



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES FLEXÍVEIS DE
UMIDADE UTILIZANDO POLIANILINA DOPADA COM HCl E
HNO₃**

PATRICIA ORBEM VERONEZI

FLORIANÓPOLIS

2014

Patricia Orbem Veronezi

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES FLEXÍVEIS DE UMIDADE
UTILIZANDO POLIANILINA DOPADA COM HCl E HNO₃

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto
Ulson de Souza

Coorientadores: Profa. Dra. Clarice
Steffens e Dr. Ayres F. Morgado

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Veronezi, Patricia O.

Desenvolvimento de sensores flexíveis de umidade utilizando polianilina dopada com HCl e HNO₃ / Patricia O. Veronezi ; orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza ; coorientador, Clarice Steffens, coorientador, Ayres Ferreira Morgado. - Florianópolis, SC, 2014.

83 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Sensores de umidade. 3. Polímeros condutores. 4. Polianilina . 5. Polimerização in situ. I. Ulson de Souza, Antônio Augusto. II. Steffens, Clarice. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Patricia Orbem Veronezi

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES FLEXÍVEIS DE UMIDADE
UTILIZANDO POLIANILINA DOPADA COM HCl E HNO₃

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 08 de dezembro de 2014.

Prof. Ricardo Antônio Francisco Machado, Dr.
Coordenador do Curso

Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Clarice Steffens, Dr.^a
Coorientadora
Universidade Regional Integrada do
Alto Uruguai e das Missões

Prof. Ayres F. Morgado, Dr.
Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca examinadora:

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira
UFSC/CPGEAL

Prof^a Dr^a Cristiane Da Costa Bresolin
UFSC/EQA

Prof. Dr. Marcos Batistela
UFSC/EQA

*Para os meus pais, Egeu e Laura,
base de amor e carinho, exemplo
de perseverança e conquista.
Amor maior!*

*Para os meus irmãos,
Egeu Augusto e Luciane,
pelo apoio incondicional.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus fonte pelo dom da vida e fonte de esperança nos momentos difíceis.

Ao meu orientador Prof.^o Dr. Antônio Augusto U. de Souza e aos coorientadores, Prof.^o Dr. Ayres Ferreira Morgado e Prof.^a Dr.^a Clarice Steffens, pela oportunidade, auxílio e confiança para a realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

À Universidade Federal de Santa Catarina por ceder todo o suporte físico para o desenvolvimento do trabalho e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PósENQ) pelos valiosos ensinamentos adquiridos e indispensáveis para a realização do trabalho.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), em especial à Deise e ao Américo, pelas análises de MEV.

Ao mestrando Giuseppe Zanella Sampaio do Laboratório de Materiais Porosos e Propriedades Termodinâmicas (LMPT-EMC, UFSC) pela disponibilidade para a realização das medidas de ângulo de contato.

À mestranda Bruna Baggio pela atenção e disponibilidade para as análises de perfilometria.

Ao Prof.^o Miguel Angelo Granato pelo auxílio no desenvolvimento da câmara de umidade.

À Marli Ferreira por realizar a destilação do monômero anilina.

Aos colegas do Labmassa: Simone, Sarah, Tarcísio, Diego T., Leonardo, Franciélle, Diego M., Adriana, Josilma, Bruna, Rafaela, Daniele, Patrícia, Daniel, Crisleine e Fabíola pela amizade, excelente ambiente de trabalho, companheirismo, pelos bons momentos de descontração, sugestões, dicas e auxílio durante o desenvolvimento do trabalho.

Às minhas amigas de infância, Paula, Janaína, Vanesa e Estela, por estarem mesmo que à distância sempre presentes.

Aos grandes amigos que fiz durante os anos que lecionei: Cleber, Cáli, Jeremias, Juliana, Angélica, Mara, Rita e Chris. Já sinto falta dos nossos encontros e conversas.

Às amigas que a distância e o tempo não afastam: Marli, Graziela, Mariana e Cinthia. Um especial agradecimento à amiga sem igual, Gabriela, grande incentivadora, exemplo de coragem, excelência e responsável pela ilustração da câmara de umidade.

Aos meus pais, Egeu e Laura, que não medem esforços em nossa formação, exemplo de dedicação e trabalho, e fonte infinita de amor.

Aos meus queridos irmãos, Egeu A. e Luciane, pelo apoio, presença e incentivo.

A todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, minha profunda gratidão. Muito obrigada!

“Porque cada um, independente das habilitações que tenha, ao menos uma vez na vida fez ou disse coisas muito acima da sua natureza e condição, e se a essas pessoas pudéssemos retirar do quotidiano pardo em que vão perdendo os contornos, ou elas a si próprias se retirassem de malhas e prisões, quantas mais maravilhas seriam capazes de obrar, que pedaços de conhecimento profundo poderiam comunicar, porque cada um de nós sabe infinitamente mais do que julga e cada um dos outros infinitamente mais do que neles aceitamos reconhecer”.

José Saramago (A Jangada e a Pedra, 1986)

RESUMO

A umidade influencia diversos processos químicos, físicos e biológicos, sendo o monitoramento da mesma necessário para avaliar sua influência nestes processos. O controle da umidade é requerido nos mais diversos ambientes por afetar não somente a propriedade de materiais, o gasto energético em processos industriais ou domésticos, crescimento microbiano e de sementes, mas também a qualidade de vida humana. Existem diversos tipos de sensores de umidade, no entanto, o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos flexíveis com polímeros condutores tem ganhado interesse por suas características que possibilitam uma grande área de aplicação aliando baixo custo. Dentre os polímeros condutores, a polianilina é a mais promissora para esse tipo de aplicação, devido à sua facilidade de síntese, versatilidade nos processos de obtenção, baixo custo do monômero e relativa estabilidade da condutividade elétrica. Neste trabalho foi investigada a determinação da umidade pela produção de sensores a partir da técnica de formação de trilhas de grafite em filmes de poliéster. A camada ativa do sensor foi obtida por polimerização *in-situ* da polianilina dopada com dois diferentes ácidos protônicos, o ácido clorídrico e o ácido nítrico. Pelas técnicas espectroscópicas na região do ultravioleta-visível e no infravermelho concluiu-se que a obtenção da polianilina foi na forma de sal esmeraldina. Nos ensaios realizados em presença de umidade, os sensores apresentaram pequeno tempo de resposta e boa reversibilidade. Discretos valores de sensibilidade foram encontrados sendo que os sensores dopados com ácido clorídrico mostram os melhores valores. Foi testada também a influência da presença de agente tensoativo na fase aquosa, verificando que a presença deste exerce influência na determinação da umidade para ambos os sensores de polianilina dopados com os ácidos clorídrico e nítrico.

Palavras chave: Sensores de umidade, polímeros condutores, polianilina, polimerização *in-situ*, sal esmeraldina.

ABSTRACT

The humidity influences several chemical, physical and biological processes, and monitoring the same is necessary to evaluate its influence on these processes. Humidity control is required in many different environments affect not only by the material properties, the energetic spending in industrial or domestic, microbial growing and seed, regarding the quality of human life. There are several types of humidity sensors. However, the development of flexible electronic devices with conductors polymers, has earned interest because of its characteristics that allow a large area of application and it's low cost. Among the conducting polymers, polyaniline is the most promising for this type of application, due to their facility of synthesis, versatility in the processability, low cost of monomer and relative stability of electrical conductivity. In this study, we investigated the determination of humidity by producing sensors from the line patterning technique of graphite on polyester films. The active layer of the sensor was obtained by in-situ polymerization of polyaniline doped with two different protonic acids: hydrochloric acid and nitric acid. By spectroscopic techniques in the ultraviolet-visible region and infrared it was concluded that polyaniline was obtained in the form of emeraldine salt. When tested in the presence of humidity, the sensors showed little response time and good reversibility. Discrete values of sensitivity were found for sensors doped with hydrochloric acid which showed best values. Also tested the influence of the presence of surfactant in the aqueous phase, checking that the presence of influence in determining the humidity sensors held for polyaniline doped with hydrochloric and nitric acids.

Keywords: Humidity sensors, conducting polymers, polyaniline, *in-situ* polymerization, emeraldine salt.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 3.1: Estruturas do PICs mais estudados e seus intervalos de condutividade comparados com o de outros materiais (MÜLLER, 2012).	34
Figura 3.2: Fórmula geral da polianilina não-dopada (MACDIARMID, EPSTEIN, 1989).	37
Figura 3.3: Grupamentos reduzidos e oxidados, respectivamente, da Pani (LEMONS, 2012).	37
Figura 3.4: Mecanismo de polimerização da Pani (IZUMI, 2006).	39
Figura 3.5: Conversão entre os estados de oxidação da Pani e seu processo de dopagem (IZUMI, 2006).	41
Figura 3.6: Formação da ligação de hidrogênio entre a Pani e a água (ALIX et al., 1989).	44
Figura 4.1: Representação esquemática para obtenção do eletrodo interdigitado, utilizando a técnica de formação de trilhas com grafite (Adaptado, VENÂNCIO et al., 2008; STEFFENS, 2009).	48
Figura 4.2: Síntese química e polimerização <i>in-situ</i> da Pani nos eletrodos.	49
Figura 4.3: Esquema montado para geração e avaliação das condições umidade.	50
Figura 5.1: Dimensões do eletrodo interdigitado de grafite.	55
Figura 5.2: Micrografia da linha de grafite depositada sobre transparência pela técnica de formação de trilhas (a) na interface linha/substrato e (b) na linha.	57
Figura 5.3: Sensores de Pani dopados com a) HNO ₃ e b) HCl.	57
Figura 5.4: Espectros UV-VIS do (a) filme de Pani dopada com HNO ₃ e (b) filme de PANi dopada com HCl.	59
Figura 5.5: Espectros de FT-IR para (a) Pani-HCl e (b) Pani-HNO ₃	60
Figura 5.6: Micrografia do filme de Pani na superfície do substrato dopada com a) HCl e b) HNO ₃	62
Figura 5.7: Micrografia do filme de Pani na superfície do substrato com as trilhas de grafite dopada com a) HCl e b) HNO ₃	62
Figura 5.8: Representação do ângulo de contato com superfícies a) hidrofílicas, b) hidrofóbicas e c) super-hidrofílicas (RAHAMAN, 1995 apud LUZ et al., 2008).	63

Figura 5.9: Gota de água em Pani-HCl (a) e (b) Pani-HNO ₃	64
Figura 5.10: Resposta do sensor Pani-HCl a umidade presente no ar de laboratório e ao N ₂	65
Figura 5.11: Resposta do sensor Pani-HNO ₃ a umidade presente no ar de laboratório e ao N ₂	66
Figura 5.12: Ciclos de umidade para o sensor Pani-HCl.	67
Figura 5.13: Ciclos de umidade o sensor Pani-HNO ₃	67
Figura 5.14: Ciclos de umidade na presença de SDS para o sensor Pani-HCl.	68
Figura 5.15: Ciclos de umidade na presença de SDS para o sensor Pani-HNO ₃	69
Figura 5.16: Variações de umidade durante os ciclos de umidade com presença de SDS com o sensor de Pani-HCl.	70
Figura 5.17: Variações de umidade durante os ciclos de umidade com presença de SDS com o sensor de Pani-HNO ₃	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Sensitividades dos sensores em fluxo úmido de N_2 e SDS. 70

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1: Aplicações dos PICs relacionadas às suas propriedades e características (SCROSATI, 1993).	36
---	----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Pani	Polianilina
PET	Politereftalato de etileno
PICs	Polímeros intrinsecamente condutores
SDS	Dodecil sulfato de sódio
UR	Umidade relativa
UV-VIS	Espectroscopia no ultravioleta-visível

SUMÁRIO

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	27
Capítulo 2 - OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVO GERAL	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
Capítulo 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1 SENSORES DE UMIDADE.....	31
3.2 TÉCNICAS DE FORMAÇÃO DE TRILHAS	32
3.3 POLÍMEROS CONDUTORES	33
3.4 POLIANILINA	37
3.4.1 Síntese química	38
3.4.2 Dopagem	40
3.4.3 Utilização da polianilina em sensores	42
3.4.3.1 Interação da Pani com a umidade	44
Capítulo 4 - MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 MATERIAIS	47
4.2 MÉTODOS	47
4.2.1 Desenvolvimento do eletrodo interdigitado	47
4.2.2 Síntese e deposição <i>in-situ</i> da polianilina dopada com HCl e com HNO₃	49
4.2.3 Câmara para detecção de umidade relativa (UR(%))	50
4.2.4 Caracterização das amostras	51
4.2.4.1 Perfilometria	51
4.2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
4.2.4.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)	52

4.2.4.4 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	52
4.2.4.5 Ângulo de contato	53
4.2.5 Avaliação da resposta dos sensores à umidade relativa (UR(%))	54
Capítulo 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 DESENVOLVIMENTO DO ELETRODO INTERDIGITADO	55
5.1.2 Caracterização do eletrodo interdigitado.....	56
5.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura e perfilometria	56
5.2 OBTENÇÃO DOS SENSORES DOPADOS COM PANI.....	57
5.2.1 Caracterização dos sensores de Pani-HCl e Pani-HNO ₃	58
5.2.1.1 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS)	58
5.2.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	59
5.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e perfilometria	61
5.2.1.4 Ângulo de contato	62
5.3 AVALIAÇÃO DA RESPOSTA DOS SENSORES À UMIDADE RELATIVA (UR%)	64
Capítulo 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	73
6.1 CONCLUSÕES	73
6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
Capítulo 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

A presença de umidade afeta os processos químicos, físico-químicos e biológicos. A influência exercida pela umidade no conforto e qualidade de vida humana, bem como na qualidade de produtos, demanda controle e monitoramento de suas quantidades presentes em sistemas industriais e domésticos (SUN, WANG, LI, 2010).

A demanda do mercado de sensores de umidade é grande e crescente. Existem muitos sensores disponíveis no mercado, no entanto, alguns ainda são caros, pouco estáveis em condições ambiente, apresentam grande histerese e elevado tempo de resposta em algumas aplicações (WEREMCZUK, TARAPATA, JACHOWICZ, 2012). As condições de operação e as características que os sensores devem apresentar dependem do campo de aplicação. Portanto, o desenvolvimento de sensores de baixo custo e com boas especificações é necessário (KULKARNI, 2013).

Dentro deste contexto o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos flexíveis baseados em polímeros condutores tem gerado grande interesse. Em comparação aos processos de preparo dos convencionais microeletrônicos inorgânicos, que, em geral, envolvem muitas etapas, elevada temperatura e geração de resíduos tóxicos, a utilização de polímeros condutores apresenta muitas vantagens. A polianilina (Pani) é o polímero condutor de propriedades elétricas mais promissoras em aplicações tecnológicas. Isso se deve sua facilidade de síntese química ou eletroquímica, baixo custo do monômero, versatilidade de processabilidade e propriedades de condução elétrica relativamente estável (KULKARNI, 2013).

