



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

**EFEITO DE DIFERENTES DOPANTES DA POLIANILINA NAS
CARACTERÍSTICAS SENSORAS AO GÁS AMÔNIA**

FELIPE ZANETTE DA SILVEIRA

FLORIANÓPOLIS

2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA-CPGENQ**

Felipe Zanette da Silveira

**EFEITO DE DIFERENTES DOPANTES DA POLIANILINA NAS
CARACTERÍSTICAS SENSORAS AO GÁS AMÔNIA**

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

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori.

Florianópolis

2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

S587e Silveira, Felipe Zanette da
Efeito de diferentes dopantes da polianilina nas
características sensoras ao gás amônia [dissertação] / Felipe
Zanette da Silveira ; orientador, Humberto Gracher Riella.
- Florianópolis, SC, 2011.
99 p.: il., grafs., tabs.

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

Inclui referências

1. Engenharia química. 2. Polianilina. 3. Ácido
fluorídrico. 4. Acido clorídrico. 5. Acido sulfúrico. 6.
Condutividade elétrica. 7. Amônia. 8. Gases - Análise. I.
Riella, Humberto Gracher. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
III. Título.

CDU 66.0

Em memória do meu avo Delmiro Zanette
pela força, conhecimentos e ensinamentos
a mim concedidos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não teria sido o mesmo sem o apoio de algumas pessoas.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Humberto Gracher Riella e ao Coorientador Márcio Antônio Fiori pela oportunidade, apoio e confiança depositado em mim, sem os quais este trabalho não teria sido realizado.

Ao apoio da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, que me oportunizou ingressar em um curso de excelência, e a Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC pela estrutura e laboratórios disponibilizados para a produção deste trabalho.

A minha família pela força, apoio e compreensão. Em especial a minha mãe, Leila Zanette, que muito me apoiou, e por muitas vezes acobertou e relevou as diversas situações e contra tempos enfrentados neste período.

Aos amigos e colegas Jair Fiori Junior, Guilherme Colle, Ramon Salvan e Elton pela companhia e camaradagem cultivadas durante nossas viagens semanais a Florianópolis.

Agradeço pela ajuda e companheirismo dos colegas de laboratório cujos nomes não ousarei citar para não cometer injustiças.

As acadêmicas e futuras engenheiras Glauceca Duarte e Camila Tachinski, pois sem elas não teria sido possível a realização deste trabalho.

A Beatriz D’Agostin Donadel pela força, compreensão e confiança depositada em mim durante este difícil período.

"É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida passar; é melhor tentar, ainda que em vão, que sentar-se fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me esconder. Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver (...)"

(Martin Luther King)

RESUMO

A busca por melhoramentos e aplicações para os polímeros condutores vem sendo um grande foco de pesquisa na atualidade. Devido às propriedades especiais e à fácil síntese, a polianilina se mostra uma grande promessa tecnológica. Neste panorama o presente trabalho enfoca síntese, caracterização e utilização da polianilina dopada com três diferentes ácidos: ácido fluorídrico, clorídrico e sulfúrico, como elemento sensor ao gás de amônia. Para isso os três diferentes materiais foram sintetizados e submetidos a caracterizações elétricas, análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X (DRX), microscopia elétrica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X (EDS), além de ciclos de resposta ao gás de amônia. Os resultados demonstraram que todos os ácidos utilizados deram origem a polímeros condutores, sendo que a maior condutividade foi obtida com o emprego do ácido H_2SO_4 no processo de dope da polianilina. As amostras avaliadas apresentaram-se sensitivas ao gás de amônia, sendo que tal sensibilidade se mostrou dependente do ácido utilizado. A morfologia e cristalinidade também se mostraram dependentes do tipo de ácido utilizado no processo de dope do material, sendo que a cristalinidade é maior para o polímero cujo contraíon empregado apresenta menor tamanho molecular, e maior eletronegatividade.

Palavras-chave: Polianilina, Ácido fluorídrico, Ácido clorídrico, ácido sulfúrico, Condutividade, Sensor ao gás de amônia.

ABSTRACT

The search for improvements and applications for conducting polymers has been a big focus of research today. Due to the special properties and easy synthesis, the polyaniline is a great promise to conductive polymer technology. This work focuses on synthesis, characterization and use of polyaniline doped with three different acids: hydrofluoric acid, hydrochloric and sulfuric acid as an ammonia gas sensor. For that, three different materials were synthesized and subjected to electrical characterization, analysis of FT-IR, XRD, SEM and EDS, and cycles of response to ammonia gas. The results showed that all acids used gave rise to conductive polymers, and the higher conductivity was achieved by using acid H₂SO₄ in the process of doping to PANI. All samples evaluated were sensitive to ammonia gas, and this sensitivity depends on the acid used. The morphology and crystallinity were also dependent on the type of acid used in the doping process. The crystallinity is higher for the polymer which contraón used has a lower molecular size and higher electronegativity.

Keywords: Polyaniline, Hydrofluoric acid, Hydrochloric acid, Sulfuric acid, Conductive, Ammonia gas sensor.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 -CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE UMA VARIEDADE DE MATERIAIS.....	31
FIGURA 3.2 -ESTRUTURA QUÍMICA DE UMA VARIEDADE DE PICs.	31
FIGURA 3.3 - MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DA POLIANILINA.....	33
FIGURA 3.4 - ORBITAIS MOLECULARES E OS NÍVEIS DE <i>BAND-GAP</i> PARA OS METAIS E SEMICONDUTORES.	36
FIGURA 3.5 - ESTRUTURA DE BANDAS DE UM POLÍMERO CONDUTOR: (A) POLÍMERO CONDUTOR ANTES DA DOPE; (B) BAIXO GRAU DE OXIDAÇÃO COM POLARON; (C) GRAU MODERADO DE OXIDAÇÃO COM BIPOLARONS; (D) GRAU COMPLETAMENTE OXIDADO (HIPOTÉTICO) COM COMPORTAMENTO METÁLICO.	36
FIGURA 3.6 - SISTEMA DE RESSONÂNCIA DA POLIANILINA.....	37
FIGURA 3.7 - REDE DE CONDUTIVIDADE EM UM POLÍMERO INTRINSECAMENTE CONDUTOR. (A) INDICA O TRANSPORTE INTRAMOLECULAR, (B) O TRANSPORTE INTERMOLECULAR E (C) O TRANSPORTE INTERPARTÍCULAS.	37
FIGURA 3.8 - RESISTÊNCIA ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO NO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA DA POLIANILINA.	39
FIGURA 3.9 - FÓRMULAS MOLECULARES MOSTRANDO TRÊS ESTADOS DE OXIDAÇÃO DA POLIANILINA (A) BASE LEUCOESMERALDINA (FORMA TOTALMENTE REDUZIDA); (B) BASE ESMERALDINA (FORMA PARCIALMENTE OXIDADA); (C) PERNIGRANILINA (FORMA TOTALMENTE OXIDADA).	39
FIGURA 3.10 - UNIDADE REPETITIVA DA POLIANILINA.	40
FIGURA 3.11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS DE CARGA E DESCARGA EM ELETRODOS CONSTITUÍDOS DE POLÍMEROS CONDUTORES DOPADOS TIPO <i>P</i> E TIPO <i>N</i>	41
FIGURA 3.12 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE DOPE DA POLIANILINA PELO ÁCIDO HCL.	42
FIGURA 3.13 -PROCESSO DE DOPE E DESDOPE, REDUÇÃO E OXIDAÇÃO DA POLIANILINA..	43
FIGURA 3.14 - RELAÇÃO DA CONDUTIVIDADE COM O GRAU OXIDAÇÃO E PROTONAÇÃO DA CADEIA POLIMÉRICA.	44
FIGURA 4.1 - MECANISMO DE INTERAÇÃO PANI/AMÔNIA.	48
FIGURA 4.2 - SÍNTESE DA POLIANILINA DOPADA COM PTSA (PANI-PTSA), E A PANI CODOPADA COM HCL E PTSA (PANI-HCL-PTSA).	50
FIGURA 4.3 - SENSIBILIDADE DE FILMES PRODUZIDOS COM PANI-PTSA-HCL, E PANI-PTSA PARA TRÊS CICLOS DE AMÔNIA COM CONCENTRAÇÃO DE 100PPM.	50
FIGURA 5.1 - ESQUEMA DO REATOR UTILIZADO NA SÍNTESE DA POLIANILINA.	52
FIGURA 5.2 - ASPECTO GEOMÉTRICO DAS AMOSTRAS DE PANI Prensadas.....	53
FIGURA 5.3 - A) CÂMARA DE GÁS PARA ANÁLISE EM ATMOSFERA CONTROLADA E B) PORTA AMOSTRA COM AMOSTRA DE PANI.....	54

FIGURA 5.4 - SISTEMA PARA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE A AMÔNIA EM PASTILHAS DE PANI.	54
FIGURA 5.5 - DIAGRAMA ILUSTRADO DO CONJUNTO DE CICLOS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ATIVAÇÃO T_A	56
FIGURA 5.6 - ANÁLISE DE DETERMINAÇÃO DO R_0 E OS CICLOS DE ATIVAÇÃO DO MATERIAL	57
FIGURA 5.7 - CICLO DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE A AMÔNIA	57
FIGURA 5.8 - ANÁLISE DE DETERMINAÇÃO DA RESPOSTA A AMÔNIA.	59
FIGURA 6.1 –FTIR DA PANI DOPADA COM OS TRÊS DIFERENTES ÁCIDOS ESTUDADOS.....	65
FIGURA 6.2 -ANÁLISES DE DRX PARA A PANI-HF, PANI-HCL E PANI-H ₂ SO ₄ , DOPADAS COM DIFERENTES ÁCIDOS.....	67
FIGURA 6.3 - VARIAÇÃO DA DENSIDADE DA AMOSTRA COM O AUMENTO DA MASSA Prensada.	68
FIGURA 6.4 - MICROGRAFIA COM AMPLIAÇÃO DE 2000X DA PANI-HF. (A) MICROGRAFIA (B) FORMA BINÁRIA DA MICROGRAFIA.....	69
FIGURA 6.5 - MICROGRAFIA COM AMPLIAÇÃO DE 2000X DA PANI-HCL. (A) MICROGRAFIA (B) FORMA BINÁRIA DA MICROGRAFIA.....	70
FIGURA 6.6 - MICROGRAFIA COM AMPLIAÇÃO DE 2000X DA PANI-H ₂ SO ₄ . (A) MICROGRAFIA (B) FORMA BINÁRIA DA MICROGRAFIA.....	70
FIGURA 6.7 - ANÁLISE QUÍMICA EDS PONTUAL PRÓXIMO A SUPERFÍCIE DA AMOSTRA PANI-HF.....	71
FIGURA 6.8 - ANÁLISE QUÍMICA EDS PONTUAL PRÓXIMO A SUPERFÍCIE DA AMOSTRA PANI-HCL.	71
FIGURA 6.9 - ANÁLISE QUÍMICA EDS PONTUAL PRÓXIMO A SUPERFÍCIE DA AMOSTRA PANI-H ₂ SO ₄	72
FIGURA 6.10 (A) - FTIR DA PANI-HF ANTES E APÓS A EXPOSIÇÃO À GÁS DE AMÔNIA. ..	73
FIGURA 6.11 - IMAGEM DAS AMOSTRAS DE PANI-HF (A) ANTES DA EXPOSIÇÃO AO GÁS AMÔNIA (B) APÓS A EXPOSIÇÃO AO GÁS DE AMÔNIA.	75
FIGURA 6.12 -IMAGEM DAS AMOSTRAS DE PANI-HCL (A) ANTES DA EXPOSIÇÃO AO GÁS DE AMÔNIA (B) APÓS A EXPOSIÇÃO AO GÁS DE AMÔNIA.	76
FIGURA 6.13 -IMAGEM DAS AMOSTRAS DE PANI-H ₂ SO ₄ (A) ANTES DA EXPOSIÇÃO AO GÁS DE AMÔNIA (B) APÓS A EXPOSIÇÃO AO GÁS DE AMÔNIA.....	76
FIGURA 6.14 (A) – COMPARATIVO DO FT-IR, NA REGIÃO DE 1600 A 1200 cm^{-1} , DA PANI APÓS EXPOSIÇÃO AO GÁS DE AMÔNIA.....	77
FIGURA 6.15 - COMPARATIVO ENTRE AS CURVAS I VS V OBTIDAS NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DE PANI ANTES DA EXPOSIÇÃO AO GÁS DE AMÔNIA.	80
FIGURA 6.16 - COMPARATIVO ENTRE AS CURVAS I VS V OBTIDAS NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DE PANI APÓS EXPOSIÇÃO AO GÁS DE AMÔNIA.	81
FIGURA 7.1 - COMPARATIVO DA RESPOSTA À AMÔNIA DOS TRÊS DIFERENTES MATERIAIS TESTADOS.....	84

FIGURA 7.2 - ESQUEMA ILUSTRADO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO E RETIRADA DO GÁS DE AMÔNIA NA SUPERFÍCIE DA PANI-HF, (A) SUPERFÍCIE DA AMOSTRA, (B) ATAQUE DE AMÔNIA À SUPERFÍCIE DO MATERIAL, (C) FLUXO DE AR E O PROCESSO DE RETIRADA DO GÁS DE AMÔNIA, (C) SUPERFÍCIE DO MATERIAL APÓS EXPOSIÇÃO AO GÁS DE AMÔNIA.....	85
FIGURA 7.3 - ESQUEMA ILUSTRADO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO E RETIRADA DO GÁS DE AMÔNIA NA SUPERFÍCIE DA PANI-HCL, (A) SUPERFÍCIE DA AMOSTRA, (B) ATAQUE DE AMÔNIA À SUPERFÍCIE DO MATERIAL, (C) FLUXO DE AR E O PROCESSO DE RETIRADA DO GÁS DE AMÔNIA, (C) SUPERFÍCIE DO MATERIAL APÓS EXPOSIÇÃO AO GÁS DE AMÔNIA.....	86
FIGURA 7.4 - ESQUEMA ILUSTRADO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO E RETIRADA DO GÁS DE AMÔNIA NA SUPERFÍCIE DA PANI-H ₂ SO ₄ , (A) SUPERFÍCIE DA AMOSTRA, (B) ATAQUE DE AMÔNIA À SUPERFÍCIE DO MATERIAL, (C) FLUXO DE AR E O PROCESSO DE RETIRADA DO GÁS DE AMÔNIA, (C) SUPERFÍCIE DO MATERIAL APÓS EXPOSIÇÃO AO GÁS DE AMÔNIA.....	87
FIGURA 7.5 - ANÁLISE DE TA PARA DIFERENTES ESPESSURAS DE PANI-HF: (A) 1,5 MM (B) 1,8 MM E (C) 2,6 MM.....	89
FIGURA 7.6 - ANÁLISE DE TA PARA DIFERENTES ESPESSURAS DE PANI-HCL: (A) 1,7MM (B)1,9MM (C) 2,37MM.	90
FIGURA 7.7 - ANÁLISE DE TA PARA ESPESSURA DE PANI-H ₂ SO ₄ : (A) 1,8MM (B) 2,2MM (C) 2,65MM.....	91
FIGURA 7.8 - VARIAÇÃO DO TEMPO DE ATIVAÇÃO DAS DIFERENTES AMOSTRAS COM O AUMENTO DA ESPESSURA DAS PASTILHAS.	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- PIC – Polímero intrinsecamente condutor
PAni – Polianilina
FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura
DRX - Difração de Raios X
BL – Base leucoesmeraldina
BE – Base esmeraldina
BP – Base pernigranilina
SE – Sal de esmeraldina
SL – Sal de leucoesmeraldina
BV – Banda de valência
BC – Banda de condução
T_a – Tempo de ativação
R_o – Resistência elétrica inicial da amostra
EDS – Energia dispersiva de raio X
Q – Anel Quinóide
B – Anel Benzênico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	OBJETIVOS	27
	2.1 OBJETIVO GERAL	27
	2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3	POLIANILINA (PANI):	29
	3.1 SÍNTESE DA POLIANILINA:	32
	3.1.1 Síntese química:.....	32
	3.1.2 Síntese eletroquímica:	33
	3.2 MECANISMOS DE CONDUÇÃO	34
	3.3 POLIANILINA E SEUS ESTADOS DE OXIDAÇÃO:.....	38
	3.3 PROCESSO DE DOPAGEM DA POLIANILINA:	40
4	SENSORES	47
	4.1 MECANISMOS DE INTERAÇÃO POLIANILINA AMÔNIA	47
	4.2 UTILIZAÇÃO DE POLIANILINA COMO ELEMENTO SENSOR.....	48
5	MATERIAIS E MÉTODOS	51
	5.1 SÍNTESE DA PANI.....	51
	5.2 CONFORMAÇÃO MECÂNICA DA PANI.....	52
	5.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE À AMÔNIA.....	53
	5.3.1 <i>Análise do tempo de ativação</i>	55
	5.3.2 <i>Curvas de resposta à amônia</i>	56
	5.3.3 <i>Análise de ganho de massa</i>	60
	5.4 CARACTERIZAÇÃO	60
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
	6.1 CARACTERIZAÇÃO DA PANI ANTES DA EXPOSIÇÃO AO GÁS DE AMÔNIA.	63
	6.1.1 <i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)</i>	63
	6.1.2 <i>Difração de Raios-X</i>	65
	6.1.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)</i>	68
	6.2 CARACTERIZAÇÃO DA PANI APÓS EXPOSIÇÃO AO GÁS DE AMÔNIA	72
	6.3 ANÁLISE DE GANHO DE MASSA	78

