução foi aquecida por 50 min a uma temperatura de 65 °C em agitação. O substrato utilizado foi o vidro. A deposição do PS foi realizada pela técnica de cobertura por rotação, mais comumente conhecida por *spin coating* que é um método usado na confecção de filmes finos altamente uniformes sobre áreas relativamente largas e de grande reprodutibilidade. Vários testes foram realizados para a produção de filmes de PS variando alguns parâmetros do processo de produção, tais como concentração da solução polimérica, velocidade de rotação do *spinner* e a concentração de água na solução, com o objetivo de caracterizar e otimizar o processo de formação das estruturas porosas auto-organizadas.

Os filmes de PAni-PVS foram depositados sobre os substratos de PS porosos a partir da técnica de automontagem *LbL*. O substrato foi inicialmente mergulhado na solução catiônica (PAni) permanecendo por 5 min. Em seguida, foi retirado da solução e seco com jato de ar frio. Para a retirada de possíveis moléculas mal adsorvidas, a amostra foi enxaguada em solução de HCl por 10 s e após, seca novamente com jato de ar frio. Já com uma camada, o substrato foi então mergulhado na segunda solução (aniônica) formada por PVS, por também 5 min. Logo depois, seca, enxaguada e seca novamente. A Figura 1 ilustra esquematicamente o processo de fabricação de um filme automontado, através da interação eletrostática entre camadas de cargas opostas e a estrutura ideal de um filme automontado em bicamada, respectivamente. O substrato serve como base, para que o biocompósito seja adsorvido pela superfície carregada negativamente. As etapas 1 e 3

representam a adsorção das camadas na superfície do substrato, respectivamente, camada 1 e 3, formando camadas automontadas sucessivas. As etapas 2 e 4 são referentes a processos intermédios de lavagem. No final da etapa 4, apresenta-se um filme automontado de bicamada.



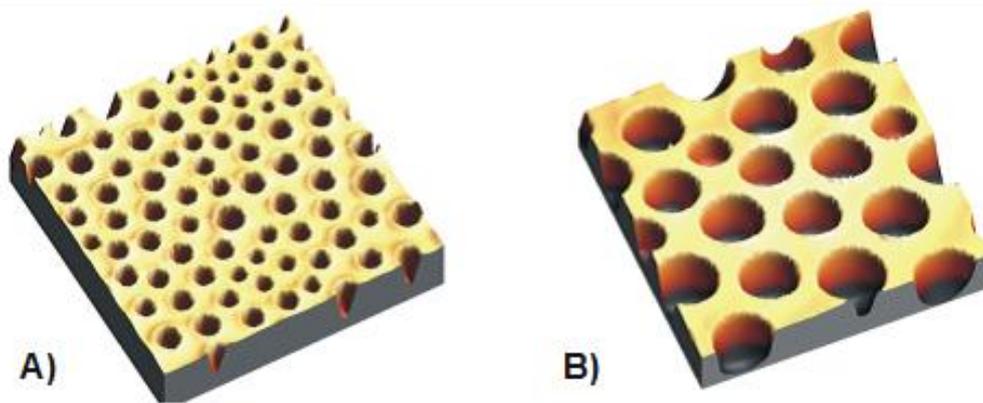
**Figura 1:** Esquema da deposição de filmes automontados, num substrato sólido. (adaptado de [6]).

No exemplo citado acima o substrato está inicialmente carregado positivamente e após a adsorção da camada 1, a rede de cargas da superfície torna-se negativa (etapa 2). Seguidamente, o substrato é imerso numa solução que contém a molécula carregada negativamente e que gera uma camada superficial de cargas negativa. Obtém-se, desta forma, uma bicamada sobre um substrato (etapa 3). Este processo pode ser repetido tantas vezes quanto o número de camadas pretendido, obtendo multicamadas com estruturas e espessuras desejadas [1].

Foram preparadas amostras contendo, 10, 20 e 30 bicamadas em substratos de OS/vidro. O monitoramento do crescimento desses filmes foi realizado através das medidas de absorção no Ultra-Violeta visível (UV-vis). As amostras produzidas foram caracterizadas por AFM.