A indústria têxtil tem grande interesse na pesquisa e desenvolvimento de produtos têxteis funcionais. A associação de têxteis aos dispositivos eletrônicos compõe um mercado com grande potencial de aplicação em diversas áreas, conhecido como “*smart textiles*” (WEREMCZUK, TARAPATA, JACHOWICZ, 2012).

Visando uma possível aplicação na indústria têxtil, foram elaborados sensores flexíveis de umidade a partir da técnica de formação de trilhas em filmes de poliéster. A polianilina foi depositada na superfície do substrato por polimerização *in-situ*, tendo como dopantes os ácidos clorídrico e nítrico. A polianilina forma a camada ativa do

sensor, é nela que ocorrem as interações com a umidade, que por sua vez, promovem alterações mensuráveis em sua condutividade elétrica.

Os sensores obtidos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas no ultravioleta-visível (UV-VIS) e no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). A morfologia dos filmes sensores foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a rugosidade determinada a partir da perfilometria.

A molhabilidade dos sensores foi determinada pela medida de ângulo de contato. Foram realizados ensaios para verificar o tempo de resposta, a reversibilidade e a sensibilidade dos sensores às variações de umidade. A influência de um agente tensoativo nas condições de umidade também foi estudada.

Capítulo 2 - OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver e caracterizar sensores flexíveis de umidade, por meio da técnica de formação de trilhas em filmes de poliéster, com camada ativa de polianilina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desenvolver e caracterizar o eletrodo interdigitado de grafite em filmes flexíveis de poliéster, obtido pela técnica de formação de trilhas;

Depositar na superfície dos eletrodos por polimerização *in-situ*, a polianilina dopada com ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃);

Caracterizar a morfologia dos filmes de polianilina depositados sobre os sensores por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e perfilometria;

Caracterizar a obtenção dos filmes de polianilina sobre os sensores no estado de oxidação de sal esmeraldina, pelas técnicas espectroscópicas no ultravioleta-visível (UV-VIS) e no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR);

Determinar por medidas de ângulo de contato a molhabilidade dos sensores produzidos;

Investigar a resposta dos sensores à umidade em ambiente de laboratório em câmara de umidade controlada;

Simular condições de lavagem ao submeter os sensores a ciclos de umidade em presença de agente tensoativo.

Capítulo 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SENSORES DE UMIDADE

O monitoramento e controle das condições de umidade são muito importantes tanto para vida humana quanto em operações industriais, pois a presença do vapor de água influencia processos químicos, físicos e também biológicos (SUN, WANG, LI, 2010).

A determinação da umidade indica a quantidade de água presente na fase gasosa, que pode ser uma mistura, como o ar, ou um gás puro, como nitrogênio ou argônio. A umidade relativa (UR), expressa em porcentagem, é definida como a razão entre a pressão parcial de vapor da água presente na fase gasosa (P_w) e a pressão de vapor de saturação (P_s) à uma dada temperatura, como apresentado na equação (3.1); e é a unidade mais utilizada em medidas de umidade (CHEN, LU, 2005; RITTERSMA,2002).

$$UR = \frac{P_w}{P_s} \times 100\% \quad (\text{Equação 3.1})$$

A maioria dos sensores de umidade relativa são sensores obtidos a partir de materiais cerâmicos, semicondutores e poliméricos com aplicações nas mais diversas áreas. Na indústria em geral são utilizados no controle de umidade na purificação química de gases, em secadores e fornos, e também no processamento de alimentos, papéis e têxteis. Além do emprego no campo industrial existem muitas aplicações domésticas para esses dispositivos, como por exemplo, o controle inteligente do ambiente residencial, do cozimento em fornos de micro-ondas e dos processos de lavagem. (CHEN, LU, 2005).

Embora cada área de utilização necessite de condições diferentes de operação e por isso exista uma grande variedade de sensores, todos eles devem apresentar, entre outras características: boa sensibilidade; pequeno tempo de resposta; boa reprodutibilidade e pequena histerese; durabilidade; resistência a contaminantes; dependência desprezível a temperatura e baixo custo (CHEN, LU, 2005; RITTERSMA,2002).

A maior parte dos sensores comercialmente disponíveis é baseada normalmente em óxidos metálicos, alumina e cerâmicas.

Dependendo do tipo de material utilizado esses sensores podem ser caros ou requererem grandes quantidades de energia e temperatura ao operarem, além de alto custo de manutenção. Diante desse cenário, o uso de polímeros condutores apresenta muitas vantagens. Os polímeros condutores apresentam alta sensibilidade e pequeno tempo de resposta, especialmente à temperatura ambiente. Além disso, são facilmente sintetizados, química ou eletroquimicamente, suas cadeias podem ser modificadas por copolimerização ou derivações estruturais de acordo com a finalidade desejada. Os polímeros condutores apresentam boas propriedades mecânicas o que permite com facilidade a fabricação de sensores. Por conta das muitas vantagens apresentadas o estudo e utilização de polímeros condutores tem aumentado, revelando o grande potencial de aplicação desses materiais em sensores (BAI, SHI, 2007; CHANI et al., 2013).

3.2 TÉCNICAS DE FORMAÇÃO DE TRILHAS

A técnica de formação de trilhas (*line patterning*) desenvolvida por Hohnholz e MacDiarmid (2001) é um método simples e barato de obter eletrodos em materiais como papel, plástico ou tecido, visando o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos de baixo custo.

O princípio da técnica está nas diferenças entre as propriedades físicas e/ou químicas dos materiais envolvidos: (a) entre um substrato e as trilhas que podem ser impressas por um processo de cópia ou impressão convencional e (b) entre o substrato e/ou as trilhas impressas e um líquido (ou o vapor) a que são ambas expostas simultaneamente. As linhas impressas podem ser facilmente removidas, caso haja necessidade, com tratamento ultrassônico por alguns segundos. Depositado no substrato fica apenas um padrão do material cuja forma foi descrita originalmente pelas linhas impressas agora inexistentes. A técnica possibilita a utilização de substratos sem alterações e sem a necessidade de modificações nas impressoras a laser comuns. Além dessas vantagens, há a ausência de processos fotolitográficos (HOHNHOLZ, MACDIARMID, 2001).

Ao se utilizar condutores inorgânicos, como os metais, ou semicondutores, como o silicone, na obtenção de dispositivos eletrônicos são requeridas muitas etapas litográficas, além de várias técnicas para gravura dos eletrodos. As várias etapas e as substâncias químicas empregadas limitam o custo e as aplicações desses materiais em dispositivos eletrônicos descartáveis (HOHNHOLZ, MACDIARMID, 2001). Diante disso, Hohnholz e MacDiarmid (2001)

estudaram o desenvolvimento de trilhas com a deposição de polímeros condutores. Os autores obtiveram bons resultados utilizando politeraftalato de etileno (PET) como substrato e deposição *in-situ* do polipirrol.

Em estudo realizado por Venâncio et al. (2008) o mesmo princípio da formação de trilhas pode ser empregado substituindo o uso de polímeros condutores ou metais, por materiais orgânicos condutores, como o grafite. A preferência pela utilização do grafite se dá pelo seu baixo custo, quando comparado a outros materiais, por suas propriedades físico-químicas, elevada pureza e ter em sua composição apenas átomos de carbono ligados entre si por ligações covalentes simples e duplas, alternadas (STEFFENS, 2009).

3.3 POLÍMEROS CONDUTORES

O uso de polímeros, materiais sintéticos amplamente conhecidos por suas características isolantes, esteve diretamente ligado ao desenvolvimento tecnológico ocorrido no século XX. Ainda na segunda metade do século passado, o desenvolvimento de polímeros orgânicos capazes de conduzir eletricidade deu início a uma nova e promissora área de interesse, a de materiais que unem os benefícios dos polímeros às propriedades elétricas de metais ou semicondutores, os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) (HAGE JR, 1998; MAIA et al.,1999).

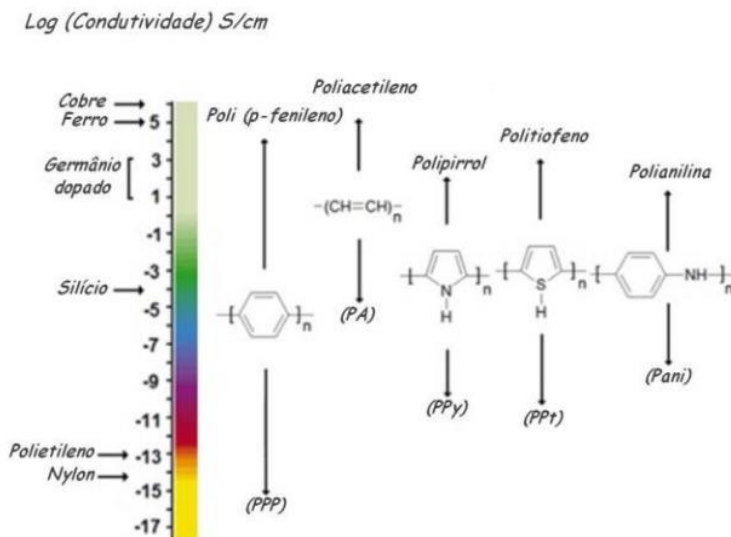
Os metais sintéticos, como são conhecidos os PICs, apresentam ao longo de suas cadeias, alternância entre ligações simples e duplas. Embora o conhecimento de que moléculas orgânicas com duplas ligações alternadas possam apresentar caráter semicondutor seja da década de 60, o primeiro PIC foi obtido apenas em 1977. Shirakawa et al. (1977) descobriram que o poliacetileno (PA) em sua forma isolante, quando tratado com ácidos ou bases de Lewis poderia ter sua condutividade aumentada em até 13 ordens de grandeza. Pela descoberta realizada, Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger e Alan G. MacDiarmid receberam o Nobel de Química de 2000 (MAIA et al.,1999).

A facilidade com que um polímero pode ser oxidado ou reduzido é a característica que o torna um potencial condutor. Em sua forma neutra isolante, o polímero é convertido a um complexo iônico, em que há um cátion ou ânion polimérico e um contraíon, que é a forma reduzida do agente oxidante ou a forma oxidada do agente redutor. A formação de um íon polimérico a partir da remoção ou adição de

elétrons π não interfere na estabilidade macromolecular. O processo é reversível, com pouca ou nenhuma degradação da cadeia polimérica e recebe o nome de dopagem, em analogia à dopagem dos semicondutores inorgânicos. Tanto a dopagem quanto a desdopagem podem ser realizadas química ou eletroquimicamente (MATTOSO, 1996; MACDIARMID, EPSTEIN, 1991). Outras formas de dopagem também podem ser realizadas, como por protonação, fotodopagem e por injeção de cargas (MACDIARMID, 2002).

O trabalho realizado com o poliacetileno por Shirakwa et al. (1977) impulsionou a pesquisa de estruturas poliméricas conjugadas. O estudo dessa classe de compostos possibilitou o desenvolvimento de novas famílias de PICs. Os valores de condutividade que esses polímeros podem apresentar dependem, entre outros fatores, das condições de preparo, oxidação e dopagem. Na Figura 3.1, além das respectivas estruturas, há a comparação do intervalo de condutividade dessas famílias com a de materiais de caráter isolante, semicondutor e até o cobre, que apresenta condutividade na ordem de $10^6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (MAIA, 1998).

Figura 3.1: Estruturas do PICs mais estudados e seus intervalos de condutividade comparados com o de outros materiais (MÜLLER, 2012).



A manutenção de propriedades mecânicas e processabilidade, por exemplo, características frequentemente associadas a polímeros comuns, e a presença de propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas e ópticas, tipicamente de metais, viabilizam diversas aplicações tecnológicas aos PICs (MACDIARMID, 2002). O Quadro 3.1 relaciona algumas aplicações às propriedades dos PICs.

Dentre os campos de utilização dos PICs, a aplicação tanto em sensores químicos para uma extensa variedade de analitos tem grande importância. Sendo possível ocorrer a dopagem ou desdopagem pelo analito em questão cuja presença será acompanhada de uma mudança de condutividade mensurável (BAUGHMAN, 1990 apud MACDIARMID, EPSTEIN, 1991).

Dentre as famílias dos PICs, a polianilina (PAni) e os o derivados da anilina têm grande destaque. Esse maior interesse e estudo se deve, entre outras razões, à dopagem por protonação da PAni, processo que ocorre sem alteração do número de elétrons na cadeia polimérica e que a torna uma classe singular, facilidade de síntese, estabilidade química em condições ambiente e baixo custo do monômero (MAIA et al., 1999; MACDIARMID, EPSTEIN, 1991).

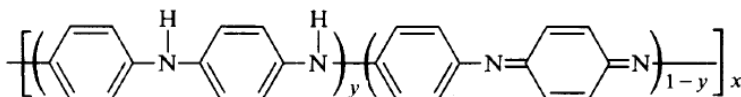
Quadro 3.1: Aplicações dos PICs relacionadas às suas propriedades e características (SCROSATI, 1993).

	Dispositivos eletrocromômicos	Sensores	Baterias	Capacitores	Condutores de força elétrica	Recobrimentos de fios elétricos	Pro: Interferência magnética	Dispositivos fotovoltaicos	Fotocondutores	Cobertura antiestática	Polímeros pizeoelétricos
Condutividade	•	•	•	•	•	•	•	•	•		
Uniformidade do filme	•					•	•				
Morfologia (área superficial, porosidade)			•	•							
Propriedades elásticas										•	•
Propriedades ópticas (absorção)	•							•			
Tensão superficial		•									
Reversibilidade	•		•								
Permeabilidade		•								•	
Seletividade a íons		•									
Densidade de energia			•	•							
Densidade de potência			•	•							
Potencial ajustável (termodinâmica)	•										
Tempo de resposta (cinética)	•										
Difusão	•	•	•	•	•			•	•		
Propriedades dielétricas				•							•
Capacidade de auto-descarga			•	•						•	
Degrabilidade	•		•	•	•					•	
Uniformidade na condutividade					•	•					
Uniformidade na dispersão	•						•			•	
Processabilidade mecânica						•				•	

3.4 POLIANILINA

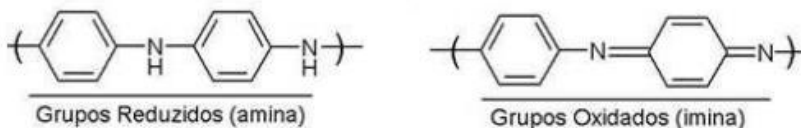
Embora a Pani tenha ganhado destaque e venha sendo amplamente estudada desde a descoberta das características condutoras do PA, é conhecida desde 1862, quando Letheby a obteve por oxidação anódica da anilina em ácido sulfúrico (LETHEBY, 1862). A fórmula geral da sua composição química, representada na Figura 3.2, na forma de base (não-dopada) apresenta unidades repetitivas das espécies reduzidas (contendo apenas nitrogênios amina) e oxidadas (contendo apenas nitrogênio imina), respectivamente y e $(1-y)$.

Figura 3.2: Fórmula geral da polianilina não-dopada (MACDIARMID, EPSTEIN, 1989).