6.4	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA: I <i>VERSUS</i> V	79
7	CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA COMO ELEMENTO SENSOR DE GÁS AMÔNIA	83
8	CONCLUSÃO:	93
9	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

Em sua criação os materiais poliméricos orgânicos foram utilizados como solução aos isolamentos elétricos nas redes elétricas. Devido ao seu baixo custo e ótima propriedade isolante, historicamente, estes produtos foram substituindo os isolantes elétricos a base de papel, graxas e óleos. (PAOLI; MENESCAL, 1986).

A descoberta em 1960 da condutividade elétrica intrínseca de polímeros (PIC) possibilitou a abertura de uma nova área de pesquisa na ciência dos materiais. Segundo Aulas e Protard (1990 *apud* Zoppi e De Paolli, 1993), na mesma década verificou-se que as propriedades elétricas destes materiais obedeciam a Lei de Ohm, e ainda, a resistência elétrica tornava-se menor quando cargas condutoras, como fibras metálicas e negro de fumo, eram incorporadas à matriz polimérica. Tais descobertas despertaram grande interesse científico devido às inúmeras possibilidades de aplicações dos PICs, entre as quais se podem salientar os sistemas de blindagem para radiação eletromagnética e proteção antiestática de circuitos eletrônicos.

Com o advento da eletrônica, juntamente com a melhor compreensão dos polímeros condutores, novas tecnologias e aplicações foram desenvolvidas, possibilitando hoje a aplicação dos PICs em uma vasta gama de produtos. As áreas de aplicação dos polímeros condutores são diversas, porém pode-se destacar a aplicação na eletrônica, com suas propriedades termoelétricas, de eletroluminescência, e eletromagnéticas, além de ampla aplicação em membranas e em sensores (BHADRA *et al*, 2009).

Descoberta no século XIX, porém muito estudada na atualidade, a Polianilina (PANI) é um polímero intrinsecamente condutor que alia a processabilidade e propriedades mecânicas dos polímeros convencionais, com o comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante aos metais e semicondutores inorgânicos. Devido à coexistência de características mistas entre polímero e metal, a PANI passou a ser chamada de “metal sintético”. Outras características como baixo custo do monômero, facilidade de síntese, e boa estabilidade química, fazem com que a PANI se torne uma promissora fonte tecnológica para as mais diferentes áreas (BHADRA *et al*, 2009). Entre as aplicações hoje estudadas para a PANI, destaca-se a utilização da mesma como sensor de elementos químicos (KAN *et al*, 2006).

Para utilização como elemento sensor o material deve sofrer alguma alteração em suas propriedades quando exposto a variável a ser medida. A PANI, por sua vez, tem sua condutividade elétrica e coloração afetada por uma série de fatores, entre os quais pode-se destacar temperatura, umidade e a presença de determinados elementos químicos. A reversibilidade do mecanismo sensor, reprodutibilidade do sinal de saída quando exposto a ciclos, e a ótima sensibilidade a diversos íons, tornam a PANI um dos mais estudados polímeros condutores da atualidade.

Por sua vez, o presente trabalho enfoca estudos a respeito da obtenção de polianilina dopada com diferentes ácidos: ácido sulfúrico, clorídrico e fluorídrico, com vista na potencialidade da aplicação destes materiais como sensores de gás amônia. Diferente dos demais estudos realizados na área, o processo sensor estudado não diz respeito a filmes finos de PANI, mas sim de pastilhas de polianilina obtida via síntese química e conformada mecanicamente a frio.

Os diferentes tipos de materiais sintetizados foram caracterizados por meio das técnicas de FT-IR, MEV e DRX. Suas propriedades elétricas foram avaliadas e comparadas por meio de curvas I vs V (corrente elétrica *versus* diferença de potencial elétrico). Estudos a respeito da propriedade sensorial, reversibilidade e sensibilidade ao gás de amônia foram realizados com a utilização de ensaios de curvas de sensor em ciclos.

A amônia é vastamente utilizada como gás de refrigeração, estando está presente em uma vasta gama de indústrias, entre elas podemos destacar as cervejarias, e as indústrias alimentícias, que necessitam de baixas temperaturas para estocar ou produzir seus produtos. Sensores de detecção de gás amônia são necessários devido ao baixo valor de tolerância (20 ppm) e os frequentes acidentes. Tais fatos reforçam a importância do aperfeiçoamento de tal sensor.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar e caracterizar o comportamento sensor ao gás de amônia da polianilina dopada com três diferentes ácidos: HF, HCl e H₂SO₄.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e dopar a PANI com os ácidos fluorídrico, clorídrico, e sulfúrico.
- Obter polianilina em sua fase condutora com a utilização dos ácidos fluorídrico, clorídrico e sulfúrico como dopantes.
- Analisar a influência do emprego – no processo de dope – dos ácidos fluorídrico, clorídrico e sulfúrico na condutividade elétrica da polianilina.
- Avaliar a ação do tipo de ácido utilizado no processo de dopagem da PANI, na morfologia superficial do polímero.
- Analisar o efeito da exposição da PANI ao gás de amônia.
- Avaliar o efeito do dopante na sensibilidade, reversibilidade, e estabilidade sensora da polianilina quando exposto ao gás de amônia.
- Mensurar o efeito do dopante no tempo de ativação do mecanismo sensor da polianilina.

3 POLIANILINA (PANI):

A Polianilina (PANI) embora bastante estudada atualmente tem sua descoberta datada em 1834, quando Runge a sintetizou buscando novas tinturas para algodão (GENIÉS, 1990 *apud* CARINHANA JUNIOR, 1999). Uma melhor compreensão da PANI surgiu em 1971, com uma série de estudos a respeito das propriedades especiais da PANI, publicados por Jozefowicz e Cols, impulsionando outros estudos a respeito deste polímero (CARINHANA JUNIOR, 1999).

A importância da PANI vem de uma série de características especiais que tem sido explorada ano após ano por pesquisadores. Dentre estas, deve-se destacar a boa estabilidade química, e a existência de saturações conjugadas com baixo potencial de oxidação, promovendo assim o movimento de elétrons π sem que haja a destruição das ligações na cadeia principal (MATTOSO, 1996; BHADRA *et al.*, 2009).

As propriedades elétricas da PANI podem ser alteradas perante uma série de fatores. É possível salientar o efeito do tipo de síntese adotada (síntese química ou eletroquímica), percentual de oxidação da molécula, pH da solução durante a síntese, umidade, temperatura de trabalho, o tipo de ácido utilizado como dopante e o grau de protonação atingido no processo de dope. Todos estes fatores controlam e ocasionam mudanças, sejam elas na isomeria, na densidade de defeitos estruturais, ou na morfologia da cadeia polimérica, ocasionando assim variações na resistência elétrica do polímero.

Devido a todas essas variantes, a condutividade elétrica da PANI pode variar desde valores muito baixos (caracterizando um material isolante) a valores próximos aos de alguns metais (altos valores de condutividade caracterizando um material condutor). A Figura 3.1 mostra o comparativo entre a condutividade máxima conhecida da polianilina e outros materiais. Tais propriedades possibilitam vasta aplicabilidade para a PANI, porém cada fim exige características peculiares do material que devem ser observadas, conforme mostra o Quadro 3.1. A estrutura química da PANI e a de alguns outros PICs podem ser observadas na Figura 3.2 (BHADRA *et al.*, 2009).

Com síntese fácil e barata, de simples processamento e portadora de propriedades elétricas especiais, a PANI pode ser obtida por diversos métodos.

	Dispositivos Eletrocromicos	Sensores	Baterias	Capacitores	Condutores de Força	Recobrimento de fios elétricos	Prot. Interferência Eletromagnética	Dispositivos fotovoltaicos	fotocondutores	cobertura antiestática	Polímeros Piezelétricos
Condutividade	*	*	*	*	*	*	*	*	*		
Uniformidade do filme	*					*	*				
Morfologia (área superficial porosidade)			*	*							
Propriedades Elásticas										*	*
Propriedades Ópticas (absorção)	*							*			
Tensão Superficial		*									
Reversibilidade	*		*								
Permeabilidade		*								*	
Seletividade à fons		*									
Densidade de Energia			*	*							
Densidade de Potência			*	*							
Potencial Ajustável (termodinâmica)	*										
Tempo de resposta (cinética)	*										
Difusão	*	*	*	*	*			*	*		
Propriedades Dielétricas				*							*
Capacidade de Auto-Descarga			*	*						*	
Degradabilidade	*		*	*	*					*	
Uniformidade na condutividade					*	*					
Uniformidade na dispersão	*						*			*	
Processabilidade Mecânica						*				*	

Quadro 3.1 - Algumas relações entre propriedades e aplicações para polímeros condutores.

Fonte: SCROSATI, 1993 *apud* GIROTTO; PAOLI, 1999.

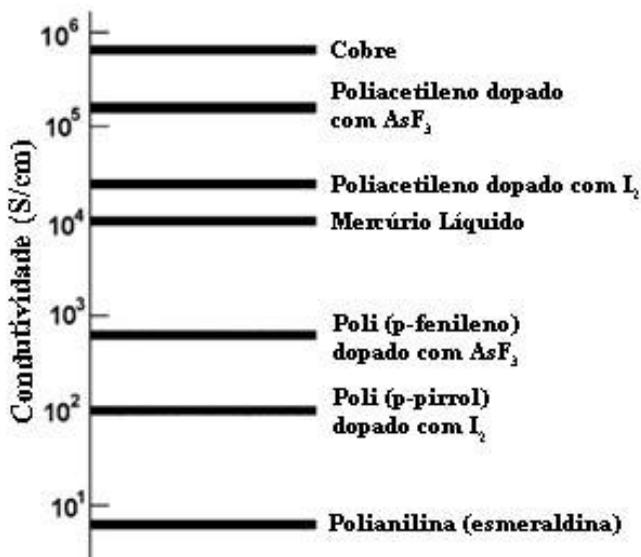


Figura 3.1 -Condutividade elétrica de uma variedade de materiais.
Fonte: BHADRA *et al*, 2009.

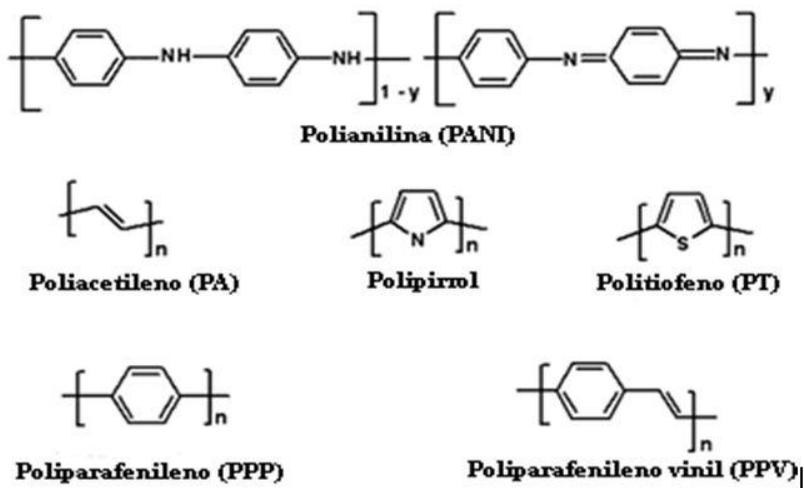


Figura 3.2 -Estrutura química de uma variedade de PICs.
Fonte: BHADRA *et al*, 2009.

3.1 SÍNTESE DA POLIANILINA:

Conforme Bhadra *et al.* (2009) a Polianilina pode ser obtida por diversos processos, tais como: método químico, eletroquímico, enzimático, plasma e fotolítico. Os métodos mais utilizados atualmente são os métodos químicos, devido ao interesse industrial; e o eletroquímico, devido ao controle rigoroso que é possível estabelecer em todas as etapas do processo de polimerização.

3.1.1 Síntese química:

A polimerização química heterofásica é utilizada para produção de polímeros de boa qualidade em volumes maiores. Neste método podem ser aplicadas diversas técnicas tais como: polimerização com precipitação, suspensão, microsuspensão, emulsão, miniemulsão, microemulsão e dispersão (BHADRA *et al.*, 2009).

A síntese química pode ser realizada com a utilização de uma série de agentes oxidantes, desde que o mesmo tenha potencial de oxidação suficiente para iniciar a oxidação do monômero. A função do oxidante é retirar um elétron da molécula de anilina, sem que forme uma ligação coordenada forte com o substrato intermediário, ou com o produto final.

Existem dois métodos para obtenção da PANI. O primeiro consiste da síntese em uma solução já contendo o dopante selecionado. O segundo consiste na neutralização em meio básico, geralmente NH_3 ou NaOH , obtendo-se assim a base esmeraldina, que posteriormente pode passar por um processo de dopagem com o íon selecionado. Os ácidos dopantes mais utilizados são: HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 e HPF_6 (FREITAS, 2000; MATTOSO, 1996).

Segundo Mitzakoff (1997, p.10), o sistema mais utilizado envolve persulfato de amônio e HCl em meio aquoso, com pH entre 0 e 2. A concentração de HCl não deve ultrapassar 2 molar na síntese, pois ocorre a degradação do produto. A concentração de monômero varia entre 0,01 e 2 molar, e a razão molar entre agente oxidante e monômero varia entre 2 e 1. O mecanismo proposto para a reação de polimerização é demonstrado na Figura 3.3.

