

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP

## FUNCIONALIZAÇÃO DE CANTILEVERS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA COM POLÍMERO CONDUTOR COMO RECOBRIMENTO SENSITIVO

Clarice Steffens<sup>1,2\*</sup>, Alexandra Manzoli<sup>2</sup>, Alan R. Reis<sup>1,2</sup>, José D.C. Pessoa<sup>1,2</sup>, Paulo S. P. Herrmann<sup>2</sup>

1 - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia - SP

2 - Embrapa Instrumentação - São Carlos - SP

\* contato: clarice@cnpdia.embrapa.br

**Resumo:** Neste trabalho avaliou-se o desenvolvimento e a caracterização de duas metodologias de deposição de polímeros condutores (polianilina no estado de oxidação esmeraldina), sobre a superfície de cantilevers de microscopia de força atômica (MFA) à ser utilizado como dispositivo sensitivo em um nanossensor. As superfícies funcionalizadas do bimatéria silício e polianilina obtidos, foram caracterizadas pelas técnicas de MFA e FEG-MEV e as sínteses por espectroscopia de infravermelho. Através da MFA foi possível observar a deposição do polímero sobre o silício, obtendo-se uma morfologia granular e uniforme. Na espectroscopia de infravermelho averiguou-se o estado de oxidação da polianilina obtida e por meio das imagens de FEG-SEM pode-se avaliar que houve uma boa absorção dos filmes fino de polianilina sobre a superfície do cantilever. Observa-se na funcionalização pelo método de sonda termoelástica a deposição de nanofibras, por outro lado o filme depositado por polimerização *in situ* apresentou-se na forma de grãos sobre a superfície do cantilever.

**Palavras-chave:** cantilever, funcionalização, polianilina, morfologia, microscopia de força atômica

### *Cantilevers functionalization of Atomic Force Microscopy with conducting polymer as responsive coatings*

**Abstract:** In this study were evaluated the development and characterization of two methods of deposition of conducting polymers (polyaniline in the emeraldine oxidation state), on the surface of cantilevers for atomic force microscopy (AFM) that could be used as a responsive coatings in nanosensors. The functionalized surfaces of silicon and polyaniline bimatéria obtained, were characterized MFA and FEG-SEM techniques and the synthesis by infrared spectroscopy. Through the MFA was possible to observe the deposition of polymer films on silicon, resulting in a granular morphology and uniform. In infrared spectroscopy showed the oxidation state of polyaniline obtained and by FEG-SEM images can be evaluated there was a good absorption of polyaniline thin films on the surface of the cantilever. It was observed in the functionalization by thermoelastic probe method the deposition of nanofibers, on the other hand the film coating by *in situ* polymerization was presented in the form of grains on the cantilever surface.

**Keywords:** cantilever, functionalization, polyaniline, morphology, atomic force microscopy

### Introdução

O grande interesse em desenvolver sensores de microcantilevers funcionalizados é devido às várias propriedades desejáveis, em particular a capacidade de adaptar o tamanho, a estrutura e a sensibilidade atômica molecular aumentando, dessa forma, as perspectivas para a construção de novos sistemas de sensoriamento. Nas últimas décadas tem havido um crescente interesse para o controle e o monitoramento de vapores químicos e de umidade com grandes limites de detecção. Esses sensores podem ser aplicados em diversas áreas, no controle de processos industriais, controle ambiental [1], na investigação médica e farmacológica, biotecnologia, agricultura, entre outros.



Várias tecnologias têm sido desenvolvidas e aplicadas objetivando revolucionar a precisão e a sensibilidade desses sensores [2].

A maioria dos sensores de gases existentes é baseada no princípio de detecção resistiva e/ou capacitiva, sendo que algumas de suas características, tais como, a baixa taxa de detecção, tamanho, tempo de resposta lento, longos períodos de recuperação e rápida saturação são limitantes para a sua utilização [3].

Uma alternativa para superar estas dificuldades seria a utilização de sensores que empregam a detecção da deflexão de um microcantilever (hastes utilizadas na MFA) funcionalizada com polímeros condutores. A funcionalização dessas microhastes é a parte chave para o sucesso desses sensores, uma vez que os polímeros condutores, na presença de determinadas substâncias, podem sofrer alterações físicas e estruturais, devido às variações em seus estados de oxidação.