O valor de y pode variar de zero a 1. Para o polímero completamente reduzido, y será igual a 1, e zero quando o polímero estiver completamente oxidado. Os graus de oxidação da Pani quando y for igual a 1;0,75, 0,50; 0,25 e 0 são denominados respectivamente de leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigralina e pernigranilina. (MATTOSO, 1996). Os grupos reduzidos (amina) e oxidados (imina) estão representados na Figura 3.3.

Figura 3.3: Grupamentos reduzidos e oxidados, respectivamente, da Pani (LEMOS, 2012).



O processo de dopagem da Pani pode ser realizado por protonação com solução ácida aquosa, ou seja, sem que haja alteração da quantidade total de elétrons associados à cadeia polimérica. A obtenção dos diferentes estados de oxidação da Pani pode ser realizada utilizando outros dopantes como o iodo, por exemplo, no entanto, os valores de condutividade são mais baixos do que os atingidos pela dopagem por protonação. A mudança no grau de oxidação da Pani é

acompanhada por alterações em sua coloração. Os estados de oxidação leucoesmeraldina (amarela), base esmeraldina (azul) e pernigranilina (púrpura) são isolantes e suas formas condutoras são obtidas pela oxidação da leucoesmeraldina, protonação da base esmeraldina ou protonação e redução da pernigranilina. No processo de dopagem os nitrogênios imina dessas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, para que o polímero seja obtido na forma de sal. A Pani alcança seus maiores valores de condutividade no estado sal esmeraldina (verde) após a dopagem, que é realizada em solução ácida aquosa. O grau de oxidação que o polímero foi sintetizado bem como o pH da solução dopante são fatores de dependência para o grau de protonação. (LEITE, 2006; HUANG, HUMPHREY, MACDIARMID, 1986; MATTOSO, 1996).

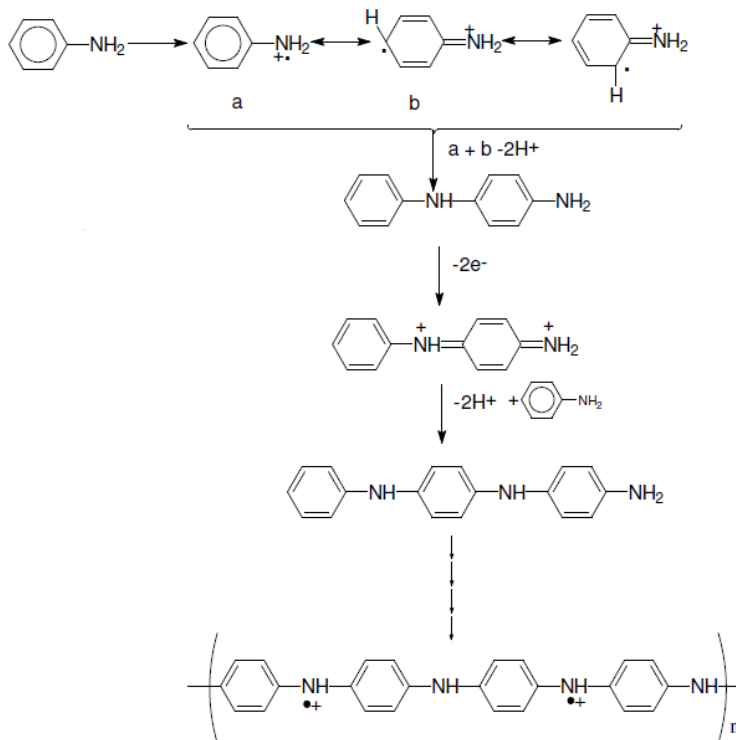
3.4.1 Síntese química

A obtenção da Pani pode ser realizada por diversos processos, entre os quais: químico, eletroquímico, *template*, enzimático, plasma e fotolítico. No entanto, os processos mais utilizados são o químico e o eletroquímico. Na síntese química é possível obter um polímero de elevada massa molecular e pureza, e que pode ser produzido diretamente na forma dopada. Embora a síntese eletroquímica tenha algumas vantagens como a não utilização de oxidantes e catalisadores, a síntese química é mais indicada para estudo das propriedades químicas e aplicações tecnológicas da Pani (BHADRA et al., 2009; MATTOSO, 1996).

Na síntese química da Pani pode ser utilizada uma grande variedade de agentes oxidantes e ácidos. Alguns exemplos de agentes oxidantes que podem ser utilizados são: persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), dióxido de manganês (MnO_2), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e clorato de potássio (KClO_3). Os ácidos podem ser inorgânicos como: ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido perclórico (HClO_4); ou poliácidos como, polivinil sulfônico (PVS) e poliestireno sulfônico (PSS) e ainda os ácidos funcionalizados como, o cânforssulfônico (CSA) e o dodecilbenzeno sulfônico (DBSA). Dentre as possibilidades apresentadas, a síntese é realizada comumente com persulfato de amônio e em solução aquosa de HCl com o pH do meio variando entre 0 e 2. A concentração do monômero anilina varia de 0,01 a 2 mol.L⁻¹ e a razão molar de agente oxidante por monômero fica, em geral, entre 2 e 1. Embora seja possível obter a Pani com boas características em

temperatura ambiente, a temperatura de polimerização geralmente fica entre 0 e 2°C, o que possibilita um maior controle na geração e obtenção de um polímero com maior massa molecular. A Figura 3.4 ilustra o mecanismo de polimerização da Pani proposto por Geniès et al (1990) (MATTOSO, 1996; STEJKAL, GILBERT, 2002).

Figura 3.4: Mecanismo de polimerização da Pani (IZUMI, 2006).



A polimerização se inicia pela formação do cátion radical que é estabilizado por ressonância e independe do pH do meio. A reação entre dois cátions radicais forma um dímero e tem a eliminação de dois prótons. O processo de polimerização é favorecido, uma vez que o potencial necessário para oxidar o dímero é menor que o necessário para oxidar o monômero. Dessa forma a oxidação do monômero anilina é a reação determinante que governa a eficiência e cinética do processo de polimerização (GENIÈS et al., 1990).

3.4.2 Dopagem

O conceito de dopagem é o tema único, central e unificante que distingue os polímeros condutores das demais classes de polímeros. A adição de conhecidas e pequenas quantidades ($\leq 10\%$) não estequiométricas de espécies químicas resulta em grandes alterações nas propriedades eletrônicas, elétricas, magnética, ópticas e estruturais dos polímeros. Os processos químicos ou eletroquímicos usuais de dopagem envolvem a redução parcial (dopagem n) ou oxidação parcial (dopagem p) das ligações π da cadeia polimérica, alterando dessa forma a quantidade de elétrons presentes no sistema polimérico. A dopagem por protonação, em que há a manutenção no número de elétrons presente no polímero, foi inicialmente descoberta para a Pani e está entre as razões que a tornam singular. O processo está ligado às propriedades ácido-base da Pani (MACDIARMID, EPSTEIN, 1991).

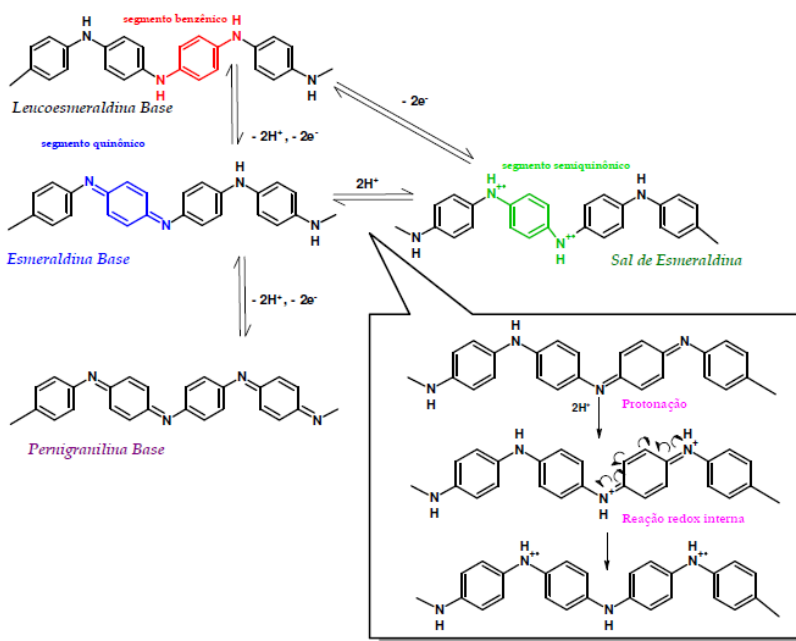
A dopagem é realizada por ácidos protônicos. O HCl é o ácido utilizado preferencialmente, por possuir alto grau de dissociação em meio aquoso e ser, portanto, um ácido forte. Além disso, é volátil e o excesso presente no polímero em fase sólida pode ser rapidamente removido por vácuo. O grau de protonação depende do estado de oxidação da Pani e do pH da solução ácida. A protonação ocorre preferencialmente nos nitrogênios imínicos. No estado de oxidação base esmeraldina ocorre a formação do cátion radical polisemiquinona por uma reação redox interna. A carga positiva gerada é estabilizada pelo contraíon e o sal de esmeraldina é obtido gerando um aumento na condutividade de aproximadamente até 10 ordens de grandeza (MACDIARMID, EPSTEIN, 1989).

Na obtenção da Pani na forma dopada sal de esmeraldina ocorre a formação de cátions radicais, conhecidos como pôlarons ou bipolarons (defeitos). O processo de ionização da Pani assim como em qualquer sólido, gera uma lacuna do topo da banda de valência. A carga positiva gerada permanece deslocalizada ao longo da cadeia polimérica e a presença de um nível desocupado (lacuna) no topo da banda de valência conferindo caráter metálico ao processo. Dessa forma então, os radicais de polisemiquinona originam uma banda de condução polarônica no meio da banda de energia proibida, sendo essa banda polarônica a responsável pela alta condutividade da polianilina (LEITE, 2006; MAIA, 1998).

Quando o nível de dopagem é superior a 50 % alguns sítios amina são protonados. Alguns sítios iminas permanecem desprotonados quando os níveis de dopagem são menores. Esses dois comportamentos

indicam que a protonação da Pani não é homogênea. A Pani se comporta como um sistema condutor no qual ilhas metálicas são dispersas num meio não condutor quando essas duas fases são formadas em grandes quantidades. Dessa maneira, a condutividade volumétrica é dependente da resistência interpartículas, que é o fator determinante no transporte de carga elétrica. Sendo assim, o termo dominante da resistência não está ligado aos efeitos intra e intermoleculares, mas sim de uma barreira de transferência de elétron interpartículas. (MATTOSSO, 1996; LEITE, 2006). O processo de dopagem é reversível sendo possível observar na Figura 3.5 a conversão entre os diferentes estados de oxidação, bem como os grupamentos semiquinônicos responsáveis pela alta condutividade da Pani.

Figura 3.5: Conversão entre os estados de oxidação da Pani e seu processo de dopagem (IZUMI, 2006).



O tipo de dopante empregado influencia decisivamente as estruturas e propriedades da família das polianilinas. O emprego, por exemplo, de um ácido orgânico funcionalizado e um solvente apropriado

altera a conformação das cadeias poliméricas de enoveladas para estendidas no fenômeno conhecido como dopagem secundária. O efeito da mudança conformacional das cadeias é acompanhado de um adicional aumento na condutividade, atingindo aproximadamente 200 S.cm^{-1} (MATTOSO, 1996).

3.4.3 Utilização da polianilina em sensores

A Pani é um dos PICs mais promissores para aplicações tecnológicas, incluindo o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, como os sensores, com ênfase no desenvolvimento de compósitos. Esse potencial se deve à sua sensibilidade em temperatura ambiente, facilidade de síntese por várias rotas, baixo custo e condutividade relativamente estável. A Pani pode ser utilizada no desenvolvimento de uma grande variedade de sensores a aplicações, como, por exemplo, os sensores químicos, térmicos e biológicos. (KULKARNI et al., 2013; MATTOSO, 1996).

Vários fatores influenciam a sensibilidade de detecção de um filme polimérico, entre eles estão: seu processo de polimerização, o dopante utilizado, a espessura do filme, o tipo de substrato, bem como as condições do ambiente como temperatura e a umidade (INGLIBY et al., 1999 apud MAKISHI, 2010). A influência do tipo de dopante utilizado pode ser observada no estudo de Ayad et al (2010) que revestiram quimicamente a superfície do eletrodo de ouro de uma microbalança de cristal de quartzo com Pani para a determinação de ácido fosfórico na fase líquida. O dispositivo desenvolvido com Pani- H_3PO_4 pode ser utilizado como sensor de pH com faixa de 3-12, enquanto o com PANi- H_2SO_4 está limitado a uma faixa de pH entre 5 e 8.

Duboriz e Pud (2014) verificaram que a intensidade da resposta do material sensor depende fortemente da sua superfície e da acessibilidade das moléculas dos analitos para detecção nos aglomerados de Pani. Os autores desenvolveram um sensor óptico por meio da polimerização da Pani-HCl dentro do filme de politeraftalato de etileno (PET). Os filmes obtidos têm uma superfície porosa ampliada e exibem respostas intensas, rápidas, reversíveis e lineares como sensores ópticos de dupla natureza que dependem do estado de dopagem da Pani, a amônia (Pani dopada) ou ácido fórmico (Pani desdopada).

A diversidade de substratos que podem ser utilizados na elaboração de sensores é grande. Sensores para a detecção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) a base de tecido sintético foram estudados

por Qi et al (2014). O tecido foi colocado em uma solução ácida contendo anilina, retirada, lavada e posteriormente imersa em um recipiente contendo o agente oxidante. Esse procedimento foi repetido sucessivas vezes até a obtenção da Pani na forma de sal esmeraldina. A técnica utilizada é simples, porém altamente reprodutiva, produz sensores com elevada sensibilidade e resposta rápida aos VOCs mais comuns. O método utilizado pelos autores pode ser empregado em papel, tecidos naturais ou sintéticos.

As interações entre as moléculas de vapor do analito e o filme de Pani são reversíveis às singulares características físicas e químicas de cada uma das espécies. Essas características físicas e químicas inerentes ao analito e a Pani incluem: pressão de vapor, tamanho da molécula, geometria molecular (impedimento estérico), existência de grupos funcionais, polaridade, polarizabilidade, hidrofobicidade e habilidade de estabelecer ligações de hidrogênio. Por isso, as características do filme sensível e das moléculas de vapor são igualmente importantes para fornecer bons sinais de detecção ou sensibilidade (Qi et al, 2014).

Como o sensoriamento ocorre na superfície da Pani, um aumento na sensibilidade é esperado quando há formação de nanofibras de Pani, pois a superfície ativa é maior. O sensor de umidade produzido por VENÂNCIO et al. (2008) apresentou ótima sensibilidade (93%) com nanofibras de Pani. A partir da técnica de formação de trilhas os eletrodos interdigitados foram elaborados em PET para depositar nanofibras de polianilina sal de esmeraldina, com padrão de 2-acrilamida-2-metil-1-propano ácido sulfônico.