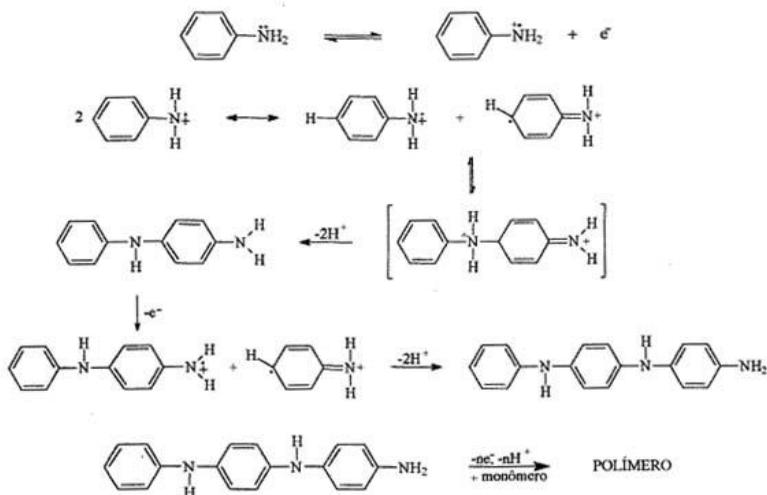


Figura 3.3 - Mecanismo de polimerização da polianilina.

Fonte: GENIÉS 1990 *apud* MITZAKOFF, 1997.

3.1.2 Síntese eletroquímica:

Hoje existe um grande interesse científico na síntese eletroquímica, devido ao melhor controle estabelecido durante o processo de síntese. Ao final da síntese o resultado é um polímero livre de produtos químicos, tais como oxidante e surfactante, adicionados normalmente no processo de síntese química. Outro grande benefício do processo é a geração de menores quantias de substâncias químicas nocivas ao meio ambiente durante o processo, reduzindo problemas de poluição (BHADRA *et al*, 2009).

No processo eletroquímico de síntese a redução ou oxidação do iniciador ocorre na superfície do eletrodo, gerando uma espécie ativa (ânion, ou cátion). Durante o processo, a alta resolução de controle que pode ser aplicado, permite estudos relacionados ao nível de dopagem e condutividade, em função do potencial aplicado (MAIA, 1998).

Existem algumas variações desta técnica, sendo elas diferenciadas pela variação do potencial e corrente elétrica pelo tempo. Podemos citar entre os tipos: a galvanostática, a corrente é mantida constante; potenciostática, o potencial é mantido constante; e potenciodinâmico, a síntese é realizada durante uma varredura de potencial (MAIA, 1998).

Segundo Maia (1998, p. 6), o sistema mais comumente utilizado é o peroxidissulfato de amônio em solução aquosa de HCl com pH entre 0 e 2. A concentração de monômero utilizada varia de 0,01 a 2M. A razão molar de agente oxidante por monômero na síntese varia, em geral, entre 2 e 1. Porém, a mesma pode ser produzida em outros meios, tais como sulfúrico, perclóricotetrafluorbórico, e orgânicos (MIQUELINO, 1991; LUO; SHI; SUN, 2006; XIA; WEI; WAN, 2010).

3.2 MECANISMOS DE CONDUÇÃO

A condutividade dos polímeros foi inicialmente tratada com base no modelo de bandas, da mesma forma que a condução em semicondutores inorgânicos.

O modelo de bandas estende a teoria dos orbitais moleculares para um número grande ou infinito de átomos, sistema este característico de um sólido. Os orbitais da espécie em questão possuem a princípio uma mesma quantia de energia, sendo que estas interagem entre si, e assim separando-se por pequenas quantias de energia, formando grandes aglomerados de níveis que recebem o nome de banda. A banda de maior energia ocupada por elétrons é denominada banda de valência (BV), enquanto a banda vazia de menor energia é denominada banda de condução (BC). A diferença de energia existente entre as bandas é denominada *band-gap* (FERREIRA, 2008; BRÉDAS; STREET, 1985, ZARBIN, 1997, TOMA, 1997).

As propriedades eletrônicas e ópticas dos sólidos podem ser relacionadas com o número de elétrons na BV, largura da banda, e também com a magnitude do *band-gap*. A largura da banda depende do grau de sobreposição dos orbitais que interagem para originá-las. A princípio, o sólido que possui um arranjo atômico onde o valor do *band-gap* é nulo, é caracterizado como metal. Para valores intermediários de energia os sistemas são denominados semicondutores. A Figura 3.4 mostra esquematicamente os orbitais moleculares e os níveis de *band-gap* para os metais e semicondutores. Ressalva-se que a teoria proposta descarta a hipótese de relaxação geométrica (distorção do retículo), e prevê que a carga positiva gerada permanece deslocalizada sobre todo sólido (FERREIRA, 2008; BRÉDAS; STREET, 1985, ZARBIN, 1997, TOMA, 1997).

Num cristal, como em um polímero, a interação da cela unitária com todos os seus vizinhos leva à formação das bandas eletrônicas.

Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos de mais baixa energia, a banda de condução (BC). Estes estão separados por uma faixa de energia proibida chamada *band-gap* (também chamado de “hiato”), cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material (FERREIRA, 2008, p. 20).

Porém sabe-se que em sólidos unidimensionais, devido favorecimento energético, pode ocorrer o aparecimento de cargas sobre a cadeia, criando assim uma distorção no retículo conforme o Teorema de Peierls. Considerando-se o caso da oxidação da cadeia polimérica, há a formação de um cátion radical que na química dos sólidos é denominada polaron. O polaron é a redistribuição de elétrons π , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos. No processo de formação do polaron, a banda de valência permanece cheia, e a banda de condução vazia, porém a distorção ocasionada tem como resultado o aparecimento de estados eletrônicos localizados no interior do *band-gap* (FERREIRA, 2008; BRÉDAS; STREET, 1985; MARTINS, 2002).

Caso um segundo elétron for removido de um polímero previamente oxidado, existem duas hipóteses possíveis: pode ocorrer a formação de um segundo polaron, caso a carga seja retirada de um seguimento diferente do polímero; ou pode ocorrer a formação de um dicátion, denominado na física do estado sólido como bipolaron. A Figura 3.5 demonstra a formação dos estados eletrônicos localizados no interior do *band-gap*, e a formação de polaron e bipolaron.

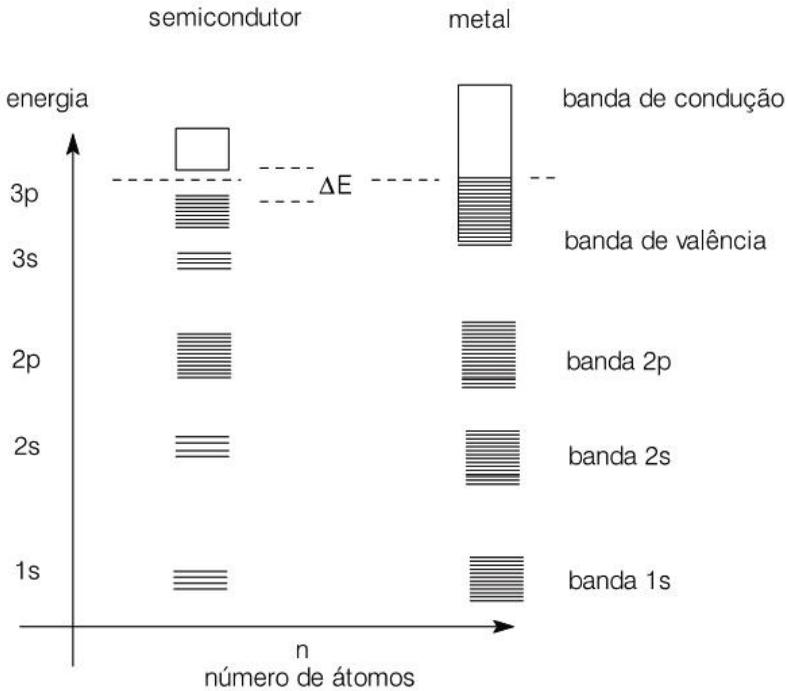


Figura 3.4 - Orbitais moleculares e os níveis de *band-gap* para os metais e semicondutores.

Fonte: TOMA, 1997.

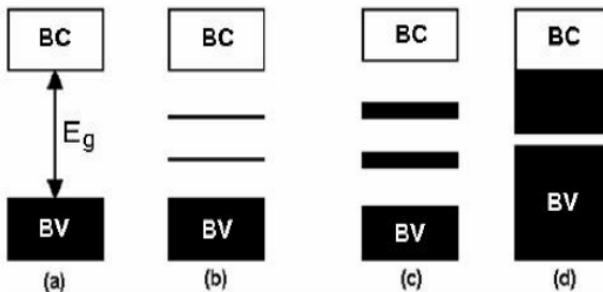


Figura 3.5 - Estrutura de bandas de um polímero condutor: (a) Polímero condutor antes da dope; (b) baixo grau de oxidação com polaron; (c) grau moderado de oxidação com bipolarons; (d) grau completamente oxidado (hipotético) com comportamento metálico.

Fonte: FERREIRA, 2008.

Diferentemente do processo de condução ocorrente nos semicondutores inorgânicos, os portadores de cargas não são elétrons ou buracos localizados no interior das bandas, mas sim defeitos estruturais carregados ao longo da cadeia polimérica (KANATZIDIS, 1990 *apud* FERREIRA, 2008). Segundo Giro (2000), a alternância das ligações simples e duplas entre os carbonos dos polímeros conjugados formam um sistema de elétrons π necessários para o transporte de elétrons nesses materiais. Este mecanismo de ressonância, e transmissão do defeito estrutural pela cadeia, pode ser visto na Figura 3.6.

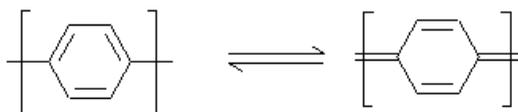


Figura 3.6 - Sistema de ressonância da polianilina.
Fonte: MITZAKOFF 1997.

Segundo Epstein e Cols (1987, *apud* MAIA, 1998), a condução elétrica em um polímero condutor pode ser descrita em três etapas distintas: a condução intramolecular, intermolecular e interpartículas, conforme ilustra a Figura 3.7.

A primeira etapa trata da transmissão elétrica na própria cadeia polimérica. O segundo tipo, condução intermolecular, trata da transmissão elétrica entre as cadeias poliméricas que se encontram em um mesmo grão. O terceiro tipo, por sua vez, trata da transmissão elétrica entre grãos distintos da matriz polimérica.

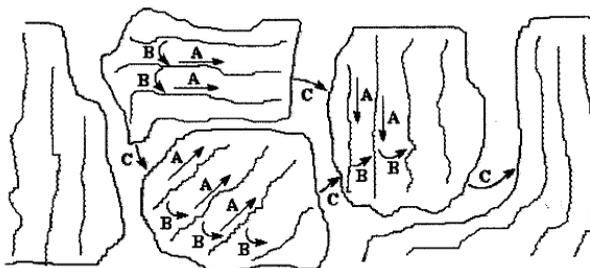


Figura 3.7 - Rede de condutividade em um polímero intrinsecamente condutor. (A) indica o transporte intramolecular, (B) o transporte intermolecular e (C) o transporte interpartículas.
Fonte: MAIA, 1998.

Vale ressaltar que segundo Ferreira (2008) o processo mais desfavorável energeticamente controlará a velocidade do transporte de carga, e isto sofrerá variações conforme a natureza do polímero, sua conformação e outros parâmetros. Para cada tipo de mecanismo existem diferentes fatores que influenciam, sendo que a redução de defeitos estruturais na cadeia carbônica principal (linearização e elevado grau de protonação) e a boa organização estrutural das cadeias (ordenamento supramolecular), resultam em uma otimização dos processos de condução.

Segundo Maia (1998), existem diversos estudos tentando correlacionar a massa molar da cadeia polimérica com a condutividade. Porém tal tese é contraditória, pois existem pesquisas que apontam que o oligômero já apresenta condutividade similar ao polímero estendido.

Quanto ao estiramento, e conseqüentemente ao ordenamento das cadeias poliméricas, é consenso que causa alterações significativas na condutividade. Com estiramento de 600%, é possível atingir valores de condutividade superiores a $6 \times 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$. É interessante notar que tal condutividade está entre as maiores já relatadas na literatura para um polímero condutor estável em atmosfera ambiente (ADAMS, LAUGHLIN, MONKMAN, 1994 *apud* MAIA, 1998).

3.3 POLIANILINA E SEUS ESTADOS DE OXIDAÇÃO:

Conforme Lien e Smyril (1993, *apud* CATHARINO1999), o processo de oxidação de um polímero condutor ocorre na presença de um eletrólito, onde simultaneamente, ocorre a formação de um cátion e a inserção de um ânion do eletrólito para que a eletroneutralidade seja mantida. A cinética do processo de oxidação, ou redução do polímero (quando a carga é removida do polímero) é controlada pela difusão das espécies dentro e fora da fase polimérica, sendo que o transporte iônico pode ser muito mais lento que o eletrônico, o que pode acarretar em limitações nas aplicações.

O estado de oxidação do produto final é dependente de vários fatores, tais como: método de síntese, agente oxidante, potencial utilizado (quando realizado a oxidação eletroquímica) e tipo de ácido dopante (MITZAKOFF, 1997). Estudos de condutividade da polianilina em função do estado de oxidação foram realizados por Paul, Ricco e Wrighton (1985), onde se observou que o polímero passa por um máximo de condutividade em um estado de oxidação intermediária. Este resultado pode ser observado na Figura 3.8, que mostra a variação da

resistência elétrica, com o potencial aplicado no processo de oxidação eletrolítica da polianilina (PAUL, RICCO, WRIGHTON, 1985 *apud* MITZAKOFF, 1997).

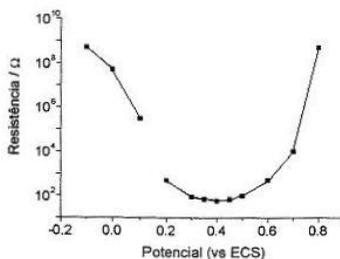


Figura 3.8 - Resistência elétrica em função do potencial aplicado no processo de oxidação eletrolítica da polianilina.

Fonte: PAUL, RICCO, WRIGHTON, 1985 *apud* MITZAKOFF, 1997.

A Polianilina possui diversos estados de oxidação, sendo que os principais são: base leucoesmeraldina (BL), forma totalmente reduzida da PANI, representada na Figura 3.9 (a); esmeraldina base (BE), que possui 50% de oxidação, Figura 3.9 (b); e pernigranilina base (BP), PANI totalmente oxidada, Figura 3.9 (c). Estas unidades de polianilina oxidadas e reduzidas são intercaladas, sendo que cada mero de PANI consiste em “y” unidades repetidas na forma reduzida, e (1-y) unidades oxidadas. A Figura 3.10 mostra esquematicamente um mero de PANI, com unidades reduzidas e oxidadas (MARTINS, 2002).

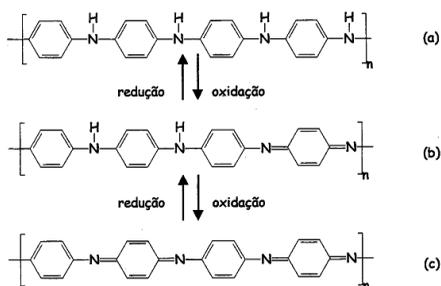


Figura 3.9 - Fórmulas moleculares mostrando três estados de oxidação da Polianilina (a) base leucoesmeraldina (forma totalmente reduzida); (b) base esmeraldina (forma parcialmente oxidada); (c) pernigranilina (forma totalmente oxidada).