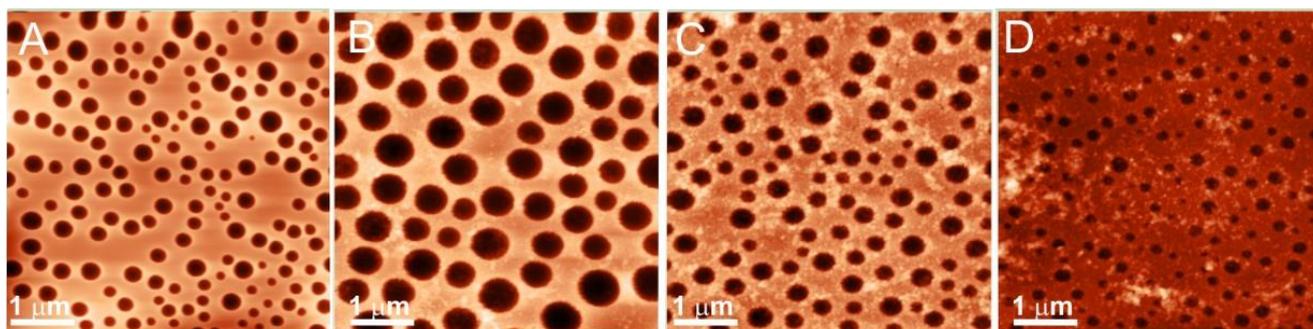
## RESULTADOS E DISCUSSÕES:

O controle na produção dos filmes porosos de PS foi obtido alterando parâmetros na sua produção como a velocidade de rotação do *spinner* e a concentração de água na solução. Os resultados mostram que o controle da velocidade de rotação do *spinner* influencia no tamanho, quantidade e forma dos poros no filme. Outra forma de controlar o tamanho e profundidade dos poros é monitorando a concentração de água na solução de PS. Quanto maior a concentração de água maior o tamanho dos poros e conseqüentemente a sua organização (Fig. 2).



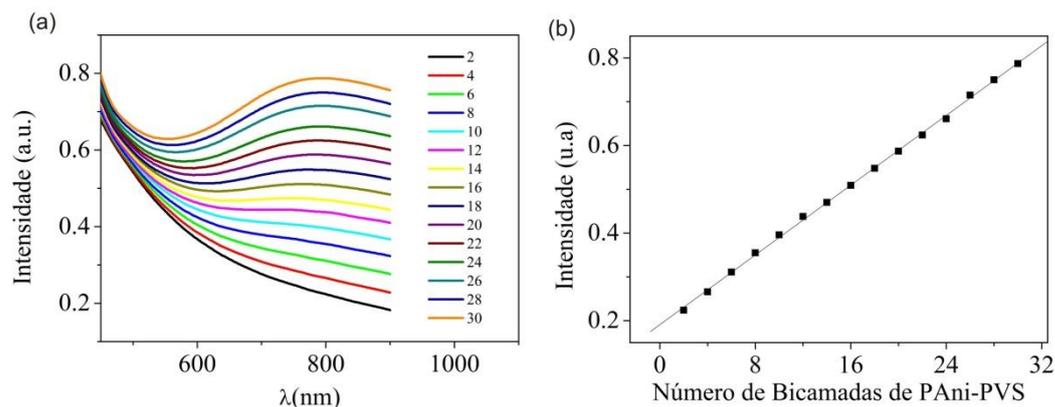
**Figure 2:** Imagens de AFM, 5x5  $\mu\text{m}$ : Amostras produzidas com solução de PS contendo A) 0%, B) 3%.

A Figura 3 apresenta as amostras porosas de PANi-PVS produzidas sobre os substratos de PS/vidro. Na Fig. 2a encontra-se uma imagem de AFM do substrato de PS/vidro e nas Fig. 3b, c e d, encontram-se imagens de AFM de 10, 20 e 30 bicamadas de PANi-PVS sobre o substrato de PS/vidro, respectivamente. Observa-se que o filme de PANi-PVS reproduz as estruturas porosas do substrato.



**Figure 3:** Imagens de AFM de a) PS/vidro; b) PANi-PVS/PS/vidro (10 bicamadas); c) PANi-PVS/PS/vidro (20 bicamadas); d) PANi-PVS/PS/vidro (30 bicamadas).

Os resultados das análises de espectrofotometria de absorção na faixa do ultravioleta visível dos filmes porosos automontados de PANi-PVS estão na Fig. 4a. Para essa análise foram depositadas 30 bicamadas de PANi-PVS sobre PS/vidro. A cada 2 bicamadas foram realizadas as análises de espectrofotometria. A Fig. 4b foi obtida através do gráfico da Fig. 4a tomando como referência o comprimento de onda de 800 nm, que é o pico de maior intensidade característico da PANi dopada. Pode-se perceber, através da Fig. 4a, um aumento de intensidade de absorção em função do número de bicamadas de filmes porosos de PANi/PVS. Este fato confirma o crescimento dos filmes. A linearidade de crescimento dos filmes pode ser constatada pela Fig. 4b.