Steffens et al. (2012) elaboraram sensores para VOCs e umidade a partir de eletrodos interdigitados de grafite em papel vegetal. A deposição dos filmes de Pani foi realizada por três técnicas: depositada por precipitação assistida por fluido pressurizado, polianilina dopada com DBSA, depositada por rápida expansão de dióxido de carbono (RESS modificado) e pela polimerização *in-situ* de polianilina dopada com ácido clorídrico. Em presença de umidade, os sensores obtidos pelas técnicas de fluido pressurizado e polimerização *in-situ* apresentaram comportamento inverso na avaliação da voltagem. Esse comportamento contrário evidencia a influência da mobilidade dos íons dopantes presentes na cadeia polimérica bem como a técnica de deposição dos filmes de Pani empregada.

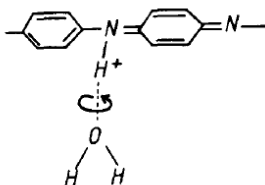
Dentre os vários fatores que influenciam a obtenção de bons sensores de Pani está a deposição dos filmes poliméricos na superfície do substrato. Dentre as várias técnicas disponíveis estão: filmes por solução (*casting*), filme-gel, filmes depositadas por via eletroquímica,

polimerização química *in-situ*, técnica de Langmuir-Blodgett e técnica de automontagem (*self-assembly*) (MATTOSO, 1996).

3.4.3.1 Interação da Pani com a umidade

O nível de dopagem é um parâmetro crucial para as propriedades magnéticas e de transporte da Pani que são fortemente afetadas pelo nível de protonação. A absorção de água é controlada pelo nível de protonação e acarreta um aumento na condutividade. As moléculas de água são absorvidas nos sítios ácidos da Pani. Essas moléculas podem estabelecer ligações fracas com os nitrogênios amínicos ou ligações fortes com os nitrogênios imínicos, ambas as ligações são de hidrogênio. Em amostras expostas ao fluxo gasoso de N_2 , as moléculas de água ligadas aos nitrogênios amínicos são facilmente removidas, no entanto, as moléculas ligadas aos nitrogênios imínicos permanecem na estrutura polimérica sendo removidas apenas com altas temperaturas. Essas moléculas adquirem mobilidade quando há aumento na umidade. A Figura 3.6 apresenta a ligação de hidrogênio estabelecida no nitrogênio imínico (ALIX et al., 1989; MATVEEVA, CALLEJA, PARKHUTIIK, 1995).

Figura 3.6: Formação da ligação de hidrogênio entre a PANi e a água (ALIX et al., 1989).



A condutividade aumenta rapidamente quando filmes esmeraldina são expostos ao vapor de água, a condutividade de equilíbrio de 90% é alcançada em 20 min para o sal de esmeraldina e em 45 min pela base esmeraldina. Já o processo de dessorção da água é mais lento, 90% da resistividade de equilíbrio obtida quando a amostra é mantida em vácuo dinâmico por 10 horas. Para exposições sucessivas ao vácuo e à umidade, esse efeito é reversível (MATTOSO, 1996).

Estudos sugerem que a formação de ligações de hidrogênio provocariam alterações conformacionais na cadeia polimérica da PANi.

A protonação com água promove a formação do polícatión ($-N^+N=$) que se estabiliza entre a deslocalização π ao longo da cadeia polimérica. Embora a água promova o aumento de condutividade da Pani, não é suficientemente ácida a ponto de originar o sal correspondente a partir da base esmeraldina (HELENO, 2007).

Capítulo 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

A anilina (Merck) foi destilada à pressão reduzida à temperatura de 40 °C e acondicionada em recipiente âmbar e sob refrigeração. Persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈, Sigma-Aldrich, 98%), dodecil sulfato de sódio (NaC₁₂H₂₅SO₄, Nuclear), tolueno (C₇H₈, Synth), metil etil cetona (C₄H₈O, Merck, 99,5%), ácido clorídrico (HCl, Synth) e ácido nítrico (HNO₃, Synth) foram usados como recebidos, sem qualquer tratamento prévio. A água foi purificada pelo sistema Mili-Q® (Millipore Inc.). O filme de poliéster e o material para a elaboração da câmara de umidade foram adquiridos no comércio local. Para a impressão dos eletrodos interdigitados foram utilizados uma impressora a laser (Hewlett-Packard Laserjet Pro P1102w) e toner preto (CE258A, Hewlett-Packard). O grafite utilizado foi de uma dispersão coloidal aquosa comercial (Aquadag E, Acheson Colloids Company). O gás nitrogênio seco (N₂) foi adquirido da White Martins S.A., com 99% de pureza.

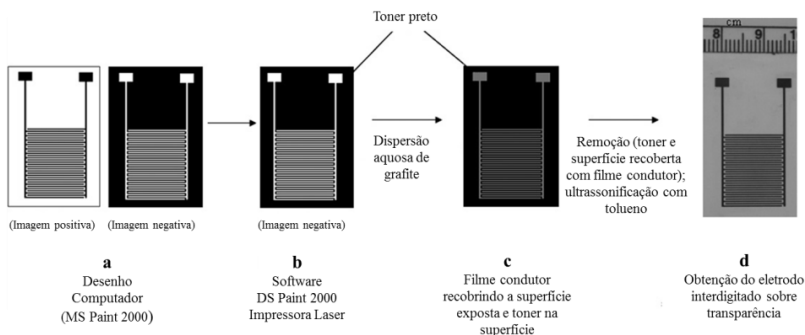
4.2 MÉTODOS

4.2.1 Desenvolvimento do eletrodo interdigitado

Os eletrodos interdigitados de grafite foram obtidos de acordo com o método proposto por Venâncio et al. (2008).

A primeira parte do desenvolvimento do eletrodo interdigitado foi realizada com o auxílio de softwares comerciais (Microsoft Publisher® e Microsoft Paint®) para que as linhas e áreas que constituem as máscaras dos eletrodos fossem desenhadas. A Figura 4.1 apresenta o esquema para obtenção dos eletrodos interdigitados por meio da técnica de formação de trilhas, utilizando como substrato filmes de poliéster. A imagem positiva obtida com o software foi passada para a negativa como representado na Figura 4.1 (a e b). Essa imagem negativa foi então impressa nos filmes de poliéster por meio de uma impressora a laser (Hewlett-Packard Laserjet Pro P1102w) em qualidade 1200 dpi com toner preto (CE258A, Hewlett-Packard).

Figura 4.1: Representação esquemática para obtenção do eletrodo interdigitado, utilizando a técnica de formação de trilhas com grafite (Adaptado, VENÂNCIO et al., 2008; STEFFENS, 2009).



Para o recobrimento das máscaras já impressas foi utilizada uma dispersão aquosa de grafite. A dispersão foi preparada utilizando uma proporção 1:4 em massa de grafite e água deionizada, sendo, portanto, quatro partes de água para uma de grafite. Para o processo de obtenção da dispersão adicionou-se vagarosamente a água no grafite sob agitação magnética constante. A dispersão 1:4 grafite foi obtida sob agitação magnética (Dist) após 20 min a temperatura ambiente (STEFFENS, 2009).

Sobre a máscara negativa em filme de poliéster uma gota da suspensão de grafite foi depositada e espalhada com o auxílio de um bastão de vidro. Após cerca de 20 min de secagem uma nova gota de grafite foi distribuída sobre a máscara obtendo-se o efeito representado na Figura 4.1 (c). Com a secagem completa do grafite as máscaras foram imersas em 40 mL de tolueno por 40 s em ultrassonificador para remoção do toner e do grafite. Para a remoção do tolueno, as máscaras foram imersas em 40 mL de metil etil cetona também em ultrassonificador durante 30 s. Após os processos realizados restam apenas as linhas de grafite depositadas na transparência de poliéster conforme demonstra a Figura 4.1 (d). A utilização do tolueno e posteriormente da metil etil cetona, retira somente o grafite depositado sobre o toner e o tolueno residual, respectivamente, sendo possível a obtenção das trilhas de grafite somente (VENÂNCIO et al., 2008). Os eletrodos interdigitados foram armazenados em dessecador a vácuo para posterior deposição do polímero condutor após completa secagem realizada em temperatura ambiente.

4.2.2 Síntese e deposição *in-situ* da polianilina dopada com HCl e com HNO₃

Por formar uma camada sensível diretamente na superfície dos substratos, a síntese química da polianilina é bastante simples e utilizada na obtenção de sensores (STEFFENS et al., 2009; JIN, SU, DUAN, 2001).

Na forma de sal esmeraldina, a Pani foi obtida por oxidação direta do monômero e dopagem com HCl via polimerização *in-situ* conforme proposto por Gregory et al. (1989).

Inicialmente foram preparadas duas soluções. A 66 mL de HCl (1 mol.L⁻¹) foram adicionados 198 µL da anilina previamente destilada. A outra solução foi obtida ao se adicionar a 33 mL de HCl (1 mol.L⁻¹) 0,498 g de persulfato de amônio. As duas soluções foram resfriadas até 0 °C. Uma vez que a temperatura de interesse foi atingida, a solução contendo o oxidante (persulfato de amônio) foi vertida na solução contendo o monômero em um béquer de 250 mL, sob agitação magnética constante e controle da temperatura. Os eletrodos interdigitados de grafite afixados em uma folha de politeraftalato de etileno (PET) foram então inseridos no meio reacional como apresentado na Figura 4.2.

Figura 4.2: Síntese química e polimerização *in-situ* da Pani nos eletrodos.



A síntese foi mantida a 0° C por 140 min com proteção de luz. Após o tempo de reação, os sensores foram retirados do meio reacional e lavados abundantemente com HCl (1 mol.L⁻¹) para retirar o excesso de solução. Os sensores foram acondicionados em dessecador a vácuo para completa secagem.

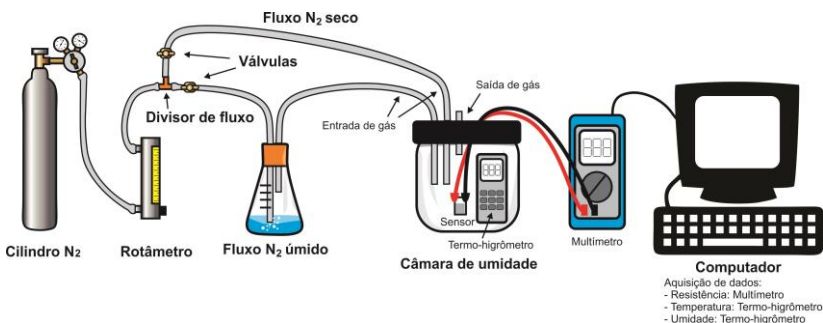
A solução reacional foi filtrada a vácuo e lavada com pequenas quantidades de HCl (1 mol.L^{-1}) até o filtrado ficar transparente. Durante 48 h, o filtrado foi seco em dessecador a vácuo. Após a secagem o pó de polianilina foi armazenado em frasco âmbar e protegido de luz a fim de se evitar a degradação por ação do oxigênio.

Para a síntese e deposição *in-situ* da polianilina dopada com HNO_3 foram seguidos os mesmos procedimentos e quantidades descritos a cima, substituindo-se apenas o HCl (1 mol.L^{-1}) por HNO_3 (1 mol.L^{-1}).

4.2.3 Câmara para detecção de umidade relativa (UR(%))

Para a avaliação da resposta dos sensores produzidos, montou-se uma câmara de umidade. A Figura 4.3 ilustra a montagem da câmara de vidro que possui 3 L.

Figura 4.3: Esquema montado para geração e avaliação das condições umidade.



Nitrogênio gasoso (N_2) foi utilizado para simular as condições de umidade. A vazão de N_2 foi controlada com um rotâmetro. O fluxo gasoso foi dividido a fim de se reproduzir as condições de aumento e diminuição da umidade, respectivamente com a colocação alternada de N_2 úmido e N_2 seco na câmara. O fluxo de N_2 úmido foi obtido com o borbulhamento de N_2 em água deionizada. Válvulas controlaram a inserção do fluxo gasoso seco ou úmido na câmara.

As informações de temperatura e umidade foram adquiridas com o termo-higrômetro digital MTH-1362W (MINIPA) e a resistência aferida pelo multímetro digital ET-2940(MINIPA), todos os dados foram lidos direta e simultaneamente com o auxílio de um computador portátil.

4.2.4 Caracterização das amostras

4.2.4.1 Perfilometria

A perfilometria é utilizada no estudo da morfologia de amostras. Nessa técnica a área selecionada da amostra é varrida por uma ponta de prova, as informações detectadas resultam em um gráfico de altura versus distância.

As irregularidades que a superfície da amostra apresenta define a sua rugosidade, dessa forma é possível avaliar a deposição da PANi nos eletrodos interdigitados de grafite.

As amostras do substrato, eletrodo interdigitado, sensor de PANi dopada com HCl e d com HNO₃ foram analisadas em triplicata utilizando o perfilômetro Dektak XT (Bruker).

A rugosidade média quadrática (R_{ms}) foi determinada com o auxílio do software Origin, como sendo o desvio padrão das medidas de altura obtidas e apresentadas como a média dos valores obtidos.

4.2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas mais utilizadas quando se deseja investigar a microestrutura de materiais, sendo, portanto, uma valiosa técnica para o estudo de superfícies e suas propriedades (MALISKA, 2006).

Na microscopia eletrônica a amostra a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons. O aumento varia de acordo com a amostra podendo chegar a atingir 900.000 vezes, mas para a análise de materiais o aumento fica na ordem de 10.000 vezes. Os elétrons secundários e os retroespalhados são os sinais que apresentam maior interesse e conseqüente maior utilização para a formação de imagens. Os elétrons retroespalhados fornecem imagens características de variação de composição, enquanto que aos elétrons secundários são atribuídas às imagens de alta resolução e as imagens de topografia da superfície das amostras (MALISKA, 2006).

As amostras do substrato, eletrodo interdigitado, sensor de PANi-HCl e sensor de PANi-HNO₃ receberam o revestimento com ouro e tiveram suas superfícies estudadas com o auxílio de um microscópio eletrônico Jeol (JSM-6390 LV) do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

4.2.4.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

Com a espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-VIS) é possível obter informações sobre substâncias orgânicas ou inorgânicas, que apresentem ligações duplas conjugadas. É muito útil e importante na caracterização de polímeros condutores, incluindo a PANi que a cada estado de oxidação possui uma coloração específica.

A absorção da luz ultravioleta ou visível promove um elétron de um orbital para outro de maior energia resultando em uma transição eletrônica. Essa absorção, que pode ser em um determinado comprimento de onda ou em uma faixa de comprimentos de onda, é quantificada pelo espectrofotômetro ao submeter a amostra à passagem do feixe de luz. A absorbância da amostra (A) é definida como a razão entre a intensidade da luz que incide sobre a amostra (I_0) e a intensidade da luz que emerge da amostra (I), como demonstra a equação (4.1) (BRUICE, 2006).