Fonte: FAEZ, 1999.

A oxidação da PANI pode ser medida pelo parâmetro “ y ”, sendo que o “ y ” pode variar de zero (para o polímero completamente oxidado) a um (para o polímero completamente reduzido) (MATTOSSO, 1996). Conforme o valor de “ y ” se altera, a polianilina pode se apresentar em diversos estados de oxidação (conforme mecanismo mostrado da Figura 3.5). O estado mais estável, e também melhor condutor (quando dopada), é a base esmeraldina, que possui 50% de oxidação ($y=0,5$) (FREITAS, 2000).

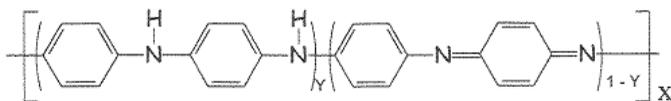


Figura 3.10 - unidade repetitiva da polianilina.

Fonte: CATHARINO, 1999.

3.3 PROCESSO DE DOPAGEM DA POLIANILINA:

O mecanismo de dopagem pode ser de dois tipos: dopagem p , e dopagem n . A dopagem p ocorre através da retirada de elétrons da cadeia polimérica, em um circuito externo, e a incorporação de um ânion, oriundo da solução, no filme polimérico. Já no mecanismo de dopagem eletroquímica do tipo n ocorre o inverso. Os elétrons são transportados para dentro da cadeia polimérica através de um circuito externo, e a inserção do cátion (oriundo da solução) no polímero ocorre de forma a manter a carga geral neutralizada. Os processos de dopagem eletroquímica do tipo p e n estão representados esquematicamente na Figura 3.11 (CATHARINO, 1999).

Na polianilina a dopagem ocorre por protonação do nitrogênio (dopagem do tipo n), promovendo assim a constância no número de elétrons associada à cadeia polimérica (a dopagem não oxida nem reduz a cadeia principal), portanto os nitrogênios da cadeia principal podem ser total ou parcialmente protonados. Este processo se dá quando a polianilina entra em contato com o ácido de Bronsted HX, e alguns átomos de nitrogênio são protonados, criando cargas positivas que são deslocados na cadeia conjugada conforme é mostrado na Figura 3.12. Ao final do processo o polímero resultante esta na forma de sal (forma dopada) (MARTINS, 2002).

O processo de dope da PANI é reversível. A PANI dopada ao entrar em contato com uma base desencadeia um processo denominado

desdope. Este processo ocorre conforme o esquema da Figura 3.13. Conforme Salaneck *et al.* (1986) *apud* MacDiarmid (1992), o sal de esmeraldina pode ser obtido pela oxidação da leucoesmeraldina base para esmeraldina base, seguida da protonação. Pode ainda ser realizada a protonação da leucoesmeraldina base seguida da oxidação, formando assim o Sal de Esmeraldina. Formas intermediárias de oxidação e protonação podem ser obtidas, sendo que estas terão sua condutividade intermediária. A Figura 3.14 mostra a relação do grau de protonação e oxidação com a condutividade final do material.

O processo de dopagem é também importante por modificar características ópticas da PANI. Vilkmán *et al.* (2010), em sua pesquisa, realizou o processo de dopagem da PANI com um determinado ácido. Este polímero, quando exposto em água, inicia um processo reverso de dope (desdope) ocasionando o aumento da resistência elétrica e uma redução da capacitância da lâmina polimérica. O desdope do material acarreta em mudanças ópticas, fazendo com que a cor das lâminas passe de verde claro para azul devido a segregação de fases e cristalização.

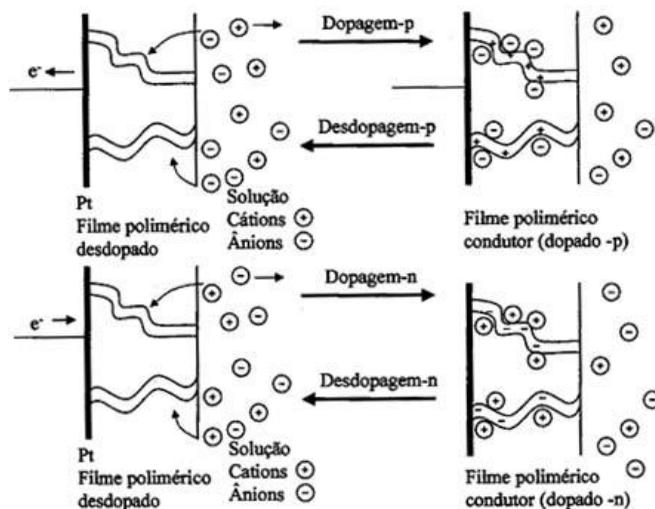


Figura 3.11 - Representação esquemática dos processos de carga e descarga em eletrodos constituídos de polímeros condutores dopados tipo *p* e tipo *n*.

Fonte: CATHARINO, 1999.

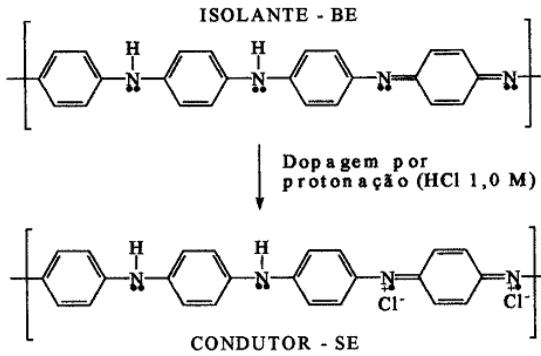


Figura 3.12 - Representação do processo de dope da polianilina pelo ácido HCl.
Fonte: MAIA, 1998.

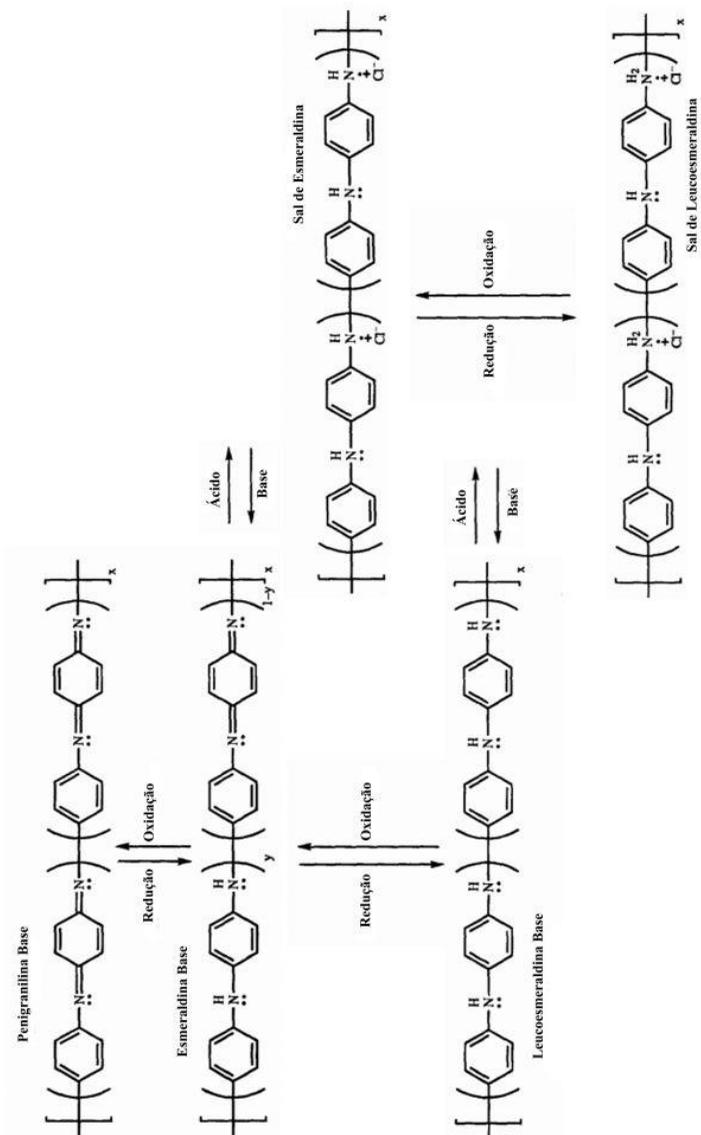


Figura 3.13 -Processo de dope e dedope, redução e oxidação da polianilina.
 Fonte: WOLSCZAK; KROH (1996) *apud* MACDIARMID; EPSTEIN (1989).

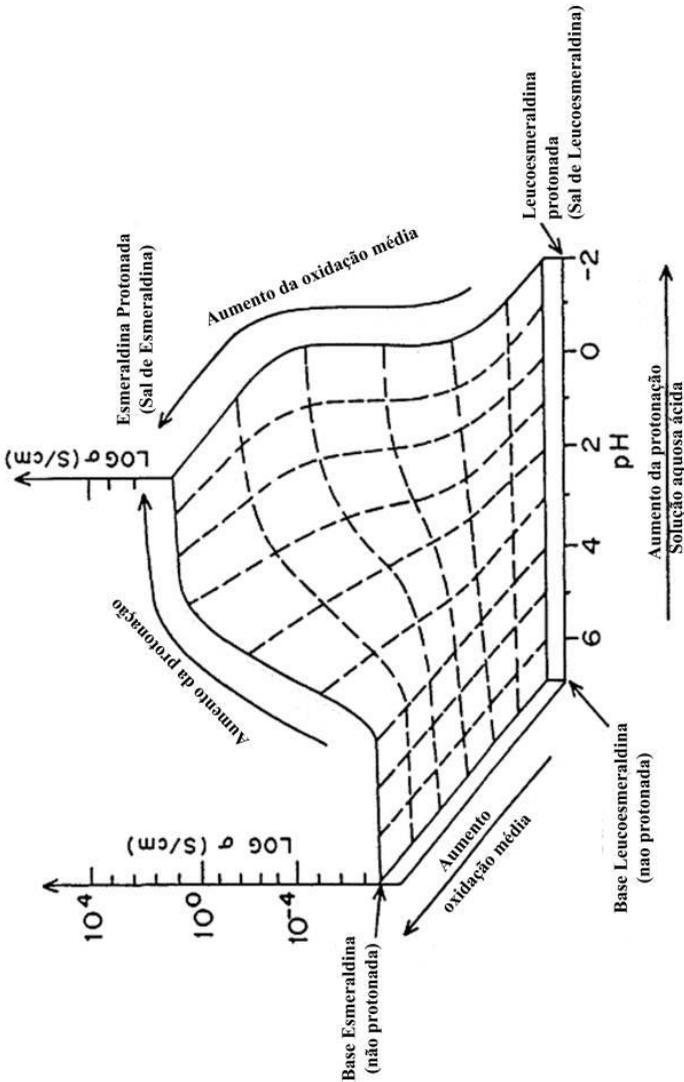
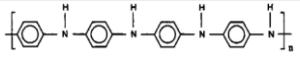
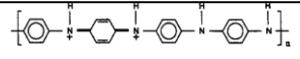
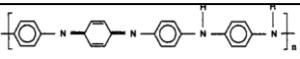
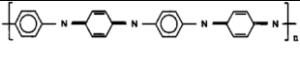


Figura 3.14 - Relação da condutividade com o grau oxidação e protonação da cadeia polimérica.

Fonte: MACDIARMID; SALANECK; LUDSTRÖM, 1992 *apud* SALANECK *et al.* (1986).

Outra característica que se pode atribuir à dopagem, foi estudada por MacDiarmid e Epstein (1995), que observou uma alteração na morfologia do polímero. Quando dopada com determinados ácidos verificou-se que a estrutura morfológica passa de enoveladas para estendidas. Este processo fora nomeado de “dopagem secundária”, e ocorre devido à interação de cargas do sistema com o solvente aromático, proporcionando o afastamento dos contraíons da cadeia polimérica, e aumentando a repulsão eletrostática da mesma. Por se tratar de um fenômeno cuja força motriz é interações elétricas, tal processo é dependente dos elementos dopantes e suas cargas. O processo de dope secundário acarreta em uma morfologia menos enovelada, podendo ainda causar diferentes percentuais cristalinos no material. Esta alteração morfológica possui uma significativa importância, pois estruturas estendidas facilitam a condutividade dos polímeros. Um comparativo e algumas das propriedades, formas de oxidação e dopagem podem ser observadas no Quadro 3.2, que representa três estados de oxidação da polianilina e algumas de suas características.

Quando tratada com ácido sulfúrico a PANI BE pode apresentar um efeito dope conforme o processo descrito por Yue, Epstein (1990) *apud* Mitzakoff (1997). O processo se dá devido à reação de substituição no anel aromático de um hidrogênio pelo grupo ($-\text{SO}_3\text{H}$). Este polímero sulfonado pode manter-se dopado mesmo em meios neutros ou ligeiramente básicos, pois o próton dopante está quimicamente ligado à estrutura polimérica.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Características
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante Completamente reduzida
Sal de Esmeraldina		Verde 320,420 800	Condutora Parcialmente oxidada
Base esmeraldina		Azul 320,620	Isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura 320,530	Isolante Completamente oxidada
*Os valores numéricos se referem à absorção máxima (UV/VIS) em nm.			

Quadro 3.2 - Os três mais importantes estados de oxidação da polianilina, e algumas de suas características.

Fonte: FREITAS, 2000.

4 SENSORES

Sensores são dispositivos que tem por finalidade pressentir, localizar, ou quantificar algo. Os sensores podem ser de diversos tipos, porém o enfoque deste trabalho se dá nos sensores químicos. Estes são dispositivos que transformam informações químicas, como variação de concentração, pH, entre outros, de uma espécie ou solução de interesse, em um sinal analiticamente útil. Este sinal pode ser qualquer mudança física ou química no material, tal como alterações ópticas, elétricas ou morfológicas.

4.1 MECANISMOS DE INTERAÇÃO POLIANILINA AMÔNIA

Devido às propriedades singulares encontradas na polianilina, muitas áreas de pesquisas foram abertas a respeito deste polímero. Na literatura encontra-se uma infinidade de aplicações deste polímero, porém a utilização da PANI como sensor de amônia se evidencia devido ao número de publicações a respeito desta. Da mesma forma, o mecanismo de interação PANI/Amônia para filmes finos é conhecido e divulgado em diversos trabalhos.

Conforme já descrito na seção 3.2, o sistema de condução da polianilina é altamente dependente dos defeitos cristalinos causados pelo processo de dope do material. Quando uma molécula de amônia (NH_3) interage com uma cadeia de sal de esmeraldina (SE), um mecanismo reversível de desprotonação da cadeia polimérica é acionado, conforme Figura 4.1 (HELENO, 2007).

As ligações entre os átomos de nitrogênio e hidrogênio se quebram, permitindo que o nitrogênio da molécula de amônia estabeleça uma ligação com orbital livre do próton dopante (H^+). Consequentemente, ocorre a desprotonação dos átomos de nitrogênio da PANI, envolvendo o desaparecimento dos portadores de carga (polaron), aumentando assim sua resistividade elétrica. A reversibilidade ocorre com a volatilização do NH_3 (DEBARNOT; EPAILARD, 2003 p. 18).