O objetivo desse trabalho foi funcionalizar cantilevers de MFA com uma camada sensível de polímero condutor. As superfícies foram funcionalizadas utilizando duas técnicas de deposição: a sonda termoelástica e a polimerização *in situ* e ambas funcionalizações foram caracterizadas pelas técnicas de: espectroscopia de infravermelho, MFA e microscopia eletrônica de varredura.

## Experimental

Foram avaliados dois métodos de síntese da polianilina: a síntese interfacial na qual a polimerização ocorre na interface entre duas fases líquidas e imiscíveis, cada uma contendo um reagente, conforme descrito por Medeiros [4] e a polimerização *in situ* foi realizada em meio ácido conforme Steffens, et al. [5].

### *Funcionalização dos cantilevers*

Os cantilevers de silício utilizados para a funcionalização com polímero condutor, com uma frequência de ressonância de 4-17 ( $\pm$  13) kHz e constante de mola de 0.063-0.13 N/m. O mesmo apresenta as características: 350  $\mu$ m de comprimento, largura de 30  $\mu$ m e espessura de 0.5-1.5  $\mu$ m. Para funcionalização da superfície dos cantilevers utilizou-se duas técnicas: a de sonda termoelástica (ST) TEProbe® [6], adaptada para pipetagem de volumes da ordem de picolitros de polianilina obtida pela síntese interfacial e a de polimerização *in situ* da polianilina na qual o filme é depositado na síntese química.

### *Caracterização da síntese e do bimatéria*

Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): as medidas foram realizadas num espectrômetro 1000 da Perkin-Elmer na região espectral entre 4000 e 600  $\text{cm}^{-1}$ . Para o FTIR utilizou-se pastilhas de brometo de potássio (KBr) contendo cerca de 1% em peso da amostra de polianilina obtidas da síntese interfacial e *in situ*, resolução do espectro de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras por espectro. Para o FTIR utilizou-se 16 varreduras por espectro e com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

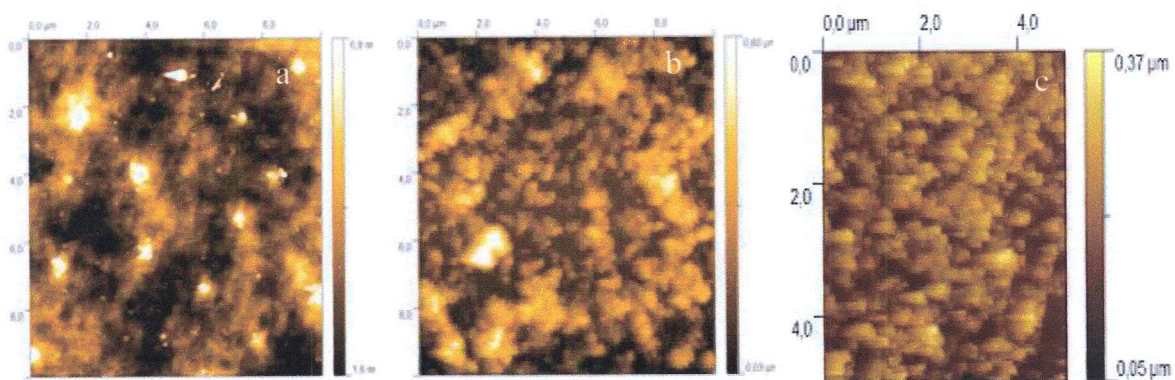
Microscopia de Força Atômica (MFA): foi utilizada para caracterizar os filmes de polianilina e o bimatéria em relação à morfologia e rugosidade. As análises foram realizadas no MFA Dimension V (Veeco), utilizando pontas de silício anexadas a um cantilever de constante de mola 42 N/m e frequência ressonância de 285 kHz. Todas as imagens foram obtidas em modo tapping<sup>TM</sup> com velocidade de varredura de 1 Hz. A raiz quadrada da média (Rms) da rugosidade foi calculada usando o software Gwyddion (Versão 2.18, Novembro 2008).