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{Equação (4.1)}$$

Os espectros no UV-VIS foram obtidos utilizando espectrofotômetro Lambda 35 (Perkin Elmer) na faixa espectral 1000 a 200 nm na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Os espectros dos sensores de PANi dopados respectivamente com HCl e com HNO₃ tiveram como branco o eletrodo interdigitado de grafite.

4.2.4.4 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho é muito importante na caracterização de compostos orgânicos assim como os polímeros condutores, provendo informações a respeito dos grupos funcionais bem como a substância orgânica como um todo.

A vibração constante das ligações covalentes geram deformações axiais e angulares e ocorrem em frequências características. A substância absorverá energia quando a radiação a qual a amostra está submetida possuir frequência igual à frequência de suas deformações. O espectro é formado por bandas de absorção, gerado a partir da plotagem da porcentagem de transmissão da radiação infravermelho através de uma amostra versus o número de onda ou

comprimento de onda da radiação infravermelho transmitida. (BRUICE, 2006).

A espectrofotometria por transformada de Fourier (FT-IR) se desenvolveu muito por possuir características atrativas, como por exemplo: boa sensibilidade por varrer todas as frequências simultaneamente e em questão de segundos, os dados sofrerem conversão analógico-digital, resultando em dados facilmente manipuláveis; a diminuição do ruído com a combinação de várias varreduras; e a utilização de pouca amostra. (BRUICE, 2006; SILVERSTEIN, WEBSTER, 2000).

Os espectros de FT-IR foram obtidos a partir do pó de Pani dopada com HCl e HNO₃ em pastilhas de KBr anidro de grau espectroscópico, com leituras na região de 4000 a 400 cm⁻¹ em espectrofotômetro FTLA 2000 (ABB) da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

4.2.4.5 Ângulo de contato

Os sensores de umidade devem apresentar boa interação com a água para fornecerem resultados significativos. A medida do ângulo formado entre as superfícies de interesse e uma gota de água é o método mais utilizado para investigar a hidrofiliicidade ou molhabilidade de um material.

As medidas do ângulo de contato foram realizadas pelo método da gota séssil no Laboratório de Materiais Porosos e Propriedades Termodinâmicas (LMPT-EMC) da UFSC, utilizando um goniômetro Data Physics. Foram efetuadas três medidas em pontos distintos das superfícies dos sensores de Pani-HCl e Pani-HNO₃ com a deposição de uma gota de água deionizada (Mili-Q[®]), no volume de 5,0 µL. Outros líquidos foram testados, no entanto, não foi possível obter resultados significativos, pois o líquido evaporava antes de entrar em contato com as superfícies.

Com o auxílio de uma câmera eletrônica as imagens da gota depositadas sobre as superfícies dos sensores foram registradas e os ângulos de contato obtidos utilizando o software Image Tool. Foi realizada a média das três medidas para cada amostra, caracterizando assim o comportamento hidrofóbico/hidrofílico das superfícies.

4.2.5 Avaliação da resposta dos sensores à umidade relativa (UR(%))

Foram realizados três tipos de ciclos com variações de umidade. Os procedimentos consistiram na medida da resistência dos sensores alternadamente, em: (1) ar de laboratório por 10 min e sob vazão de nitrogênio seco também por 10 min; (2) 10 min sob vazão de nitrogênio seco e 10 min em vazão de nitrogênio úmido; e (3) 10 min sob vazão de nitrogênio seco e 10 min de nitrogênio úmido com presença de agente surfactante. Foram realizadas sucessivas repetições dos ciclos em cada procedimento.

O fluxo de nitrogênio foi de $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ em todas as medidas. O fluxo úmido de nitrogênio foi obtido ao se borbulhar nitrogênio gasoso seco em água deionizada. O surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) foi adicionado à água deionizada nas concentrações de 2, 5 e 10% (m/m) a fim de serem simuladas condições de lavagem.

A sensibilidade ($\Delta S\%$) a cada ciclo foi calculada e avalia a capacidade dos sensores responderem às variações a que estão submetidos através dos ciclos realizados. A sensibilidade é definida pela equação (4.2) (STEFFENS, 2009).

$$\Delta S\% = \frac{R - R_0}{R_0} \cdot 100 \quad \text{Equação (4.2)}$$

Para os cálculos de sensibilidade são considerados: R_0 como a resistência inicial do sensor ao início de cada ciclo e R o valor de resistência após exposição ao fluxo de nitrogênio seco ou úmido.

Durante os ensaios a temperatura foi verificada, porém não tem influência nos resultados. As variações de umidade foram registradas durante a realização de todos os ciclos a fim de serem analisadas.

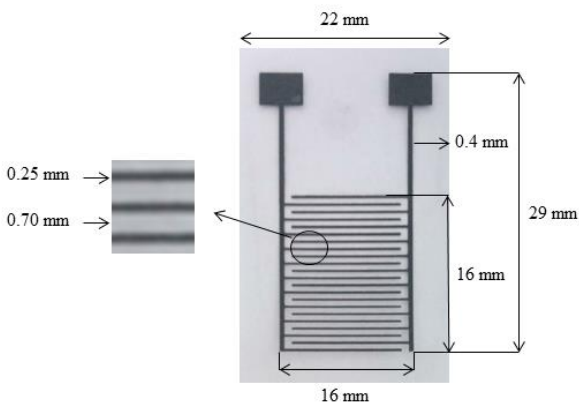
Capítulo 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DESENVOLVIMENTO DO ELETRODO INTERDIGITADO

A caracterização dos sensores de forma fenomenológica, pelas constantes dielétricas e condutividades estáticas dependentes da frequência é determinada pela escolha da geometria dos dispositivos. Uma informação adicional da dinâmica do transporte de cargas é disponível na escala microscópica vinda da dependência da frequência das constantes dielétricas ou das condutividades quando em altas frequências. (GOPEL et al., 1997 apud Steffens, 2009).

Venâncio et al. (2008) elaboraram sensores com dezesseis dedos em papel vegetal e filmes de PET. No entanto, uma maior distância entre os dedos proposta por Steffens (2009) ao utilizar papel vegetal forneceu resultados interessantes na obtenção de sensores de umidade e VOCs com deposição de Pani dopada com HCl por polimerização *in-situ*, por precipitação assistida por fluido pressurizado e dopada com DBSA depositada por rápida expansão de dióxido de carbono (RESS modificado). Dessa forma, de acordo com o proposto por Steffens (2009), os eletrodos foram desenvolvidos com onze dedos e apresentaram resistência elétrica infinita para posteriormente serem recobertos com polímero condutor.

Figura 5.1: Dimensões do eletrodo interdigitado de grafite.



O princípio da técnica de formação de trilhas (*line patterning*) depende basicamente da intensidade da adesão da dispersão de grafite ao

substrato; e da remoção do toner com o grafite que o recobre fazendo uso de solventes orgânicos (VENÂNCIO et al., 2008). O substrato utilizado, portanto, apresenta grande importância no desenvolvimento de eletrodos interdigitados com boas características. De acordo com a finalidade proposta, os sensores desenvolvidos devem apresentar flexibilidade. Por essa razão, filmes de poliéster (transparências próprias para impressão a laser) foram utilizados como substrato. No entanto, apenas em um tipo de transparência disponível comercialmente os eletrodos puderam ser obtidos. Muitas transparências foram testadas e embora o processo de impressão gerasse excelentes máscaras, as trilhas de grafite eram parcial ou totalmente removidas juntamente com o toner. A dificuldade encontrada na aplicação da técnica em superfícies de tecidos limitou a obtenção de resultados a um único substrato, filmes de poliéster.

Com o substrato adequado estabelecido é possível observar na Figura 5.1 que o eletrodo interdigitado de grafite foi obtido satisfatoriamente. As trilhas de grafite apresentam boa resolução, indicando a eficiência dos processos de recobrimento com grafite e remoção do toner.

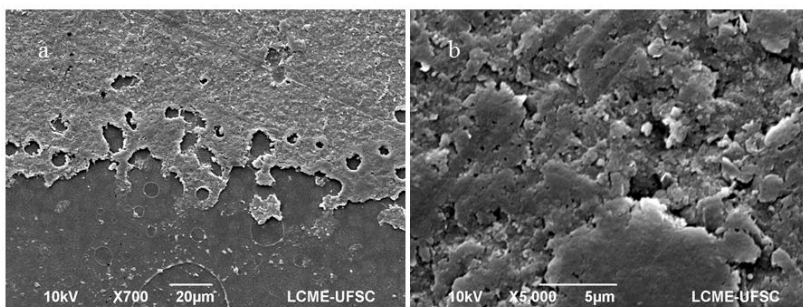
5.1.2 Caracterização do eletrodo interdigitado

5.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura e perfilometria

As micrografias das linhas de grafite depositadas sobre a transparência de poliéster podem ser observadas na Figura 5.2 (a e b). Na Figura 5.2 (a) tem-se a interface substrato/linha de grafite evidenciando a diferença morfológica das superfícies. O valor médio calculado para rugosidade média quadrática (R_{ms}) do substrato é igual a 340 nm enquanto que para o eletrodo interdigitado, 480 nm. Portanto, o processo de impressão e posterior remoção do toner com a formação das trilhas de grafite acarreta um aumento de 41% nos valores de R_{ms} , sendo esta uma medida do resultado de recobrimento do filme, levando-se em consideração todos os procedimentos a que o substrato foi submetido.

Assim como obtido por Venâncio et al. (2008), é possível observar nas Figura 5.2 (a e b) que as trilhas de grafite apresentam boa uniformidade, sem características inesperadas e não desejáveis.

Figura 5.2: Micrografia da linha de grafite depositada sobre transparência pela técnica de formação de trilhas (a) na interface linha/substrato e (b) na linha.

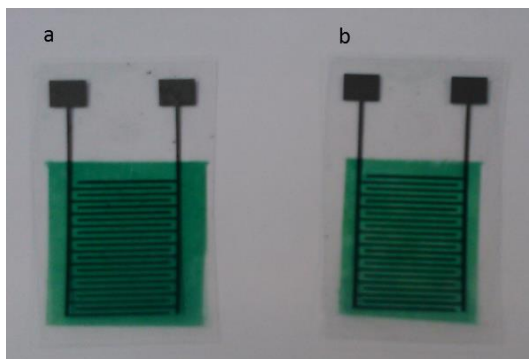


5.2 OBTENÇÃO DOS SENSORES DOPADOS COM PANI

A deposição química da Pani por meio da inserção do substrato diretamente no meio reacional, pode ser utilizada na formação espontânea de filmes finos na superfície de materiais tanto hidrofílicos quanto hidrofóbicos, como o poliéster. A polimerização *in-situ* é uma técnica bastante simples, dentre as utilizadas para obtenção de dispositivos de Pani para as mais diversas aplicações, tais quais, os sensores (STEJSKAL, 2002; MALINAUSKAS, 2001)

Os sensores de Pani dopados com HNO_3 e HCl obtidos por polimerização *in-situ* apresentaram coloração verde intensa, característica do estado de oxidação sal de esmeraldina, como mostra a Figura 5.3(a e b).

Figura 5.3: Sensores de Pani dopados com a) HNO_3 e b) HCl .



Os filmes formados na superfície do substrato apresentam boa uniformidade, recobrendo adequadamente as trilhas de grafite. Os valores de resistência aferidos apresentam diferença, indicando a influência do tipo de dopante utilizado. As menores resistências registradas foram iguais a 6,0 k Ω e 4,0 k Ω , respectivamente para os sensores de Pani-HCl e Pani-HNO₃. Os valores estão de acordo com o obtido por Steffens (2009), 5,6 k Ω , utilizando as mesmas técnicas de elaboração do sensor de Pani dopada com HCl e papel vegetal como substrato.

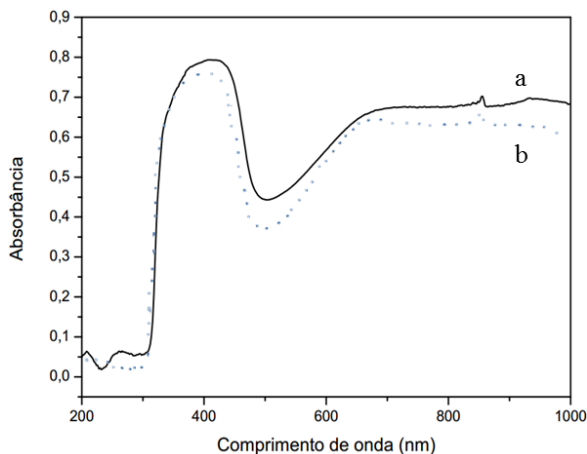
5.2.1 Caracterização dos sensores de Pani-HCl e Pani-HNO₃

5.2.1.1 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS)

Os espectros de absorção no UV-VIS permitem determinar o estado de oxidação da Pani, bem como suas formas protonadas ou não. Em seu estado condutor a Pani apresenta comumente três bandas. A primeira em 350 nm atribuída às transições π - π^* dos anéis benzenoides, e as outras duas referentes aos segmentos polarônicos, polaron- π^* e polaron- π , em 420 nm e 800 nm, respectivamente (XIA et al, 1995; SOUZA Jr et al, 2011).

Na Figura 5.4 (a e b) é possível observar a similaridade entre as bandas de absorção apresentadas pela Pani dopada com HNO₃ (Figura 5.4 (a)) e com HCl (Figura 5.4 (b)). A presença da Pani no estado de oxidação esmeraldina nas duas amostras, que é a sua forma condutora, é evidenciada pela presença da banda em aproximadamente 420 nm, característica da forma polarônica e a banda que tem início da região de 600 nm com continuação até a região do infravermelho próximo, atribuída aos segmentos polarônicos (IZUMI, 2006). A intensidade da banda na região do infravermelho próximo, referente às transições intra-banda polarônica, está ligada ao nível de dopagem. Dessa forma, quanto maior o grau de dopagem maior será a absorção nessa região e consequentemente o polímero apresentará maior condutividade (LEITE, 2006).

Figura 5.4: Espectros UV-VIS do (a) filme de Pani dopada com HNO_3 e (b) filme de Pani dopada com HCl .