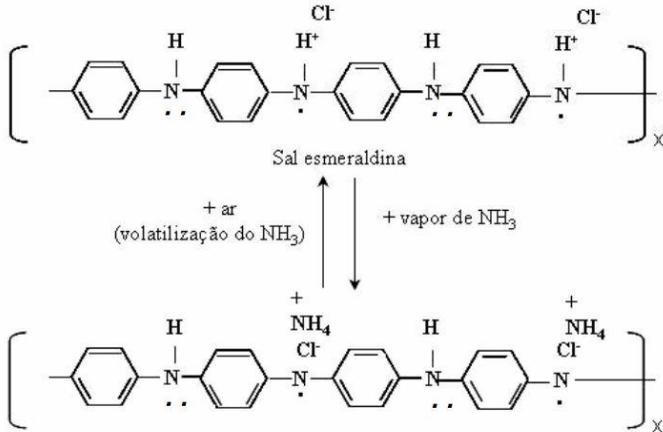


Figura 4.1 - Mecanismo de interação PANI/Amônia.

Fonte: DEBARNOT; EPAILARD, 2003 *apud* HELENO 2007.

4.2 UTILIZAÇÃO DE POLIANILINA COMO ELEMENTO SENSOR

Estudos recentes utilizam a PANI e seus compósitos como sensores para diversos tipos de gases. Entre os mais pesquisados estão os sensores para gás amônia. Em geral, trata-se da procura de diferentes compósitos de polianilina em busca de melhores propriedades finais. Pesquisas científicas para sensores de outros gases também são encontradas na literatura. Sadek *et al.* (2007), por exemplo, estudou o comportamento da polianilina na presença do gás hidrogênio. Por sua vez Airoudj *et al.* (2009) realizou testes com objetivo de criar sensores ópticos aprimorados. Utilizando compósito de Polianilina/Epoxy, Airoudj comparou os resultados com os da PANI pura quando exposto ao gás de amônia. Seus resultados mostraram que embora o compósito tenha apresentado sensibilidade menor, o tempo de regeneração foi melhorado.

A PANI hoje pode ser produzida em fibras com tamanho na ordem de nanômetros. Compósitos nanométricos tais como Polianilina e prata foram estudados por Choudhury (2009), que testou tal compósito como sensor. O nanocompósito foi polimerizado por oxidação química da anilina na presença de diferentes concentrações de nanopartículas de prata. A condutividade, e as propriedades dielétricas da PANI, e da PANI/Ag foram então mensuradas e comparadas. O compósito nanoparticulado apresentou maior condutividade elétrica em

comparação com a PANI pura, sendo que a aumento da condutividade foi proporcional ao percentual de prata que continha no compósito.

Tamanho de estruturas, tipo de dopante, e processo de dopagem secundário também podem influenciar de forma significativa na sensibilidade, tempo de recuperação e tempo de resposta de um sensor. Estudos deste tipo foram realizados por Sengupta, Kar e Adhikari (2009), que mensuraram a influência da utilização do ácido sulfônico para-tolueno (PTSA), e do ácido clorídrico no processo de dopagem e dopagem secundária de sensores de PANI. Para isso, foram produzidos amostras de PANI-PTSA e PANI-HCl-PTSA conforme mostra a Figura 4.2. O material produzido foi submetido a ensaios elétricos na presença do gás amônia, onde foi analisada sua resistividade. Os resultados demonstraram que o tempo de resposta foi melhorado junto a sensibilidade na PANI-PTSA-HCl, pois o maior volume do grupo PTSA dificulta a absorção da amônia na estrutura. Porém, o tempo de recuperação do material é menor para a PANI-PTSA conforme mostra a Figura 4.3.

Diversos outros estudos podem ser encontrados na literatura a respeito da utilização de PANI como sensor de amônia. Estudos como o de Matsuguchi *et al.* (2002), Chen *et al.* (2010) e Heleno (2007), são alguns dos recentes estudos desenvolvidos na área. Vale salientar que todos os estudos de elemento sensor realizados com a polianilina são relativos a filmes finos, onde a área superficial é tão maior, que o volume torna-se desprezível. Para todos estes estudos a polianilina apresentou aumento na resistência elétrica quando submetida à amônia. Este aumento significativo da resistência, que pode ser observado na Figura 4.3, e está de acordo com a teoria de interação PANI/Amônia descrita pela literatura.

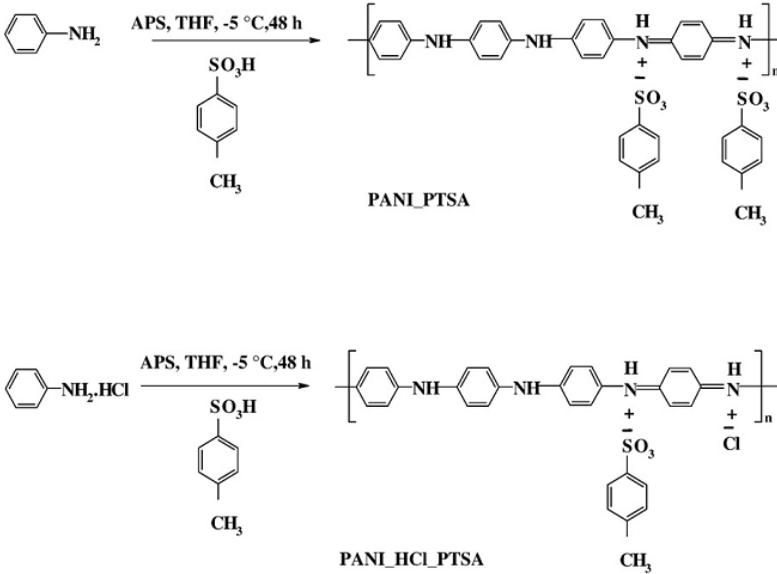


Figura 4.2 - Síntese da polianilina dopada com PTSA (PAni-PTSA), e a PAni co-dopada com HCl e PTSA (PAni-HCl-PTSA).

Fonte: SENGUPTA; KAR; ADHIKARI, 2009.

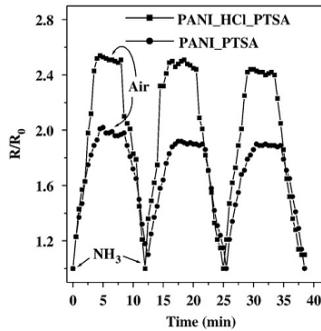


Figura 4.3 - Sensibilidade de filmes produzidos com PAni-PTSA-HCl, e PAni-PTSA para três ciclos de amônia com concentração de 100ppm.

Fonte: SENGUPTA; KAR; ADHIKARI, 2009.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 SÍNTESE DA PANI

Todas as amostras de polianilina foram obtidas pelo mesmo processo de síntese química com as temperaturas controladas e iguais a 5°C, com condições de agitação controlada e diferentes agentes dopantes. O controle da temperatura foi realizado com auxílio de um banho termostatzado, e a agitação realizada por meio de um agitador mecânico com rotação controlada.

Para todas as amostras foi preparado uma 25,0 ml de solução 1N do respectivo ácido dopante, com 2,0 ml de anilina (pureza de 99,0%).

A esta primeira solução, foi adicionado por gotejamento, uma segunda solução. Esta por sua vez conta com 50,0 ml de solução 1N do dopante e 5,0 g de agente oxidante (persulfato de amônia) (pureza de 98,0%). Um esquema do reator empregado nas reações de síntese é mostrado na Figura 5.1.

Todas as reações de síntese foram realizadas por duas horas até a obtenção de moléculas de PANI com aspecto sólido precipitado. A PANI foi filtrada, lavada com água destilada e submetida à secagem em estufa com temperatura de 70,0 °C durante 24,0 h.

Os processos de síntese foram realizados com diferentes ácidos dopantes. Os ácidos avaliados foram o ácido fluorídrico (pureza de 40,0%), o ácido clorídrico (37,0%) e o ácido sulfúrico (pureza 95,0%). Com a aplicação dos diferentes ácidos foram obtidos três tipos de polianilina, tratadas neste trabalho por PANI-H₂SO₄, dopada por ácido sulfúrico; PANI-HCl, dopada por ácido clorídrico e PANI-HF, dopada por ácido fluorídrico.

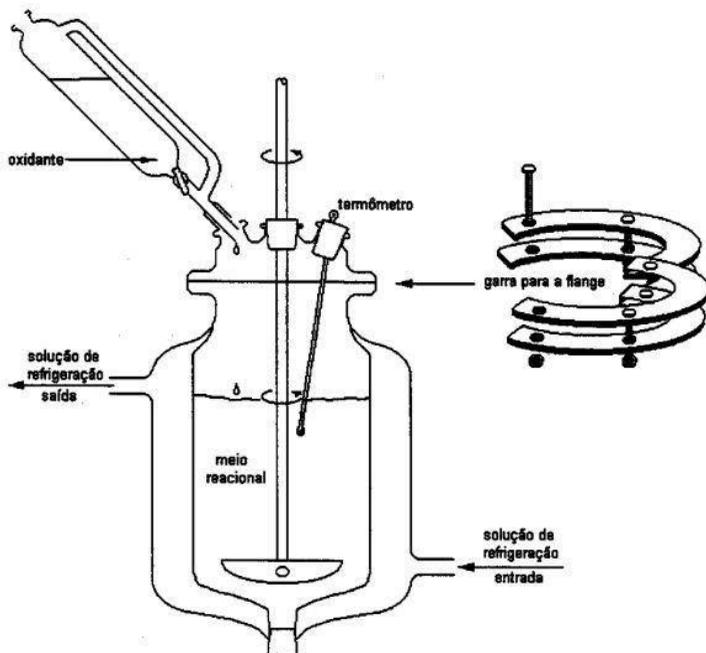


Figura 5.1 - Esquema do reator utilizado na síntese da polianilina.
 Fonte: FREITAS, 2000.

5.2 CONFORMAÇÃO MECÂNICA DA PANI

Após lavada e seca a polianilina apresentou aspectos de um pó fino e esverdeado. A PANI foi prensada a frio em uma prensa hidráulica uniaxial equipada com um molde circular de 23,0 mm de diâmetro. A imagem de uma amostra é apresentada na Figura 5.2. As amostras utilizadas foram todas conformadas sob uma pressão de 8695,65 kgf/cm². A massa de PANI posta no estampo foi de 0,7g para todas as amostras.

Para uma melhor compreensão da dependência da morfologia das pastilhas, quando alterado o tipo de ácido utilizado no processo de dope, um planejamento experimental foi adotado. Neste planejamento visou-se variar a massa posta no estampo de prensagem, enquanto que a pressão de prensagem manteve constante para todas as amostras. Tal procedimento foi empregado para os três diferentes materiais estudados neste trabalho. A tabela 5.1 traz os parâmetros adotados para a produção

das amostras utilizadas nesta pesquisa. Após conformadas, as amostras tiveram seu peso e espessura mensurada, e sua densidade calculada.



Figura 5.2 - Aspecto geométrico das amostras de PANI prensadas.

Tabela 5.1 - Parâmetros adotados para a produção das amostras utilizadas para análise dimensional.

Polímero	Pressão (kgf/cm ²)	Massa (mg)
PANI-HF	8695,65 kgf/cm ²	500 mg
PANI-HCl	8695,65 kgf/cm ²	500 mg
PANI-H ₂ SO ₄	8695,65 kgf/cm ²	500 mg
PANI-HF	8695,65 kgf/cm ²	700 mg
PANI-HCl	8695,65 kgf/cm ²	700 mg
PANI-H ₂ SO ₄	8695,65 kgf/cm ²	700 mg
PANI-HF	8695,65 kgf/cm ²	900 mg
PANI-HCl	8695,65 kgf/cm ²	900 mg
PANI-H ₂ SO ₄	8695,65 kgf/cm ²	900 mg

5.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE À AMÔNIA

Para análise da sensibilidade ao gás de amônia foi construída uma câmara de gás tubular com diâmetro de 15,0 cm e altura de 20,0 cm, conforme mostrada na Figura 5.3a. A câmara contém uma entrada de gás na parte inferior e uma saída na parte superior. No centro da câmara foi fixado um porta amostra para as pastilhas de polianilina. Os contatos para medição da resistência elétrica foram estabelecidos através de dois parafusos de aço inoxidável, presos às laterais da amostra conforme é mostrado na Figura 5.3b. Na entrada de ar foram fixadas duas válvulas: a primeira ligada a um compressor para controlar a entrada de ar

atmosférico na câmara, e a segunda ligada a um cilindro de gás de amônia de alta pureza fornecido pela empresa White Martins. Ainda na saída da câmara, foi definido um terceiro registro para garantir a estanqueidade da câmara, e preservar a atmosfera interna do reator. Um esquema completo do reator pode ser observado na Figura 5.4.

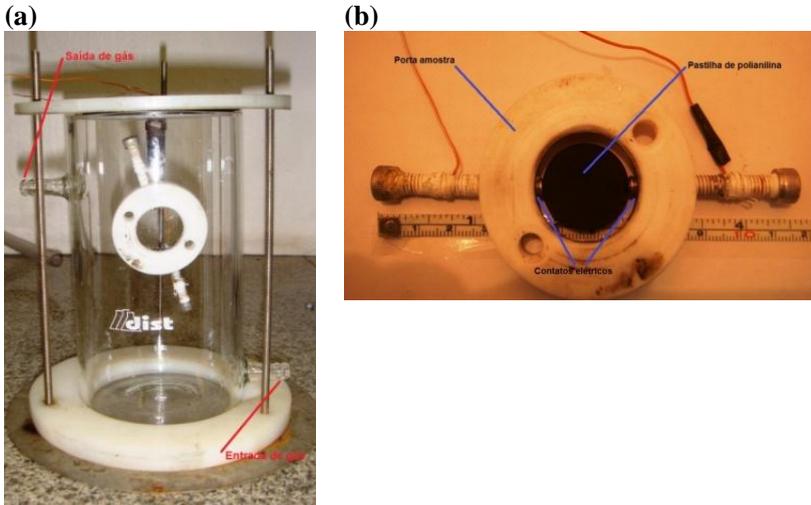


Figura 5.3 - a) Câmara de gás para análise em atmosfera controlada e b) Porta amostra com amostra de PANI.

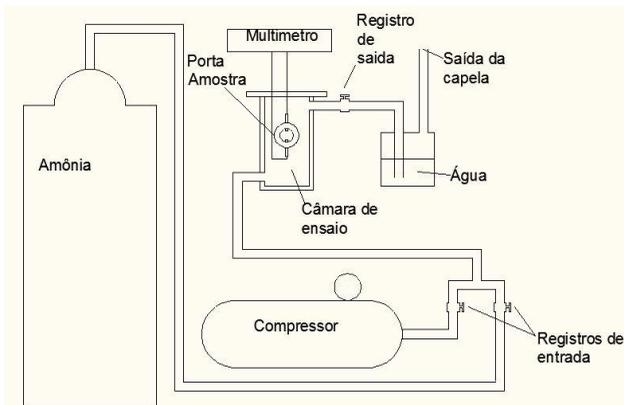


Figura 5.4 - Sistema para análise de sensibilidade a amônia em pastilhas de PANI.

Para a caracterização das amostras de polianilina como sensor de gás de amônia foram avaliados três fatores: i) tempo de ativação, ii) reposita de resistência elétrica e iii) ganho de massa da PANI.

Para a condução de tais análises se fez necessário a medida da resistência elétrica inicial das amostras de PANI antes da exposição ao gás de amônia, definida como R_0 . As medidas foram efetuadas durante um período de quatro minutos onde o multímetro permaneceu ligado e conectado à amostra, registrando a resistência elétrica a cada 30 segundos. O valor de R_0 foi definido como a média da resistência elétrica do período de teste.