A funcionalização dos cantilevers foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura com canhão por emissão de campo (FEG-SEM, “Field Emission Gun Scanning Electron Microscope”) para determinação de tamanho e formato de partículas (FEI x L30 FEG).

### **Resultados e Discussão**

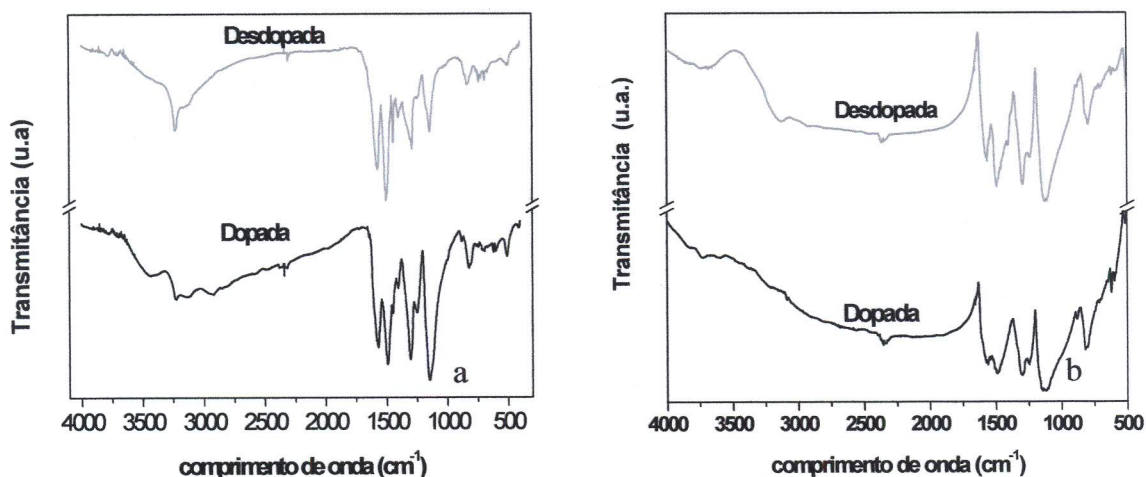
Foram realizadas imagens topográficas (Fig. 1), da superfície de silício com e sem deposição dos filmes de polianilina, utilizando-se as duas técnicas de deposição a de sonda termoelástica e polimerização *in situ*. Por meio das imagens topográficas obtidas com a MFA em uma área de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  foi possível observar uma morfologia granular, na qual a polianilina formou uma camada uniforme, sendo que a superfície do cantilever sem funcionalização apresentou 2.02 ( $\pm$  0.3) nm de rugosidade, enquanto que a superfície funcionalizada com filme obtido pela síntese interfacial foi de 133 ( $\pm$  1.0) e 104 ( $\pm$  2.1) nm para o filme obtido pela polimerização *in situ*.





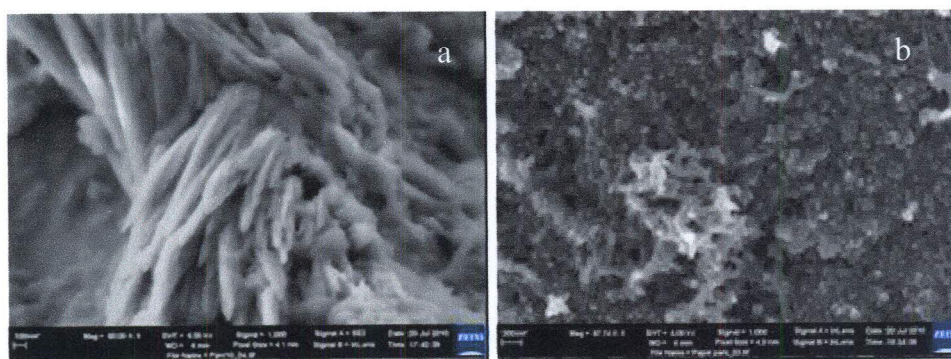
**Figura 1** – Imagens topográficas em 2D: a) superfície de silício, b) filme fino de polianilina obtido por síntese interfacial depositado pela técnica de ST c) filme fino de polianilina obtido por polimerização *in situ*.