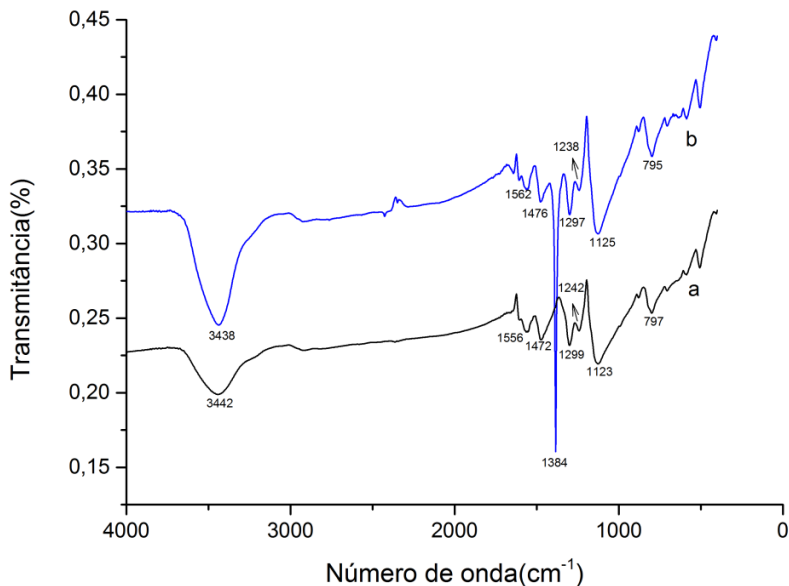


A pequena diferença e o descolamento das bandas de absorção são atribuídos ao tipo de dopante empregado e o grau de dopagem. O HCl apresenta constante de acidez -8 enquanto o HNO_3 , -1,3, o HCl sofre portanto maior ionização (ZHU, 2011). O aparecimento das bandas características da forma esmeraldina condiz com a obtenção dos filmes de coloração verde intensa.

5.2.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR apresentados na Figura 5.5 obtidos para a Pani- HCl (Figura 5.5 (a)) e Pani- HNO_3 (Figura 5.5 (b)) estão de acordo com os dados encontrados na literatura, apresentando apenas pequenas variações (OHIRA et al, 1987; ZHANG, WEI, WAN, 2002; ZHU, 2011). As principais bandas da Pani estão presentes nos dois espectros e corroboram com os espectros UV-VIS caracterizando a obtenção da Pani no estado de oxidação esmeraldina, seu estado condutor.

Figura 5.5: Espectros de FT-IR para (a) Pani-HCl e (b) PANi-HNO₃.



As bandas em 3442 e 3438 cm^{-1} são características de deformação axial N-H assimétrica de amina secundária. As bandas em 1556 cm^{-1} e 1562 cm^{-1} correspondem ao estiramento C=C de anel quinoide, e em 1472 cm^{-1} e 1476 cm^{-1} ao estiramento C=C de anel benzênico. A razão entre a intensidade dessas bandas (I_Q/I_B) indica o grau de oxidação da Pani. As bandas em 1299 cm^{-1} e 1297 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C-N de aminas aromáticas. As bandas em 1242 cm^{-1} e 1238 cm^{-1} são características da Pani protonada. Durante a protonação ocorre a formação de $=\text{N}^+\text{H}-$ e a vibração no plano dessa estrutura ocorre em 1123 cm^{-1} e 1125 cm^{-1} . A intensidade dessa banda permite avaliar o grau de dopagem da Pani. A faixa de 797 cm^{-1} e 795 cm^{-1} correspondem a deformação de C-H de anel aromático 1,4 dissubstituído fora do plano. O pico observado em 1380 cm^{-1} presente na Figura 5.5 (b), pode ser atribuído ao estiramento $-\text{N}=\text{O}$ do ânion nitrato, contraíon, presente na cadeia polimérica e é característico do tipo de dopante utilizado, o HNO₃. O contraíon Cl⁻ proveniente da dopagem com HCl não é detectado pela análise de FT-IR. (ZHU, 2011; IZUMI, 2006; RATES 2006).

A razão entre a intensidade de absorção das bandas referentes aos anéis quinoides e benzenoides para a Pani-HCl e Pani-HNO₃, respectivamente, 1,0221 e 1,0253, são bastante semelhantes e se aproximam de 1, valor que tipicamente confere à Pani maior condutividade, o estado esmeraldina (BOAVENTURA, 2009). A pequena diferença entre os valores pode ser atribuída ao caráter oxidante do HNO₃ na concentração de 1 mol.L⁻¹. No entanto, como ambos os valores são discretamente maiores que 1, há uma maior quantidade de anéis quinoides do que benzenoides na matriz polimérica para ambas as amostras (ZHU, 2011).

A geração do polication semiquinona, que é denominado sal de esmeraldina, pela protonação dos nitrogênios imina, é observada nas duas amostras. Portanto, tanto os filmes de Pani-HCl quanto os de Pani-HNO₃ puderam ser utilizados como camada ativa dos sensores elaborados.

5.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e perfilometria

A morfologia da Pani bem como sua estrutura dependem do método de síntese, natureza do dopante e nível de dopagem, assim como das condições de processamento do polímero (MATTOSO, 1996). As mudanças na morfologia dos filmes podem influenciar fortemente o desempenho de sensores. As variações na razão entre a área superficial e o volume dos filmes são apontadas como causas desse comportamento. Razões maiores entre esses dois parâmetros possibilitam que as moléculas do analito se difundam e interajam com os filmes mais facilmente, elevando a sensibilidade e diminuindo o tempo de resposta (BAI, SHI, 2007).

Os valores de R_{ms} obtidos para a Pani-HCl e Pani-HNO₃ são respectivamente, 687 nm e 596 nm. O aumento na rugosidade após a deposição dos filmes fica entre 43% e 24%. As Figura 5.6 (a e b) e Figura 5.7 (a e b) apresentam as micrografias dos filmes de Pani depositados sob o substrato.

Figura 5.6: Micrografia do filme de Pani na superfície do substrato dopada com a) HCl e b) HNO₃.

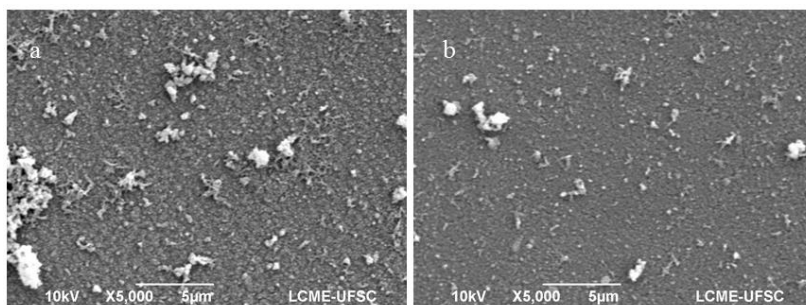
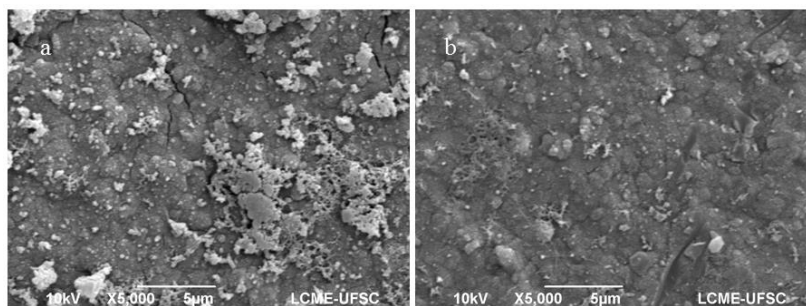


Figura 5.7: Micrografia do filme de Pani na superfície do substrato com as trilhas de grafite dopada com a) HCl e b) HNO₃.



O menor aumento da rugosidade para o filme de Pani dopada com HNO₃ indica uma superfície com porosidades menores e mais uniformes, o que de fato verifica-se na comparação das Figuras 5.6 (a) e (b) e Figuras 5.7 (a) e (b). Apesar da diferença de rugosidade, observa-se que os filmes formados pela polimerização *in-situ* com ambos dopantes têm boa uniformidade e apresentam morfologia globular. As mesmas características morfológicas da Pani foram obtidas por Steffens (2009) utilizando papel vegetal como substrato e dopagem com HCl.

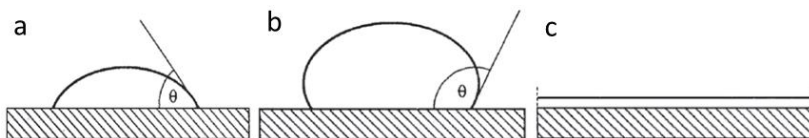
5.2.1.4 Ângulo de contato

A hidrofiliabilidade é uma característica importante que os sensores de umidade devem possuir. A determinação do ângulo de contato é o parâmetro que fornece informações a respeito da

molhabilidade das superfícies poliméricas, ou seja, sobre o ângulo formado entre a interface líquido/vapor da água e a superfície do sólido no qual a gota repousa. Cada sistema apresenta um ângulo específico que depende das interações entre as interfaces vapor-líquido, vapor-sólido e sólido-líquido (SANTOS, 2005).

A medida do ângulo de contato é realizada a partir do cálculo das tensões superficiais sólido-vapor. Além das tensões superficiais outros fenômenos como a rugosidade, heterogeneidade química, orientação molecular e solubilidade parcial em solventes orgânicos do polímero (em se tratando de misturas poliméricas) influenciam e devem ser considerados ao se realizarem as medidas de ângulo de contato (SANTOS, 2005). Têm-se superfícies classificadas como hidrofílicas quando valores menores que 90° (Figura 5.8 (a)), ocorrendo espalhamento espontâneo da água. Com ângulos superiores a 90° (Figura 5.8 (b)) as superfícies são classificadas como hidrofóbicas, não ocorrendo o molhamento do sólido pelo líquido. O espalhamento é total quando o ângulo estiver entre 0° - 5° e as superfícies denominadas super-hidrofílicas (Figura 5.8 (c)) (CASSIE et al., 1944; LUZ et al., 2008).

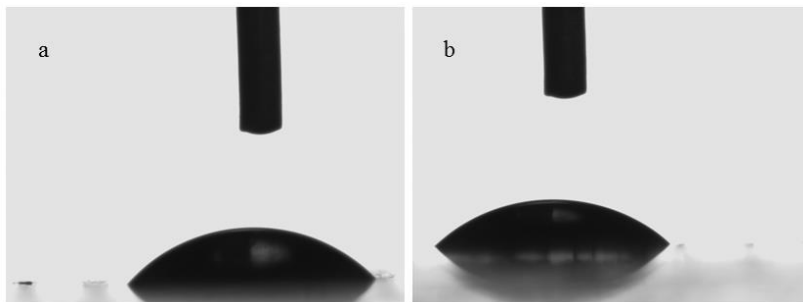
Figura 5.8: Representação do ângulo de contato com superfícies a) hidrofílicas, b) hidrofóbicas e c) super-hidrofílicas (RAHAMAN, 1995 apud LUZ et al., 2008).



A Figura 5.9 apresenta os ângulos de contato obtidos para superfície dos sensores dopados com HCl e HNO₃. O valor do ângulo de contato encontrado para o sensor Pani-HCl foi igual a $49,9 \pm 0,63$ e para o sensor Pani-HNO₃, $42,8 \pm 0,27$. A rugosidade tem influência direta na molhabilidade da superfície dos sensores, dessa forma as duas superfícies são hidrofílicas, no entanto, a superfície do sensor Pani-HCl apresenta uma energia superficial menor, bem como maior rugosidade, cerca de 15% maior que da Pani-HNO₃. Os contraíons têm papel importante no desempenho das características de solubilidade e reconhecimento de espécies químicas de interesse dos polímeros. Grupos grandes geram um maior impedimento estérico conferindo maior solubilidade ao polímero em solventes orgânicos (PATERNO; MATTOSO, 1998). Pode-se relacionar a diferença de tamanho e

eletronegatividade entre os contraíons Cl^- e NO_3^- como determinante de uma maior hidrofiliçidade para a Pani- HNO_3 .

Figura 5.9: Gota de água em Pani-HCl (a) e (b) Pani- HNO_3 .



5.3 AVALIAÇÃO DA RESPOSTA DOS SENSORES À UMIDADE RELATIVA (UR%)

A utilização de polímeros orgânicos em sensores de umidade ocorre majoritariamente na forma filmes finos e porosos. Os princípios básicos de detecção se assemelham aos dos sensores de cerâmica baseados em óxidos metálicos. A funcionalidade dos sensores se baseia na absorção física e química da água pelos filmes e sua condensação nos poros, que promove uma mudança em algumas propriedades físicas e elétricas do transdutor (FARAHANI, WAGIRAN, HAMIDON, 2014).

A interação da Pani com a umidade do ambiente usualmente apresenta como resposta um aumento em sua condutividade. O fenômeno é reversível e sob vácuo a diminuição na condutividade pode ser de uma ordem de grandeza. Acredita-se que a cristalinidade da cadeia polimérica da Pani aumente em presença de umidade e acarrete o aumento de condutividade (VILKMAN, 2010).

Os sensores foram submetidos a diferentes condições gasosas e tiveram o comportamento investigando pelas medidas de resistência elétrica. Na exposição a ciclos em ar de laboratório e N_2 seco, os sensores apresentaram sensibilidades iguais a $\Delta S\% = 1,70 \pm 0,99$ e $\Delta S\% = 1,22 \pm 0,75$, respectivamente para o sensor de Pani-HCl e Pani-HCl. A sensibilidade indica a capacidade de variação da resistência a cada mudança no ciclo de umidade. Os dois sensores, portanto, são pouco sensíveis. O comportamento dos sensores de Pani-HCl e Pani-

HNO_3 aos ciclos de umidade pode ser observado nas Figuras 5.10 e 5.11.

Figura 5.10: Resposta do sensor Pani-HCl a umidade presente no ar de laboratório e ao N_2 .

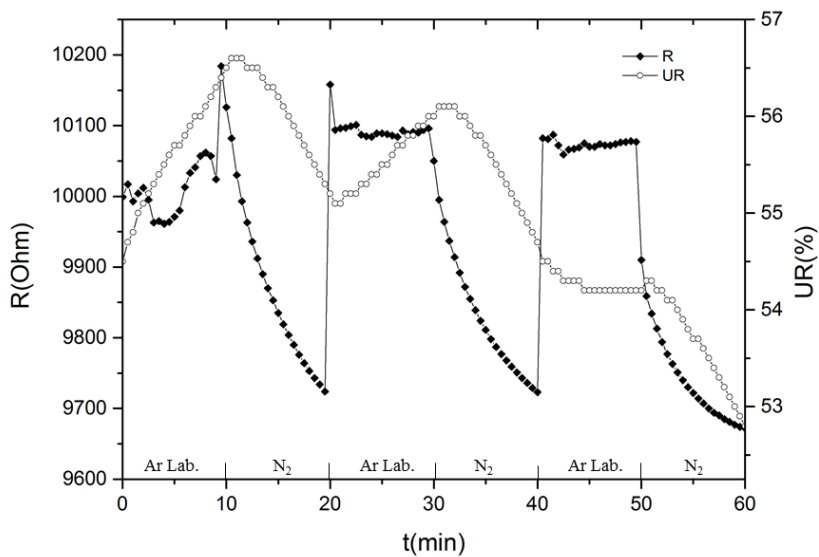
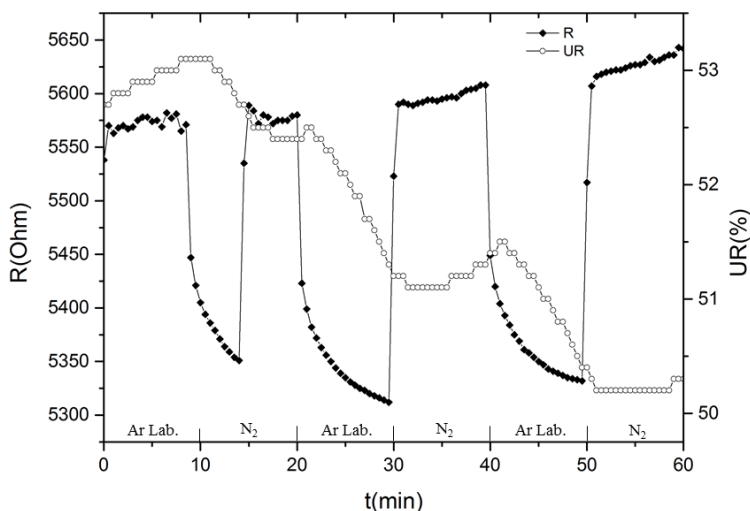


Figura 5.11: Resposta do sensor Pani-HNO₃ a umidade presente no ar de laboratório e ao N₂.