5.3.1 Análise do tempo de ativação

As pastilhas de PANI inicialmente não se mostraram sensíveis ao gás amônia, porém com o decorrer do tempo em exposição ao gás de amônia a resposta resistiva foi afetada significativamente. Este período de tempo foi tratado como o tempo necessário para ativação do mecanismo sensor das pastilhas de amônia, e denominado como tempo de ativação (T_a). Para a determinação do T_a dos três diferentes tipos de PANI avaliados, foram empregados diversos ciclos curtos de gás/ar, sendo de dois minutos cada.

O ensaio inicia com a determinação da resistência R_0 . Na sequência do experimento são aplicados os ciclos de gás/ar. Cada ciclo é dividido em dois estágios. O primeiro estágio de um minuto é de gás amônia, sendo o minuto subsequente pertencente ao segundo estágio do ciclo. No segundo estágio é realizado a inserção de ar para o interior da câmara. O fluxo de ar passa pela câmara e por arraste transporta o gás amônia para fora do sistema. Este estágio tem um tempo definido de um minuto, que somado com o tempo do primeiro estágio finaliza os dois estágios que compõe o ciclo de 2 minutos. Estes ciclos são repetidos seguidamente até o mecanismo sensor das amostras serem ativados.

Para a determinação do T_a , a resistência elétrica da pastilha é medida a cada 30 segundos, possibilitando assim determinar a quantidade de ciclos de dois minutos que são necessários para ativar o mecanismo sensor do material. Um diagrama ilustrando o conjunto de ciclos é apresentado na Figura 5.5.

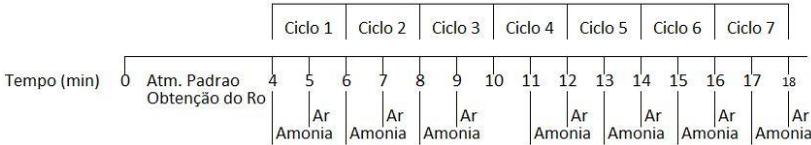


Figura 5.5 - Diagrama ilustrado do conjunto de ciclos utilizados na determinação do Tempo de ativação T_a .

Visando a melhor compreensão do mecanismo de ativação, um planejamento experimental foi utilizado nesta análise. Tal procedimento objetivou correlacionar a espessura das pastilhas, com o tempo de exposição ao gás de amônia necessário para ativar o mecanismo sensor do material. Dessa forma foram preparadas três amostras de cada tipo de PANI, sendo variada a massa posta no estampo, enquanto a pressão de prensagem manteve-se constante. Tal planejamento permitiu comparações a respeito da influência do tipo de ácido dopante (HF, HCl e H_2SO_4) e a influência da espessura da amostra -definidas pela massa prensada- no tempo de ativação. O planejamento com os parâmetros de produção das amostras podem ser observados na tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Planejamento experimental para análise de T_a .

	Pressão (kgf)	Massa (mg)
PANI-HF	8695,65 Kfg/cm ²	500 mg
PANI-HCl	8695,65 Kfg/cm ²	500 mg
PANI-H ₂ SO ₄	8695,65 Kfg/cm ²	500 mg
PANI-HF	8695,65 Kfg/cm ²	700 mg
PANI-HCl	8695,65 Kfg/cm ²	700 mg
PANI-H ₂ SO ₄	8695,65 Kfg/cm ²	700 mg
PANI-HF	8695,65 Kfg/cm ²	900 mg
PANI-HCl	8695,65 Kfg/cm ²	900 mg
PANI-H ₂ SO ₄	8695,65 Kfg/cm ²	900 mg

5.3.2 Curvas de resposta à amônia

As análises em reator contendo gás de amônia ou ar foram realizadas em duas etapas distintas (i) determinação de R_0 e ativação do

mecanismo sensor das pastilhas de PANI e (ii) obtenção da curva de resposta ao gás de amônia.

A primeira etapa foi iniciada com a determinação de R_0 , conforme os procedimentos já descritos anteriormente, e segue com os ciclos de ativação. Para tal foi aplicado três ciclos de 2 minutos, conforme descrito na seção 5.3.1. A Figura 5.6 ilustra o procedimento para a determinação do R_0 e os ciclos de ativação do material.

Com o R_0 determinado e o mecanismo sensor ativo, inicia-se a segunda etapa da análise. Em tal etapa foram definidas como respostas elétricas – na presença do gás amônia ou de ar – a razão da resistência elétrica R pela resistência R_0 . As amostras de PANI foram submetidas a três ciclos com duração de 10 minutos cada. Estes ciclos são compostos por três fases distintas. Em uma primeira fase o registro de entrada do gás amônia é aberto durante o tempo de 3 segundos. Após fechado, a amostra fica exposta a atmosfera rica em amônia por mais 4 min e 57 s completando assim os 5 min iniciais do ciclo. A segunda fase inicia-se no quinto minuto da análise, quando o registro do compressor é aberto e um fluxo de ar passa pelo interior da câmara arrastando a amônia para o exterior da câmara. O processo de purga é mantido por um minuto e inicia-se a terceira e última fase do ciclo com a exposição ao ar. A última etapa consiste na aquisição de dados referente a presença de ar atmosférico sem a interferência de fluxos de ar ou amônia. Durante os quatro minutos subsequentes a resistência elétrica da PANI é mensurada, e ao fim desta etapa, o ciclo é finalizado. Um esquema ilustrado do ciclo pode ser avaliado na Figura 5.7.



Figura 5.6 - Análise de determinação do R_0 e os ciclos de ativação do material

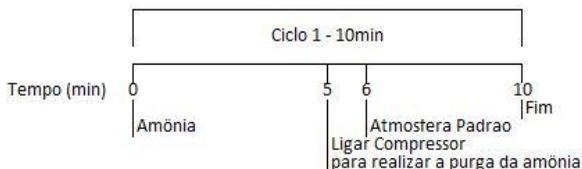


Figura 5.7 - Ciclo da análise de sensibilidade a amônia

Para a avaliação da reversibilidade da resposta do sistema na presença de gás de amônia foram aplicados três ciclos subsequentes de 10 minutos. Somado com o período de determinação do R_0 e também com os ciclos de ativação do mecanismo sensor, a análise total teve duração de quarenta minutos. Uma representação esquemática da análise, ao todo, é mostrada na Figura 5.8.

Para as avaliações de respostas como sensor foram utilizadas pastilhas produzidas com massas iguais a 700,0 mg. A pressão utilizada na conformação foi de 8695,65 Kfg/cm² para todas as amostras. As análises foram efetuadas em PANI-HCL, PANI-HF e PANI-H₂SO₄.

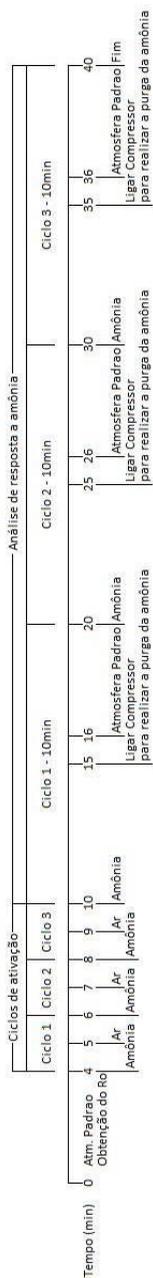


Figura 5.8 - Análise de determinação da resposta a amônia.

5.3.3 Análise de ganho de massa

Os procedimentos para a determinação do ganho de massa das pastilhas de PANI, com o decorrer do tempo de exposição ao gás de amônia, foram iniciados com a determinação da massa inicial (m_0) obtida através da pesagem da pastilha antes a exposição ao gás. Após determinar o m_0 , as amostras foram postas por um tempo de 10,0 minutos no interior do reator de vidro onde a atmosfera de amônia foi induzida. Ao fim do processo as amostras foram então retiradas da câmara e sua massa mensurada novamente em uma balança analítica. A massa após a exposição é denominada massa final (m_f), e a diferença entre m_0 e m_f , como o ganho de massa (Δm).

Nos procedimentos desta análise foram utilizadas amostras de PANI-HF, PANI-HCl e de PANI-H₂SO₄, sendo que na produção de todas as amostras a pressão de prensagem foi de 8695,65 Kfg/cm², e a massa inicial posta na matriz de prensagem foi de 500,0 mg.

5.4 CARACTERIZAÇÃO

Técnicas diferentes de caracterizações foram utilizadas para determinação de comportamento sensor, mecanismo sensor, estudos químicos e de estrutura molecular dos três tipos de materiais diferentes. Para tanto foram empregadas técnicas de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).

As amostras de PANI-HF, PANI-HCl e PANI-H₂SO₄ foram sintetizadas e caracterizadas com FT-IR e DRX antes de serem submetidas à exposição dos gases no reator. Estas análises também foram utilizadas para a definição dos padrões para posteriormente serem empregadas nos estudos dos possíveis efeitos das exposições ao gás de amônia. Análises de MEV e EDS foram empregadas também nesta etapa. Tais análises vieram ao auxílio dos estudos a respeito das diferenças morfológicas e microestruturais superficiais, causadas pelo tipo de ácido empregado no processo de dope da PANI. A partir das micrografias foi possível avaliar detalhes da porosidade superficial. A técnica de EDS, associada aos procedimentos dos ensaios de MEV, foi empregada para a presença dos contraíons na superfície das amostras. Com auxílio do software *imagej* as micrografias, com ampliação de 2000 vezes, foram transformadas em elementos binários, e

posteriormente tiveram o percentual e tamanho médio de poros e irregularidades superficiais mensurados. Tal procedimento foi aplicado para amostras de PANI dopadas com os ácidos HF, HCl, e H₂SO₄.

Após a exposição por 10 minutos em atmosfera de gás amônia as amostras foram submetidas novamente às análises de FT-IR. Tal análise veio com o intuito de verificar as possíveis interações químicas existentes entre a PANI e o gás de amônia.

A técnica de *i versus v* (corrente elétrica *versus* diferença de potencial elétrico) foi aplicada para avaliar as propriedades elétricas da superfície dos três tipos de PANI antes e após a exposição ao gás de amônia.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos nos procedimentos de caracterização da PANI sintetizada com diferentes ácidos e na sua avaliação como sensor de gás amônia.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DA PANI ANTES DA EXPOSIÇÃO AO GÁS DE AMÔNIA.

6.1.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Análises de FT-IR foram realizadas em amostras de PANI obtidas com os três diferentes procedimentos de dopagem antes, e após a exposição à amônia. O comparativo dos espectros de FT-IR obtidos com as diferentes condições de dopagem para as amostras de PANI antes da exposição ao gás de amônia, são apresentados na Figura 6.1.

Os resultados indicam a formação das estruturas poliméricas presentes na polianilina, com padrões de transmitância semelhantes e com pequenas alterações na região do espectro próximos a região de 1000 cm^{-1} , porém com diferentes magnitudes em função do tipo de dopagem.

Nos espectros apresentados, o modo de vibração correspondente ao pico 1559 cm^{-1} é relativo às duplas ligações C=C do anel quinóide da PANI, enquanto o modo de vibração correspondente ao pico 1489 cm^{-1} está relacionado às ligações duplas C=C no anel benzóico (HAN *et al.*, 2005). Ainda, no isômero de esmeraldina da PANI a proporção de benzóides para quinóides é de três para um (três benzenos para um quinóide) (MAIA, 1998).

Os espectros de FT-IR da Figura 6.1 mostram que as áreas relativas e definidas pelos picos de benzóide e quinóide possuem proporções muito próximas a 1:1, portanto longe da proporção estequiométrica proposta pelo modelo molecular da esmeraldina de 3:1. Essa relação é observada para todos os três tipos de dopantes utilizados e corrobora com a observação de que a PANI obtida não é constituída por apenas fases de esmeraldina, mas também por demais fases não condutoras.

Os picos relativos aos modos de vibração das ligações entre carbono e nitrogênio presentes na PANI podem ser observados em 1297 cm^{-1} quando se trata das ligações simples (C-N) e em 1126 cm^{-1} quando

se trata das ligações duplas (C=N) (HAN *et al.*, 2005). Para as amostras dopadas com ácido sulfúrico é observado um pico próximo a 1004 cm^{-1} correspondente aos modos de vibração das duplas ligações entre o enxofre e oxigênio (S=O), podendo ser um contraíon oriundo do ácido sulfúrico (GALIANI *et al.*, 2007). Para as demais PANIs dopadas com os demais ácidos, os contraíons são as espécies de Cl^- e F^- , que não são detectados pelas análises de FT-IR.

A diferença na magnitude dos picos dos espectros normalizados pode estar relacionada com as diferentes quantidades de quinóides, benzóides e demais modos de vibrações presentes nas estruturas da PANI formadas no processo de síntese, porém com iguais proporções, em função do tipo de agente de dopagem empregado. Os resultados indicam o aumento da magnitude em todos os picos em função do tipo de ácido utilizado na dopagem. O espectro para a PANI-HF apresenta maiores magnitudes em relação aos obtidos com a PANI-HCl e PANI- H_2SO_4 , respectivamente, e pode ser um indicativo de que com o agente dopante HF obtém-se maiores quantidades de grupos quinóides e benzóides por unidade de volume da amostra.

Os resultados são indicativos de que os diferentes tipos de contraíons não afetam significativamente as características moleculares da PANI, porém afetam significativamente a quantidade dos grupos quinóide e benzóide por unidade de volume da matriz polimérica. Diferentes agentes dopantes definem diferentes densidades de grupos benzóides e quinóides na matriz de polianilina e pode estar associado com a eletronegatividade dos contraíons. Os contraíons com maior eletronegatividade podem induzir na matriz polimérica maiores quantidades de fases cristalinas e assim, proporcionar diferentes densidades de acordo com o dopante empregado.

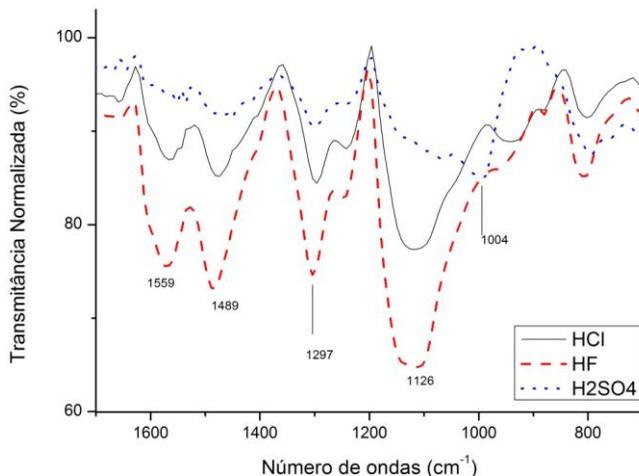


Figura 6.1 –FTIR da PANi dopada com os três diferentes ácidos estudados.

6.1.2 Difração de Raios-X

Em complemento às análises de FT-IR, foram realizadas análises com Difração de Raios-X (DRX) nas amostras de polianilina sintetizadas com diferentes tipos de ácidos dopantes. A Figura 6.2 mostra o comparativo dos difratogramas obtidos com PANI-HF, PANI-HCl e PANI-H₂SO₄.

Os difratogramas mostram padrões com picos de difração semelhantes independente do tipo de ácido adotado na dopagem da PANI. Os resultados indicam que a dopagem com diferentes ácidos não afeta significativamente a estrutura cristalina da PANI, sendo que independente do tipo de contração presente na cadeia polimérica, os difratogramas apresentam os mesmos picos, apenas com diferentes magnitudes. Cada ângulo de difração está relacionado com um plano cristalino, e sua intensidade com a quantidade do respectivo plano na matriz polimérica, e seção de choque para o evento de difração.