Os espectros de FTIR da polianilina obtida por síntese *in situ* e interfacial estão apresentados nas Fig. 2 a e b, respectivamente. A polianilina no estado de oxidação leucoesmeraldina (desdopada) esta totalmente reduzida, uma vez que estão presentes somente os anéis fenil na forma benzóide e a sua dopagem por protonação resultam em um aumento significativo das bandas no infravermelho devido ao efeito da carga positiva na cadeia polimérica, induzindo um momento dipolar. Também verificou-se a protonação dos nitrogênios imina da polianilina dopada com HCl, a qual pode ser observada na banda localizada em  $1100\text{ cm}^{-1}$ , que esta relacionada ao modo vibracional de aminas protonadas. As bandas de absorção entre  $3450$  e  $2950\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à deformação simétrica de H nos grupos N – H e C – H. Os picos de absorção em  $1590$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados, respectivamente, à deformação simétrica da ligação C=C das formas quinóide e benzenóide dos anéis aromáticos. Em torno de  $2968$  e  $2904\text{ cm}^{-1}$  aparecem duas bandas alargadas de diferentes intensidades, que são atribuídas: a ligação de H e a vibração assimétrica stretching de N-H<sub>2</sub>. Os picos em  $1236$  e  $1135\text{ cm}^{-1}$ , este último assemelhando-se a uma banda larga, são atribuídas à deformação simétrica das ligações (C-N)<sup>+</sup> de aminas secundárias ligadas a grupos aromáticos e -NH<sup>+</sup> indicando, portanto, que a polianilina encontra-se no estado dopado.



**Figura 2** - Espectros de infravermelho da polianilina dopada e desdopada obtidas pelas sínteses: a) polimerização *in situ* e b) polimerização interfacial.

Através da FEG-SEM pode-se avaliar que houve uma boa absorção dos filmes finos de polianilina sobre as superfícies do cantilever funcionalizadas com ambas as técnicas (Fig. 3). Observa-se que o método de funcionalização por ST permitiu a deposição de nanofibras sobre a superfície do cantilever (Fig. 3a), por outro lado o filme depositado por polimerização *in situ* apresentou-se na forma de grãos, ou seja, agregados poliméricos (Fig. 3b). Dessa forma a presença dessas nanofibras pode ser bastante promissora na fabricação de sensores, pois, uma vez que estas fibras apresentam uma área superficial elevada, pode haver um aumento significativo na área de interação dos sensores de cantilever funcionalizado com o analito de interesse.



**Figura 3** – Imagens da funcionalização da superfície dos cantilevers bimaterial por: a) ST e b) polimerização *in situ*.



## Conclusões

Foi possível funcionalizar a superfície dos cantilevers com filme fino de polianilina. Na técnica de deposição da polianilina obtida pela síntese interfacial com ST observou-se a formação de nanofibras. Essas características observadas na superfície dos cantilevers funcionalizados os tornam candidatos ideais para aplicação dispositivos sensitivos.

## Agradecimentos

A FAPESP projeto n° 2009/08244-0 pelo apoio financeiro e a Embrapa Instrumentação e o Laboratório Nacional de Nanotecnologia. Ao INCT-NAMITEC projeto n° no.573738/2008-4.

## Referências Bibliográficas

- [1] R. M. Oliveira; M. C. A. Nono; C. Kuranaga; M. Wada. **Materials Science Fórum**, 2006, 530, 414-420.
- [2] Y. Dong; G. Wei; Q. Zhou; Y. Zheng; Z. You. **Analytica Chimica Acta**, 2010, 671, 85-91.
- [3] S. Singamaneni; M. E. Mcconney; M. C. Lemieux; H. J. O. Enlow; T. J. Bunning; R. R. Nai; V. V. Tsukruk. **Advanced Materials**, 2007, 19, 4248-4255.
- [4] E. S. Medeiros. Tese de Doutorado Universidade Federal de São Carlos, 2006.
- [5] C. Steffens; A. Manzoli; E. Francheschi; M. L. Corazza; F. C. Corazza; J. V. Oliveira; P.S.P. Herrmann. **Synthetic Metals**, 2009, 159, 2329-2332.
- [6] J. D. C. Pessoa; A. G. Calbo. **Review of Scientific Instrument**, 2004, 75, 2213-221