Embora os valores de sensibilidade obtidos sejam baixos, os sensores apresentaram tempo de resposta pequeno e boa reversibilidade. A variação dos valores de umidade registrados para os dois casos é semelhante e estando entre 3% e 3,5%. Com o aumento da umidade pela exposição dos sensores ao ar de laboratório, aumentam também os valores de resistência (TIMOFEEVA et al., 1991). Steffens et al. (2009) obtiveram $\Delta S\% = 11,0 \pm 0,61$ para o sensor de Pani polimerizada *in-situ* e dopada com HCl em papel vegetal. Nesse caso a diferença na sensibilidade pode ser atribuída a natureza higroscópica do papel vegetal. No entanto, com o sensor de 16 dedos elaborado em PET também por polimerização *in-situ*, Venâncio et al. (2008) obtiveram $\Delta S\% = 5,05 \pm 0,79\%$, o que indica a dependência da geometria e do substrato utilizados.

As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam os ciclos realizados completamente na câmara de umidade elaborada e onde há um maior controle nas condições de umidade por serem utilizados fluxos gasosos de N₂ seco e úmido. Os valores de umidade variaram um pouco menos, entre 1,7% e 3,3%, e apresentaram comportamento mais reprodutível do que nos ciclos com ar de laboratório (Figuras 5.10 e 5.11), especialmente para a Pani-HNO₃ (Figura 5.13).

Figura 5.12: Ciclos de umidade para o sensor Pani-HCl.

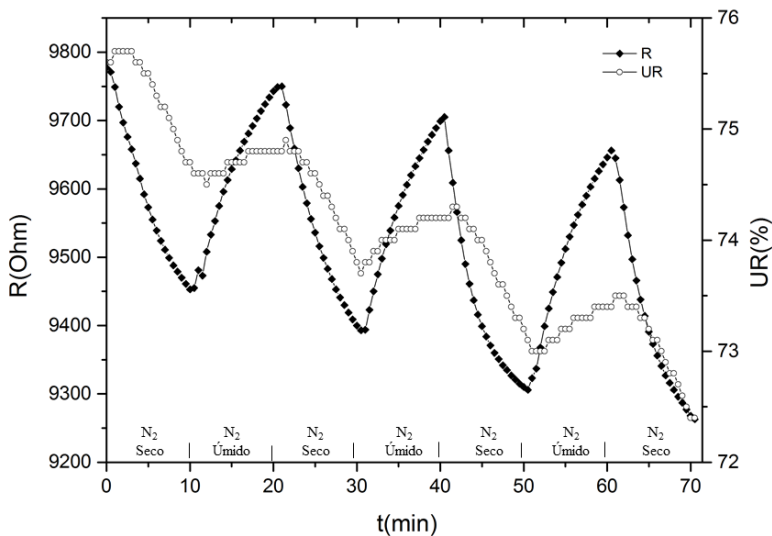
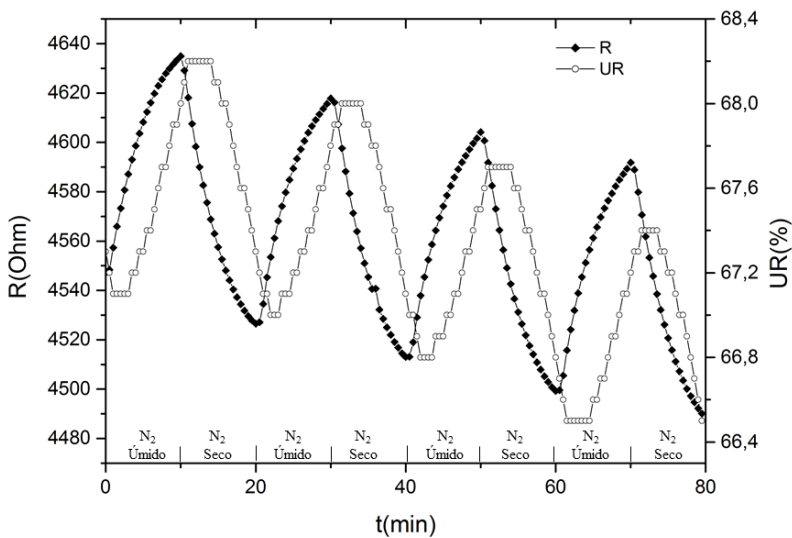


Figura 5.13: Ciclos de umidade do sensor Pani-HNO₃.



Os valores de sensibilidade apresentaram um aumento significativo de aproximadamente 50% para os dois sensores, os valores

obtidos foram $\Delta S\% = 3,53 \pm 0,30$ para a Pani-HCl e $\Delta S\% = 2,12 \pm 0,15$ para a Pani-HNO₃. É notável a resposta que ambos os sensores fornecem ao ciclo de umidade realizado, as variações nos valores de resistência são aferidas em segundos, não ultrapassando 5 s. Além disso, os sensores apresentaram excelente reversibilidade.

Na interação da água com a Pani na forma de sal esmeraldina por ligação de hidrogênio, ocorre a formação na cadeia polimérica do grupamento $-NH^+$ que é dominante no mecanismo de condução da Pani em presença de água. A condução da Pani é eletrônica e iônica. Desta forma, a presença de contraíons móveis na cadeia polimérica, como o Cl⁻, favorecem a condução iônica. Portanto, a maior sensibilidade do sensor Pani-HCl pode ser atribuída à mobilidade do Cl⁻ (ANGELOPOULOS, MACDIARMID, EPSTEIN, 1987; CHEN, LU, 2005).

Com o intuito de verificar o comportamento dos sensores uma vez que estivessem associados a produtos têxteis, condições de lavagem foram simuladas. A geração do fluxo úmido de N₂ ocorreu com o borbulhamento do fluxo gasoso em solução contendo o surfactante SDS nas concentrações de 2, 5 e 10%. Os resultados representados nas Figuras 5.14 e 5.15 demonstram a interferência do sistema empregado.

Figura 5.14: Ciclos de umidade na presença de SDS para o sensor Pani-HCl.

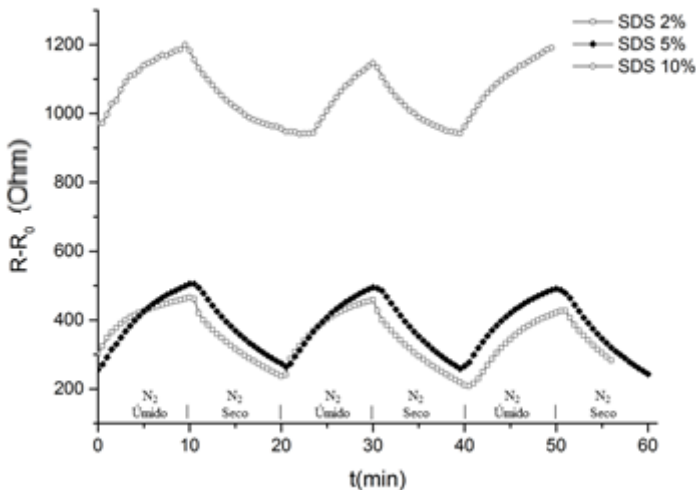
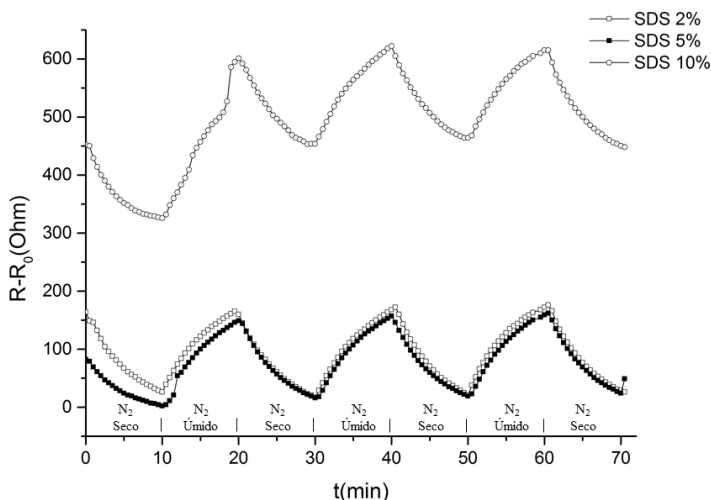


Figura 5.15: Ciclos de umidade na presença de SDS para o sensor Pani-HNO₃.



O mesmo sensor foi utilizado nos ensaios com diferentes concentrações de SDS, portanto a resistência dos sensores (R) foi subtraída da resistência inicial (R_0) para possibilitar uma melhor comparação entre os resultados obtidos. É preciso observar que as medidas para ambos os sensores com a presença de SDS em 10% não puderam ser realizadas no mesmo dia, o que impossibilita uma maior comparação entre as variações de UR (%) com as obtidas com SDS em 2% e 5%. Esse fato pode justificar a separação dessas curvas das demais para os dois sensores, uma vez que as condições de UR (%) iniciais não foram previamente estipuladas e são dependentes das condições climáticas do dia da realização dos ensaios e também das condições da câmara de umidade após uma sequência de ensaios. Além disso, a resistência dos sensores também pode sofrer variações quando aferida em momentos distintos, essas alterações podem ser atribuídas à mudança de umidade, bem como ao processo de desdopagem da Pani.

As curvas (Figuras 5.14 e 5.15) obtidas em presença das diferentes concentrações de SDS no fluxo úmido de N₂ são consideravelmente melhores do que as apresentadas nas Figuras 5.12 e 5.13. É possível observar que tanto para o sensor de Pani-HCl quanto para o de Pani-HNO₃ a reversibilidade é excelente. Os resultados obtidos são bastante reprodutíveis e com resposta rápida às variações

dos ciclos realizados. Na Tabela 5.1 estão as sensibilidades para cada sensor em presença de SDS.

Tabela 5.1: Sensibilidades dos sensores em fluxo úmido de N_2 e SDS.

	ΔS (%)		
	SDS 2%	SDS 5%	SDS 10%
Pani-HCl	$3,14 \pm 0,70$	$3,01 \pm 0,13$	$2,44 \pm 0,33$
Pani-HNO₃	$2,72 \pm 0,13$	$2,38 \pm 0,35$	$2,96 \pm 0,59$

O comportamento das sensibilidades dos sensores foi inverso quando comparado às sensibilidades encontradas nos ciclos com N_2 seco e úmido. Enquanto que o sensor de Pani-HNO₃ tem sua sensibilidade aumentada ($2,12\% \pm 0,15$, N_2 úmido), para o sensor de Pani-HCl os valores diminuem ($3,53 \pm 0,30$ N_2 úmido). Além da influência exercida na sensibilidade dos sensores, os ciclos realizados modificaram o comportamento das variações de umidade em comparação aos outros ciclos descritos anteriormente, apresentando menores oscilações e melhor reversibilidade. Na Figura 5.16 estão relacionadas as curvas de umidade do sensor de Pani-HCl e na Figura 5.17 as do sensor de Pani-HNO₃.

Figura 5.16: Variações de umidade durante os ciclos de umidade com presença de SDS com o sensor de Pani-HCl.

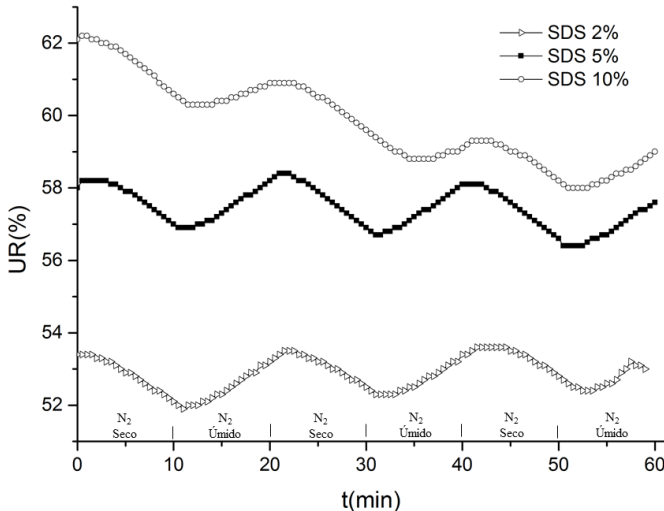
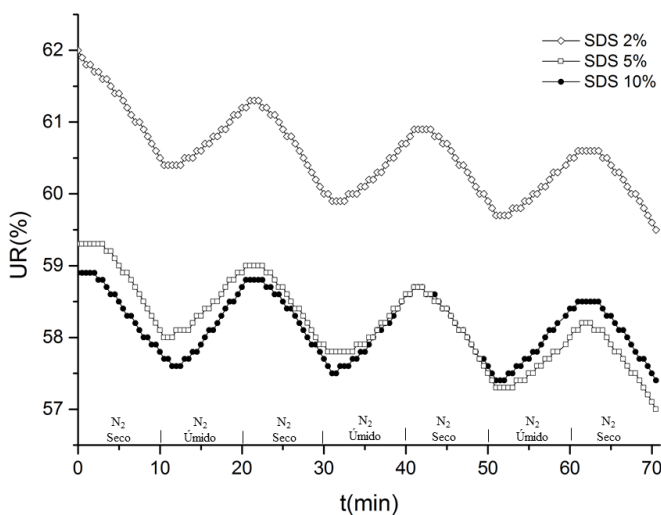


Figura 5.17: Variações de umidade durante os ciclos de umidade com presença de SDS com o sensor de Pani-HNO₃.