Assim, como os picos de difração surgem em iguais posições angulares no difratograma, é possível afirmar que os diferentes ácidos de dopagem não modificam significativamente as características da estrutura cristalina. Porém, por apresentarem diferentes magnitudes, é possível considerar que os diferentes agentes de dopagem empregados promovem diferentes quantidades da fase cristalina.

Em função do tipo de ácido empregado na dopagem da PANI os contraíons incorporados nas cadeias poliméricas possuem diferentes eletronegatividades e raios iônicos, podendo assim, influenciar significativamente no grau de cristalinidade da matriz polimérica. Maior eletronegatividade e maior raio iônico podem favorecer a formação das fases cristalinas e, conseqüentemente, aumentar o grau de cristalinidade da matriz. Os resultados de DRX confirmam esta possibilidade e indicam maiores amplitudes para os picos de difração correspondentes as amostras de PANI-HF, que apresentam contraíons menores e mais eletronegativos. Assim, as amostras de PANI-HF podem apresentar maior grau de cristalinidade que a PANI-HCL e a PANI-H₂SO₄, respectivamente.

Os resultados obtidos por difração de raios-x corroboram com os de FT-IR na afirmativa de que os contraíons mais eletronegativos e com menor raio iônico promovem matrizes poliméricas com maior grau de cristalinidade. As análises de FT-IR indicaram um padrão de picos semelhantes, porém com amplitudes maiores para a PANI-HF, PANI-HCL e PANI-H₂SO₄, respectivamente. Tais resultados mostram que os diferentes tipos de ácidos não afetam o tipo de grupos orgânicos e a composição química das moléculas de polianilina, mas afetam a organização das moléculas em função das características dos contraíons.

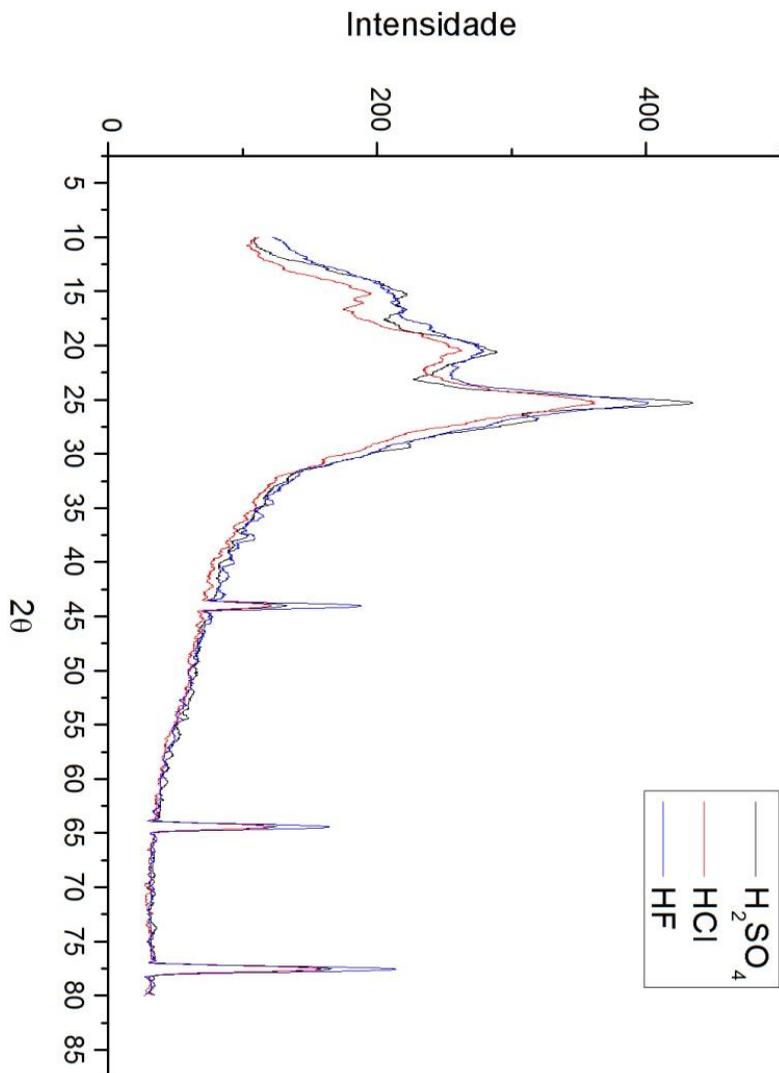


Figura 6.2 -Análises de DRX para a PANI-HF, PANI-HCL e PANI-H₂SO₄, dopadas com diferentes ácidos.

A Figura 6.3 apresenta a densidade das amostras de PANI-HF, PANI-HCl, e PANI-H₂SO₄, produzidas com igual pressão (8695,65 kgf/cm²) e diferentes massas. Os resultados indicam que a densidade das amostras de PANI aumenta de acordo com o agente dopante empregado.

Para iguais massas, a densidade é maior para as amostras de PANI-HF, seguida das amostras de PANI-HCl e PANI-H₂SO₄.

Assim, estes resultados, associados com os resultados de FT-IR e de DRX, são fortes indicativos de que as amostras de PANI-HF possuem maior densidade de fases cristalinas e conseqüentemente maior quantidade de grupos quinóides e benzóides, seguida das amostras de PANI-HCl e PANI-H₂SO₄. Esta diferença está provavelmente associada à diferença do grau de cristalinidade induzida pela diferença da eletronegatividade dos contraíons. O agente dopante HF induz como contraíons a espécie de F⁻, que são mais eletronegativas e proporcionam a formação de maior quantidade de fases cristalinas por unidade de volume da matriz polimérica.

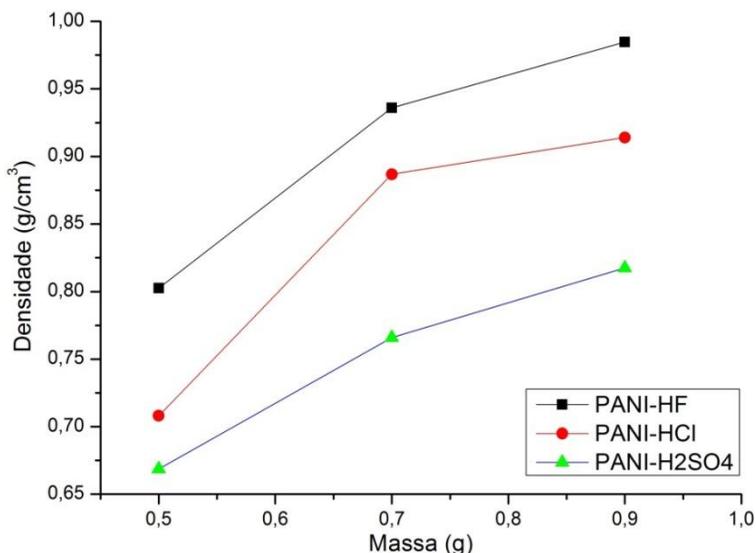


Figura 6.3 - Variação da densidade da amostra com o aumento da massa prensada.

6.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada para a avaliação da morfologia superficial da PANI sintetizadas com diferentes ácidos dopantes. As micrografias e suas correspondentes imagens

binárias são apresentadas nas Figuras 6.4, 6.5 e 6.6, para as amostras de PANI-HF, PANI-HCl e PANIH₂SO₄, respectivamente. Na tabela 6.1 são apresentadas a quantidade de sítios constituídos por poros ou irregularidades superficiais, e a área média destes.

Pode-se observar que o tipo de dopante empregado na síntese da PANI proporciona modificações no tamanho e percentual das áreas irregulares e porosas. Para as amostras de PANI obtidas com contraíons menores, como Flúor e Cloro, as estruturas apresentam superfícies menos acidentadas, com porosidades menores e melhor distribuídas. Para a PANI dopada com ácido sulfúrico, com contraíon maior, ocorre a formação de poros maiores, e maior percentual de área de poros.

As análises químicas pontuais nas superfícies das amostras, por EDS, indicam a presença de nitrogênio, carbono, oxigênio e dos elementos contraíons na matriz polimérica. As análises são apresentadas nas Figuras 6.7, 6.8 e 6.9, para PANI-HF, PANI-HCl e PANI H₂SO₄, respectivamente.

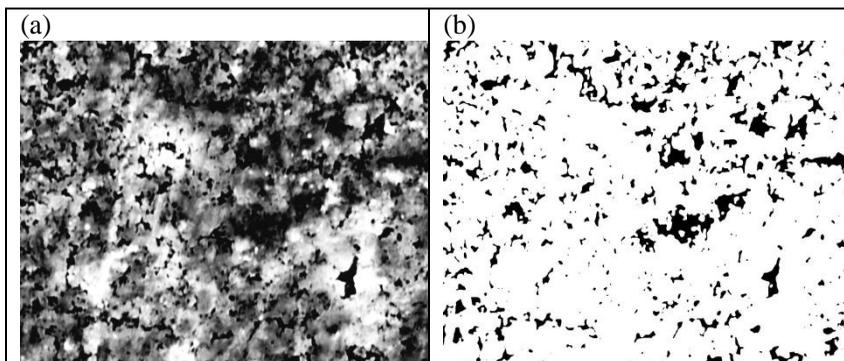


Figura 6.4 - Micrografia com ampliação de 2000x da PANI-HF. (a) Micrografia (b) Forma binária da micrografia.

(a)	(b)
-----	-----

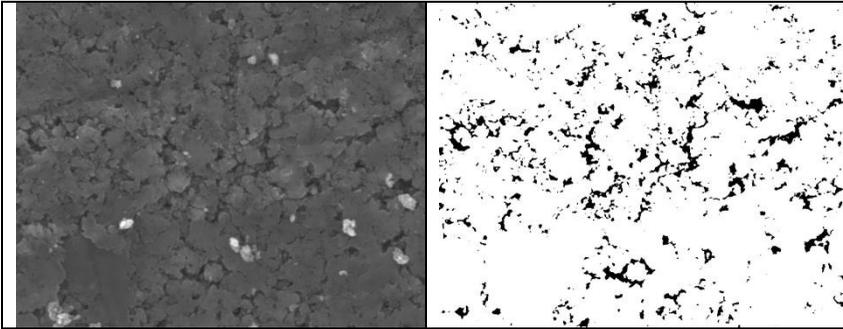


Figura 6.5 - Micrografia com ampliação de 2000x da PANI-HCl. (a) Micrografia (b) Forma binária da micrografia.

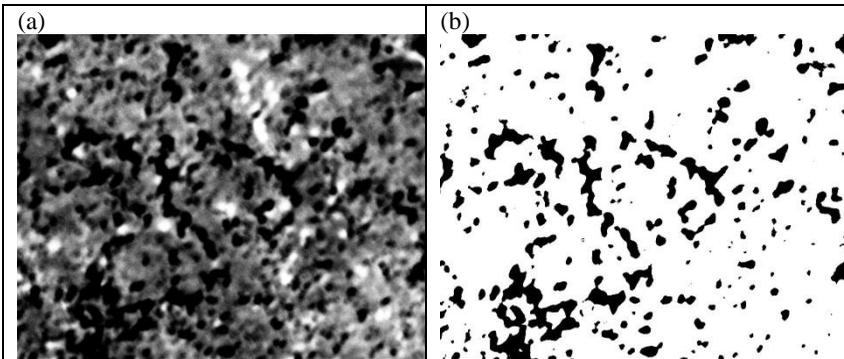


Figura 6.6 - Micrografia com ampliação de 2000x da PANI-H₂SO₄. (a) Micrografia (b) Forma binária da micrografia.

Tabela 6.1 - Análise de tamanho, quantia, e área relativa aos poros e irregularidades superficiais nas diferentes amostras.

Amostra	Contagem de poros e irregularidades superficiais	Área % de poros e irregularidades superficiais
PANI-HF	523	11,6%
PANI-HCl	952	7,5%
PANI-H ₂ SO ₄	258	14,8%

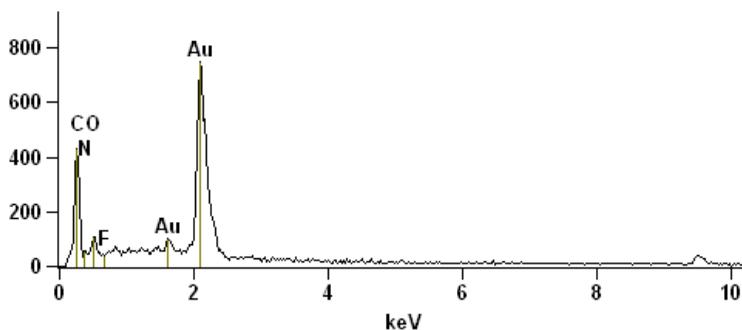


Figura 6.7 - Análise química EDS pontual próximo a superfície da amostra PANI-HF.

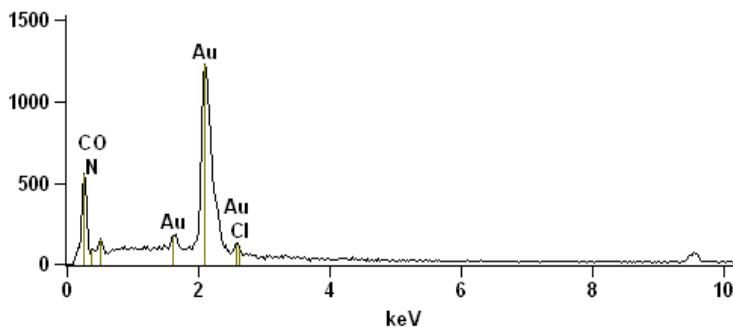


Figura 6.8 - Análise química EDS pontual próximo a superfície da amostra PANI-HCl.

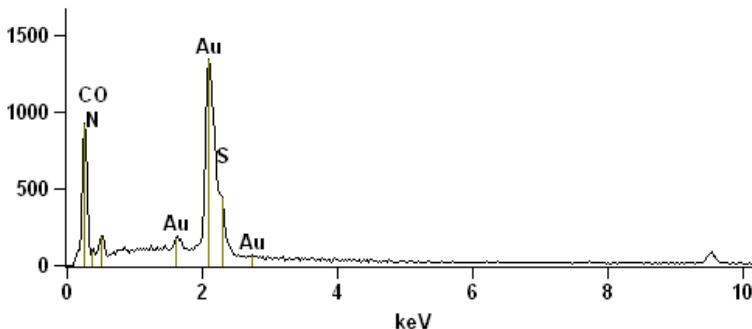


Figura 6.9 - Análise química EDS pontual próximo a superfície da amostra PANI-H₂SO₄.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DA PANI APÓS EXPOSIÇÃO AO GÁS DE AMÔNIA

A Figura 6.10 mostra o comparativo entre os espectros de FT-IR, no intervalo de 1700 cm⁻¹ e 900 cm⁻¹, obtidos das amostras de PANI antes e após a exposição ao gás de amônia.

A Figura 6.10(a) mostra a comparação para as amostras de PANI-HF, a Figura 6.10(b) a comparação para as amostras de PANI-HCl e a Figura 6.10(c) a comparação para as amostras de PANI-H₂SO₄.

Em todas as amostras analisadas o pico 1559 cm⁻¹, relacionado aos modos de vibração das ligações C=C do anel quinóide (HAN *et al.*, 2005), sofreram grande redução na intensidade com a exposição à amônia. Da mesma forma, o pico 1126 cm⁻¹, relacionado aos modos de vibração das ligações duplas entre nitrogênio e anel quinóide (N=Quinóide) (HAN *et al.*, 2005), também sofreram grande redução após a exposição.