**Figure 4:** a) Curvas de absorção na faixa do ultravioleta visível dos filmes porosos automontados de PAni-PVS sobre PS/vidro; b) comportamento do crescimento das bicamadas de filmes porosos de PAni-PVS.

## CONCLUSÕES:

De acordo com os resultados descritos neste trabalho verificou-se que ao depositar PAni-PVS sobre substratos porosos de PS, o filme reproduz as estruturas do substrato. O controle do tamanho, quantidade e distribuição dos poros formados no PS já foi alcançado em outros trabalhos desenvolvidos no mesmo grupo de pesquisa. Portanto, é possível também se obter o controle na produção dos poros na PAni-PVS. O crescimento da PAni-PVS foi confirmado pela topografia das imagens de AFM e pelas análises por espectroscopia UV-vis. Pode-se observar um crescimento linear dos filmes sobre o substrato de PS/vidro. Pretende-se, como continuidade deste trabalho, analisar o comportamento elétrico dos filmes porosos formados através das medidas de condutividade  $ac$  (campo alternado). Os sistemas produzidos serão caracterizados eletricamente em função da desdopagem em ureia aquosa para verificar seu potencial aplicado como sensor bioquímico. Pretende-se observar como a porosidade presentes nos filmes de PAni-PVS aumenta o potencial de aplicação dos mesmos como sensores bioquímicos.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA:

- [1] CHIANG C.K.; FINCHER C.R.; JR., PARK Y.W.; HEEGER A.J. "Electrical conductivity in doped polyacetylene." *Physics Review Letter*, v. 39, p. 1098-1101, 1997.
- [2] Greenham N.C., Friend R.H. "Semiconductor device physics of conjugated polymers." *Solid State Physical*, v. 49, no1, 1995.
- [3] KIM, S. W. ; HWANG, B. H. ; LEE, J. H. ; KANG, J. I. ; MIN, K. W. ; KIM, .W. Y. "2,4-in monochrome small molecular OLED display for mobile application." *Current Applied Physics*, no 2, p. 335, 2002.
- [4] ELSCHNER A. BRUDER F.; HEUER H.W.; JONAS F.; KARBACH A.; KIRCHMEYER S.; THURM S.; WEHRMANN R. "PEDOT/PSS for efficient hole-injection in hybrid organic light-emitting diodes." *Synthetic Metals*, v. 111-112; p.139-143, 2000.
- [5] FRANCOIS, B.; PITOIS, O.; FRANCOIS, J. *AdvMater*7 (12),1041, 1995.

[6]GASPAR, C. H. ; Preparação e caracterização de nanocompósitos de nanopartículas metálicas com proteínas e suas aplicações em biossensores. 37-38, 2010.

**Participação em Congressos, publicações e/ou pedidos de proteção intelectual:**

**Evento:** 2012 MRS Fall Meeting

**Título do trabalho:** Preparation and Characterization of Polymeric Film with Ordered Pores

**Data:** 28 de Outubro a 01 de Novembro de 2012

**Local:** Boston – Estados Unidos

**Evento:** Semana da Ciência e Tecnologia 2013.

**Título do Trabalho:** Preparação e caracterização de filmes porosos de PAni-PVS para melhoria na eficiência de sensores bioquímicos

**Data:** 22 a 26 de Outubro de 2013

**Local:** Ouro Preto - MG

**Obs.:** Publicação do Resumo Expandido. Classificação em segundo lugar na apresentação desse projeto de pesquisa em forma de painéis;

**Evento:** XII Encontro da SBPMat ( Sociedade Brasileira de Pesquisa de Materiais)

**Título do Trabalho:** Polymeric porous films: production and characterization

**Data:** 29/09 à 03/10/2013

**Local:** Campos de Jordão - SP

**Evento:** Semana de Iniciação Científica (SIC) 2013

**Título do trabalho:** Preparação e caracterização de filmes porosos de PAni-PVS para melhoria na eficiência de sensores bioquímicos

**Data:** 12 de novembro de 2013

**Local:** Formiga – MG

**Evento:** III Seminário de Iniciação Científica ( SIC )

**Título do Trabalho:** Preparação e caracterização de filmes porosos de Pani-PVS para melhoria na eficiência de sensores bioquímicos

**Data:** 04 e 05 de junho de 2014

**Local:** São João Evangelista - MG

**Evento:** XXXVII ENFMC - Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada

**Título do Trabalho:** Preparação e caracterização de filmes porosos de PAni-PVS para melhoria na eficiência de sensores bioquímicos

**Data:** 12 a 16 de maio de 2014

**Local:** Costa do Sauípe - BA