As causas para a influência do SDS nos ciclos de umidade realizados pode estar associada ao arraste do agente tensoativo pelo borbulhamento do N₂ formando um aerodispersol (névoa) e conduzindo traços destes na superfície da polianilina e, conseqüentemente, afetando a sensibilidade. Os valores de UR (%), conforme citado anteriormente, não foram predefinidos e dependem de vários fatores. Dessa forma, a comparação possível a ser feita é em relação à reversibilidade das curvas obtidas, que aparentemente melhora na presença de SDS, sendo que a concentração do tensoativo não exerce influência relevante. É importante lembrar também, que o agente tensoativo foi utilizado somente na solução do borbulhador, não tendo contato com o sensor, exceto se for arrastado por aerodispersois. No entanto, sabe-se que os surfactantes podem ser empregados na síntese de polímeros em emulsões. Por serem solúveis em água possuem mobilidade no filme e podem aglomerar ou migrar, tanto para a interface do filme-ar quanto para a interface filme- substrato. A tendência mais pronunciada é a migração para a interface filme-ar, com sua parte hidrofóbica voltada para o ar. Na superfície do filme o surfactante estabelece canais hidrofílicos que favorecem, portanto, o transporte de água (BUCKMANN, NABUURS, OVERBEEK, 2001 e 2002 apud OLIVEIRA, MEI, 2009). É válido acreditar que a presença do SDS,

independentemente da sua concentração, melhore as condições de umidade da câmara de umidade influenciando a resposta dos sensores.

Bons sensores de umidade devem apresentar entre outras, boas características de sensibilidade, sensibilidade, tempo de resposta, reprodutibilidade e histerese (CHEN, LU, 2005). Os sensores elaborados apresentam algumas dessas propriedades em qualidade desejável. No entanto, aprimoramentos devem e podem ser realizados. Maiores investigações devem ser conduzidas para o desenvolvimento de sensores flexíveis com potencial utilização na indústria têxtil, alavancando a promissora área dos chamados dispositivos inteligentes.

Capítulo 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

As escolhas do substrato e do tipo de geometria na elaboração dos eletrodos interdigitados de grafite apresentaram influência na obtenção dos sensores.

Há uma limitação das transparências de poliéster próprias para a impressão a laser que podem ser utilizadas como substrato.

Com a utilização de transparências de poliéster adequadas, o processo de elaboração do eletrodo de onze dedos foi simples e satisfatório.

Os filmes dopados com HCl apresentam maior rugosidade.

Pelas análises de MEV, a morfologia dos filmes de Pani foi identificada como globular.

Na espectroscopia no UV-VIS e de infravermelho FT-IR ficou caracterizada a obtenção da Pani na forma de sal esmeraldina para ambos os sensores.

O filme de Pani-HNO₃ apresentou maior molhabilidade, mas não foi o mais sensível aos ciclos de umidade.

Os sensores dopados com HNO₃ apresentaram menores valores de resistência do que os dopados com HCl.

A câmara de umidade elaborada apresentou limitações na obtenção de grandes variações de umidade relativa.

A deposição dos filmes por polimerização *in-situ* é simples, porém, limita as características dos sensores obtidos.

A resposta dos sensores à umidade é melhor em condições controladas.

Os sensores apresentaram rápida resposta e relativa reversibilidade para os diferentes ciclos realizadas, no entanto os valores de sensibilidade foram baixos.

A presença do SDS diminuiu a sensibilidade do sensor dopado com HCl e aumenta a do sensor dopado com HNO₃.

O SDS influencia a reversibilidade e a reprodutibilidade dos sensores, bem como as variações de umidade.

A realização do presente trabalho foi bastante desafiadora. Os objetivos traçados, bem como os resultados obtidos foram limitados pela dificuldade no encontro de um substrato que apresentasse boa resposta aos procedimentos propostos e viabilizasse a obtenção dos sensores de umidade. Outro limitante importante no desenvolvimento do trabalho foi

a câmara confeccionada para a realização dos ensaios de umidade que não apresentou grande capacidade para uma faixa maior de umidade.

No entanto, a área apresenta grande potencialidades e o presente trabalho indicou, mesmo com resultados discretos, que é importante dar seqüências às pesquisas ligadas ao tema.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para aprimorar os resultados obtidos são sugeridos alguns pontos para estudo:

- Avaliar a histerese, a durabilidade dos sensores, e a degradação do filme de Pani por ação do tempo e/ou contaminantes.
- Promover a dopagem da Pani com ácidos funcionalizados.
- Utilizar técnicas de deposição que possibilitem a geração mais controlada dos filmes, bem como com uma maior área superficial, como a síntese interfacial.
- Modificação da geometria do eletrodo interdigitado de poliéster.
- Utilizar outros substratos que apresentem flexibilidade.
- Otimizar ou melhorar as condições de avaliação das alterações de umidade na câmara de umidade.
- Avaliar a influência de diferentes composições gasosas na detecção da umidade.

Capítulo 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIX, A. et al. Water absorption study in polyaniline. **Synthetic Metals**. [s.i.], p. 457-462. mar. 1989.

ANGELOPOULOS, Marie et al. Polyaniline: Processability from aqueous solutions and effect of water vapor on conductivity. **Synthetic Metals**. [s.i.], p. 21-30. out. 1987.

AYAD, M. M. et al. Phosphoric acid and pH sensors based on polyaniline films. **Current Applied Physics**. [s.i.], p. 235-240. jan. 2010.

BAI, Hua; SHI, Gaoquan. Gas sensors based on conducting polymers. **Sensors**. [s.i.], p. 267-307. mar. 2007.

BHADRA, Sambhu et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress In Polymer Science**. [s.i.], p. 783-810. ago. 2009.

BOAVENTURA, Raquel Ferreira da Silva. **Estudo da Síntese de Polianilina e sua Industrialização**. 2009. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2009.

BRUICE, Paula Yurkanis. **Química Orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S.. Wettability of porous surfaces. **Transactions Of The Faraday Society**. [s.i.], p. 546-551. 19 jun. 1944.

CHANI, M. Tariq Saeed et al. Polyaniline based impedance humidity sensors. **Solid State Sciences**. [s.i.], p. 78-82. abr. 2013.

CHEN, Zhin; LU, Chi. Humidity sensors: A review of materials and mechanisms. **Sensors Letters**. [s.i.], p. 274-295. jul. 2005.

DUBORIZ, Ievgen; PUD, Alexander. Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material. **Sensors And Actuators B: Chemical**. [s.i.], p. 398-407. jan. 2014.

FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**. [s.i.], p. 13-18. maio 2000.

FARAHANI, Hamid; WAGIRAN, Rahman; HAMIDON, Mohd Nizar. Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review. **Sensors**. [s.i.], p. 7881-7939. 30 abr. 2014.

GENIÈS, E.m. et al. Polyaniline: A historical survey. **Synthetic Metals**. [s.i.], p. 139-182. jun. 1990.

GOPEL, W.; HESSE, J.; ZEMEL, J.n.. A comprehensive survey. **Sensors: John Wiley Reference**. [s.i.], p. 1-2. 1997.

GREGORY, R.v.; KIMBRELL, W. C.; KUHN, H. H.. Conductive textiles. **Synthetic Metals**. [s.i.], p. 823-835. 30 jan. 1989.

HAGE JUNIOR, Elias. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros**, São Carlos, v. 8, n. 2, p.6-9, jun. 1998.

HELENO, Cássia Massucato Nishijima. **Preparação e caracterização de sensores de amônia baseados em filmes ultrafinos de polianilina e polianilina-ftalocianinas**. 2007. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

HOHNHOLZ, Dirk; MACDIARMID, Alan G.. Line patterning of conducting polymers: new horizons for inexpensive, disposable electronic devices. **Synthetic Metals**. [s.i.], p. 1327-1328. mar. 2001.

HUANG, Wu-song; HUMPHREY, Brian D.; MACDIARMID, Alan G.. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. **Journal Of The Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**. [s.i.], p. 2385-2400. 1986.

INGLEBY, P.; GARDNER, J. W.; BARTLETT, P. N.. Effect of micro-electrode geometry on response of thin-film poly(pyrrole) and poly(aniline). **Sensors And Actuators B: Chemical**. [s.i.], p. 17-27. jan. 1999.

IZUMI, Celly Mieko Shinohara. **Caracterização espectroscópica de polianilina em diferentes ambientes químicos**. 2006. 144 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

JIN, Zhe; SU, Yongxuan; DUAN, Yixiang. Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor. **Sensors And Actuators B: Chemical**. [s.i.], p. 75-79. 5 jan. 2001.

KULKARNI, Milind V. et al. Ink-jet printed conducting polyaniline based flexible humidity sensor. **Sensors And Actuators B: Chemical**. [s.i.], p. 140-143. mar. 2013.

LEITE, Fábio de Lima. **Estudos de Filmes de Polímeros Condutores por Microscopia de Força Atômica: processos de adsorção e propriedades eletrônicas**. 2006. 247 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

LEMONS, Hugo Gajardoni de. **Desenvolvimento de Nanocompósitos a Base de Polímeros Eletrônicos Orgânicos**. 2012. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Nanociências e Materiais Avançados, Universidade Federal do ABC, Santo André, 2012.

LETHEBY, H.. XXIX.: On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. **Journal Of The Chemical Society**. [s.i.], p. 161-163. 1862.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C.. Artigo de revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**. São Paulo, p. 174-183. jun. 2008.

MACDIARMID, A.g.; EPSTEIN, A.j.. Science and Technology of Conducting Polymers. **Proceedings Of The First International Conference On Frontiers Of Polymer Research**. New Delphi, p. 259-270. jan. 1991.

MACDIARMID, Alan G.. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. **Synthetic Metals**. [s.i.], p. 11-22. nov. 2002.

MACDIARMID, Alan G.; EPSTEIN, Arthur J.. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. **Faraday Discussions Of The Chemical Society**. [s.i.], p. 317-332. 1989.

MAIA, Daltamir Justino et al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, p.204-215, abr. 2000.

MAIA, Daltamir Justino. **Intercalação de polianilina em composto lamelar e suas propriedades eletro-e fotoeletroquímicas**. 1998. 123 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

MAKISHI, Lilian Machado Moya. **Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados (Pt-PAni) e (Pt-PAni-Pd) quando expostos ao hidrogênio**. 2010. 164 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

MALINAUSKAS, A.. Chemical deposition of conducting polymers. **Polymer**. [s.i.], p. 3957-3972. abr. 2001.

MALISKA, Ana Maria. **Apostila de microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens, 2006. 97 p.

MATTOSO, Luiz Henrique. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, São Carlos, v. 19, n. 4, p.388-399, 1996.

MATVEEVA, E.s.; CALLEJA, R. Diaz; PARKHUTIK, V.p.. Thermogravimetric and calorimetric studies of water polyaniline absorbed in. **Synthetic Metals**. [s.i.], p. 105-110. maio 1995.

MÜLLER, Daliana. **Incorporação de polímeros intrinsecamente condutores em nanofibras de celulose bacteriana**. 2012. 143 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e

Engenharia de Materiais, Departamento de Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

OHIRA, Manabu et al. Raman and infrared spectra of polyaniline. **Synthetic Metals**. [s.i.], p. 347-352. fev. 1977.

OLIVEIRA, Jorge M. de; MEI, Lucia H. I.. Surfactantes reativos não-iônicos em polimerização em emulsão de látices de acetato de vinila - vinil neodecanoato: influência nas propriedades de barreira à água. **Polímeros**. São Carlos, p. 22-30. set. 2009.

PATERNIO, Leonardo Giordano; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli. **Novos materiais poliméricos para sensores de gases**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicada Técnico, 29, 1998. 5 p.

QI, Ji et al. Fabrication of textile based conductometric polyaniline gas sensor. **Sensors And Actuators B: Chemical**. [s.i.], p. 732-740. out. 2014.

RAHAMAN, M. N.. **Ceramic Processing and Sintering**. Nova York: Marcel Dekker, 1995. 770 p.

RATES, Sirléia Cleonice Borges. **Síntese e caracterização do copolímero poli(anilina-co-melamina)**. 2006. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

RITTERSMA, Z. M.. Recent achievements in miniaturised humidity sensors: a review of transduction techniques. **Sensors And Actuators A: Physical**. [s.i.], p. 196-210. 28 fev. 2002.

SANTOS, Samantha Fonseca dos. **Análise de filmes poliméricos densos de AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS, Ângulo de Contato e AFM**. 2005. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SAPURINA, I. et al. In-situ polymerized polyaniline films: 5. Brush-like chain ordering. **Synthetic Metals**. [s.i.], p. 29-37. 17 jun. 2002.

SCROSATI, B.. **Applications of Electroactive Polymers**. London: Chapman & Hall, 1993. 32 p.

SHIRAKAWA, H. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**. [s.i.], p. 1098-1101. 24 out. 1977.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Ltc-livros Técnicos e Científicos, 2000.

SOUZA JUNIOR, Fernando G. de et al. Modificação da fibra de coco com polianilina e o seu uso como sensor de pressão. **Polímeros**. São Carlos, p. 39-46. 25 fev. 2011.

STEFFENS, Clarice et al. Development of gas sensors coatings by polyaniline using pressurized fluid. **Sensors And Actuators B: Chemical**. [s.i.], p. 627-633. set. 2012.

STEFFENS, Clarice et al. Low-cost sensors developed on paper by line patterning with graphite and polyaniline coating with supercritical CO₂. **Synthetic Metals**. [s.i.], p. 2329-2332. nov. 2009.

STEFFENS, Clarice. **Desenvolvimento e caracterização de sensores de gases em nariz eletrônico para avaliação de compostos orgânicos voláteis com potencial aplicação no amadurecimento de frutas**. 2009. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Ciências Agrárias, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2009.

STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G.. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer. **Pure And Applied Chemistry**. [s.i.], p. 857-867. 2002.

SUN, Aihua; WANG, Yongue; LI, Yong. Stability and water-resistance of humidity sensors using crosslinked and quaternized polyelectrolytes films. **Sensors And Actuators B: Chemical**. [s.i.], p. 680-684. 19 mar. 2010.

TIMOFEEVA, O.n. et al. Conducting polymer interaction with gaseous substances I. Water. **Synthetic Metals**. [s.i.], p. 111-116. 1 mar. 1991.

VENÂNCIO, Everaldo Carlos et al. Line patterning of graphite and the fabrication of cheap, inexpensive, “throw-away” sensors. **Sensors And Actuators B: Chemical**. [s.i.], p. 723-729. 28 mar. 2008.

VILKMAN, Marja. **Structural investigations and processing of electronically and protonically conducting polymers**. 2010. 62 f. Tese (Doutorado) - Curso de Technology, Vtt Publications 744, Faculty Of Information And Natural Sciences, The Aalto University School Of Science And Technology, Espoo, 2010.

WEREMCZUKA, Jerzy; TARAPATA, Grzegorz; JACHOWICZ, Ryszard. Humidity sensor printed on textile with use of ink-jet technology. **Procedia Engineering**. Kraków, p. 1366-1369. set. 2012.

XIA, Younan et al. Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method. **Chemistry Of Materials**. [s.i.], p. 443-445. 1 mar. 1995.

ZHANG, Zhiming; WEI, Zhixiang; WAN, Meixiang. Nanostructures of Polyaniline Doped with Inorganic Acids. **Macromolecules**. [s.i.], p. 5937-5942. 17 jun. 2002.

ZHU, Dan et al. The frequency-dependence conduction of polyaniline based on their para-crystalline structures. **Synthetic Metals**. [s.i.], p. 1820-1827. set. 2011.