É possível observar o surgimento de um forte e largo pico em 1429 cm⁻¹ relativo a presença de íons NH₄⁺ (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007) incorporados na matriz polimérica de polianilina. Tais informações são um forte indicativo da presença de espécies iônicas de amônia interagindo com a estrutura das moléculas de polianilina, e da destruição das estruturas dos quinóides após a exposição ao gás de amônia. Os picos 1489 cm⁻¹ e 1466 cm⁻¹, por sua vez, representam os modos de vibração de benzóides (HAN *et al.*, 2005, SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007) e sua magnitude aumenta após a exposição ao gás de amônia.

Este conjunto de informações, a partir dos espectros de FT-IR, podem ser característicos da redução da fase esmeraldina da PANI para uma nova fase, a leucoesmeraldina, com a redução da molécula, transformando os grupos quinóides para os grupos benzóides. A fase leucoesmeraldina apresenta maior quantidade de grupos benzóides, baixa condutividade elétrica e coloração marrom (WOLSZCZAK; KROH (1996) *apud* MACDIARMID; EPSTEIN (1989), FREITAS, 2000).

Em todos os espectros observam-se picos em regiões próximas a 1080 cm^{-1} após exposição aos ciclos ar/ NH_3 . Segundo Silverstein, Webster e Kiemle (2007) picos de FT-IR nestas regiões podem representar a oxidação do polímero pela ação de oxigênio, e a formação de estruturas oxigenadas, tais como álcoois, fenóis e cetonas. Ainda, picos em 1033 cm^{-1} e 1004 cm^{-1} são fortes indicativos da presença grupos S=O (GALIANI *et al.*, 2007), relativos aos contraíons das moléculas de PANI- H_2SO_4 .

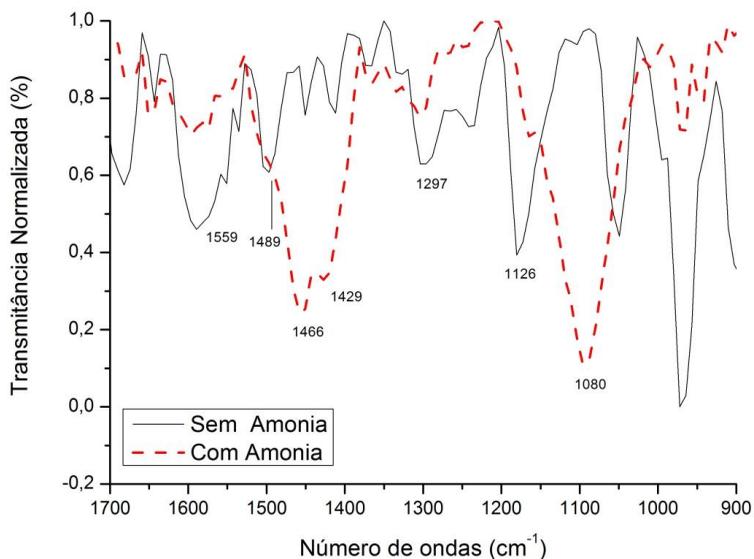


Figura 6.10 (a) - FTIR da PANI-HF antes e após a exposição à gás de amônia.

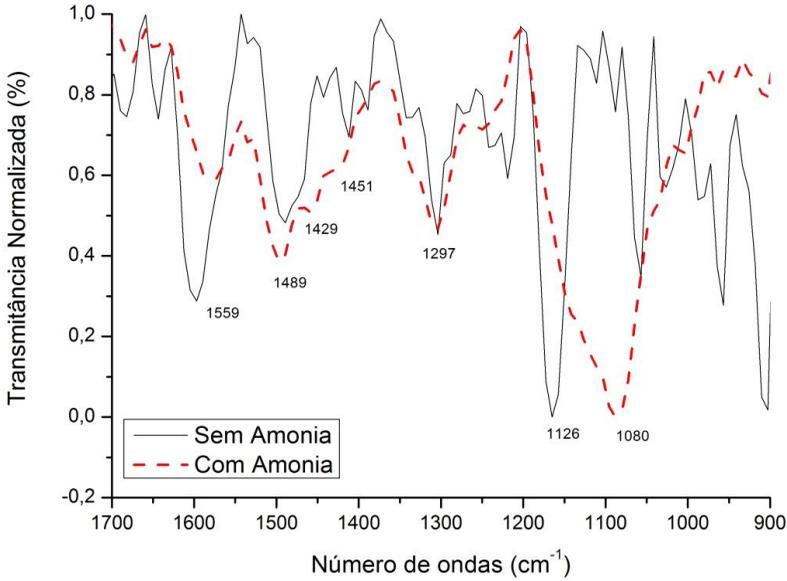


Figura 6.10 (b) - FTIR da PANI-HCl antes e após a exposição à gás de amônia.

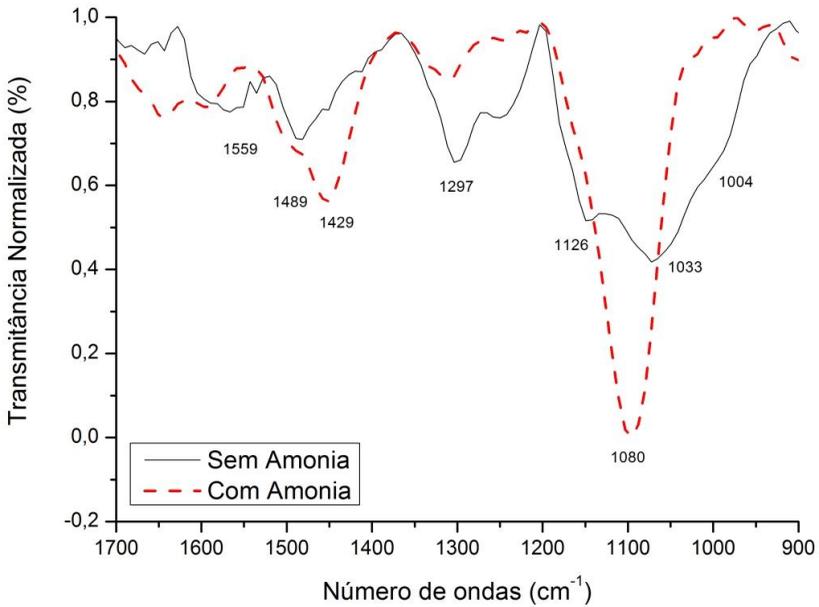


Figura 6.10 (c) - FTIR da PANI- H_2SO_4 antes e após a exposição a gás de amônia.

A PANI em presença de amônia inicia o processo de desdope conforme apresentado na seção 4.1. As moléculas de amônia, em contato com a amostra a polianilina, reagem com as espécies de hidrogênio formando como produto os íons de NH_4^+ . Assim, os hidrogênios são arrancados e a cadeia polimérica é desprotonada, enquanto as espécies de NH_4^+ são incorporadas na matriz polimérica (DEBARNOT; EPAILARD, 2003 *apud* HELENO 2007). Desta forma os contraíons, antes preso à cadeia principal, devido o deslocamento das cargas, ficam livres na matriz polimérica, e a característica condutora das moléculas polianilina são reduzidas.

Informações a respeito do possível processo de redução da polianilina da fase esmeraldina para leucoesmeraldina, também são apresentados pela mudança de coloração das amostras de PANI. Uma vez que a cor do polímero muda conforme o grau de oxidação existente na PANI, a alteração na cor da amostra pode ser atribuída às mudanças do seu grau de oxidação (FREITAS, 2000). As Figuras 6.11, 6.12 e 6.13 mostram a comparação entre as cores das amostras de PANI-HF, PANI-HCl e PANI-H₂SO₄, respectivamente, antes e após a exposição ao gás de amônia. A cor do polímero antes da exposição, verde escuro, é característica da polianilina na forma esmeraldina e a cor marrom-amarelado após a exposição ao gás de amônia, indica a presença da fase reduzida da polianilina denominada leucoesmeraldina.

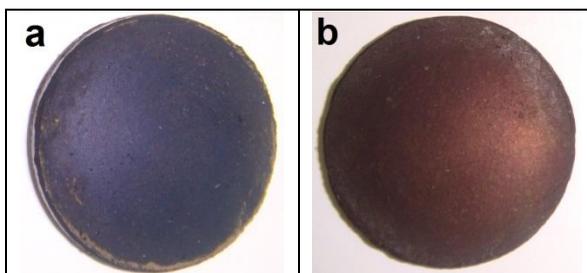


Figura 6.11 - Imagem das amostras de PANI-HF (a) Antes da exposição ao gás amônia (b) após a exposição ao gás de amônia.

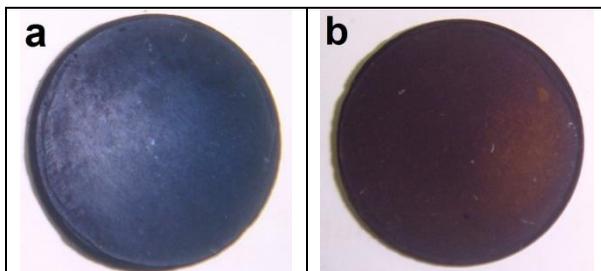


Figura 6.12 -Imagem das amostras de PANI-HCl (a) Antes da exposição ao gás de amônia (b) após a exposição ao gás de amônia.

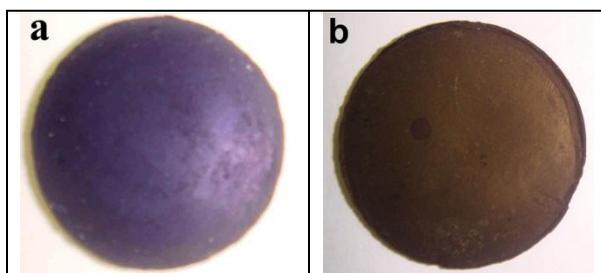


Figura 6.13 -Imagem das amostras de PANI-H₂SO₄ (a) Antes da exposição ao gás de amônia (b) após a exposição ao gás de amônia.

As Figuras 6.14(a) e 6.14(b) apresentam o comparativo entre os espectros de FT-IR obtidos com as amostras de PANI-HF, PANI-HCL e PANI-H₂SO₄ após a exposição ao gás de amônia para diferentes intervalos de número de onda. Observa-se que a presença de amônia não altera o padrão dos picos de FT-IR. Os espectros apresentam diferentes magnitudes para os picos em função do tipo de ácido adotado como agente dopante. Quanto maior a eletronegatividade do contraíon, são observados picos de maior intensidade. Após exposição à amônia, esta relação manteve-se a mesma, sendo a maior intensidade para PANI-HF, seguida pela PANI-HCl, e PANI-H₂SO₄.

A Figura 6.14(a) mostra um comparativo entre os espectros de FT-IR para os três materiais na região entre 1600 cm⁻¹ e 1200 cm⁻¹. Observa-se nessa região a formação de íons de amônia, pico em 1429 cm⁻¹. A formação de tal estrutura se mostrou dependente da eletronegatividade do contraíon gerado no processo de dopagem. Com a aplicação do ácido HF, que proporciona contraíons mais eletronegativos dentre os testados, a magnitude é maior e indica a fixação na estrutura

de polianilina de maiores quantidades de íons de amônia, enquanto que com o ácido H_2SO_4 , menos eletronegativo, os picos são menores e indicam menores quantidades de íons de amônia na estrutura polimérica.

O pico em torno de 1300 cm^{-1} , referente aos modos de vibração das ligações simples entre carbono e nitrogênio (C-N) também sofreu modificações na magnitude em função do tipo de ácido empregado na dopagem. A PANI-HCl apresentou a maior quantidade de modos de vibração referentes às ligações C-N, sendo seguida pela PANI-HF e PANI- H_2SO_4 , respectivamente. A faixa de espectro compreendida na região de 1260 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , segundo Silverstein, Webster e Kiemle (2007), indica uma possível oxidação do polímero.

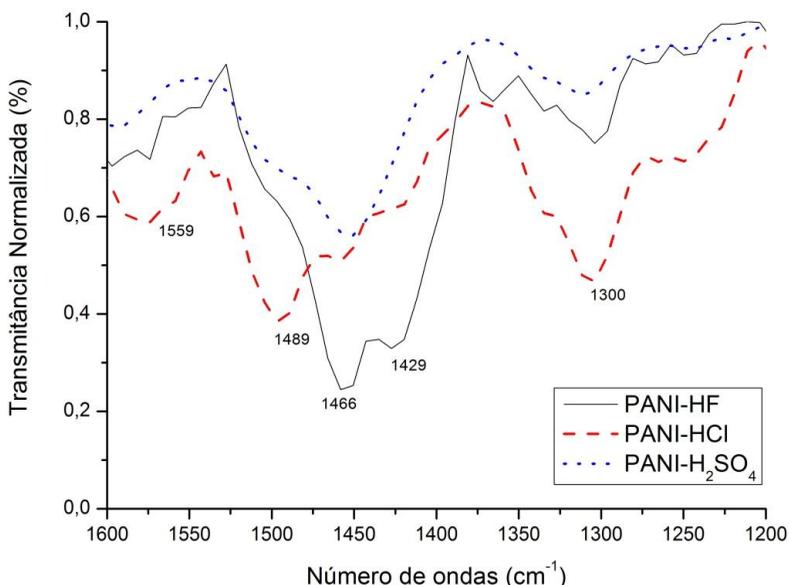


Figura 6.14 (a) – Comparativo do FT-IR, na região de 1600 a 1200 cm^{-1} , da PANi após exposição ao gás de amônia.

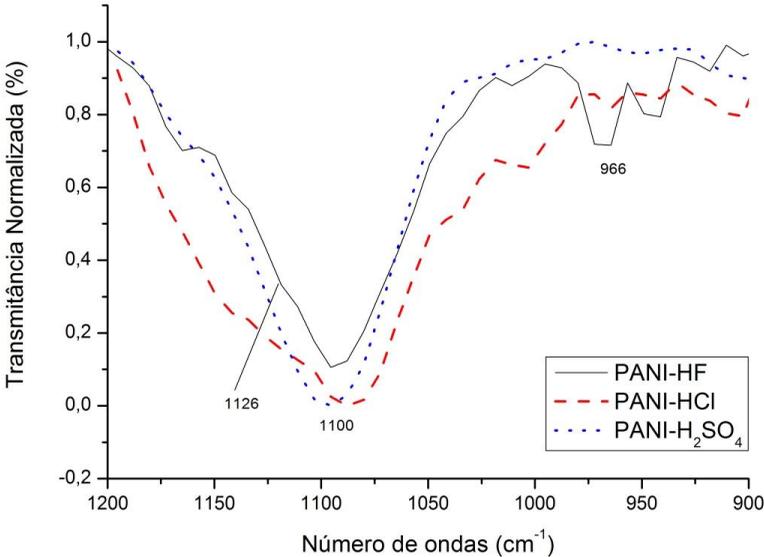


Figura 6.14 (b) - Comparativo do FT-IR, na região de 1200 a 900 cm⁻¹, da PANi após exposição ao gás de amônia.

6.3 ANÁLISE DE GANHO DE MASSA

As análises de ganho de massa das amostras de PANI-HF, PANI-HCl e PANI-H₂SO₄ foram realizadas considerando o peso das amostras antes e após a exposição ao gás de amônia. Os valores de massa apresentados na tabela 6.2, indicam maior ganho de massa para as amostras de polianilinas dopadas com os agêndes HF e HCl.

O maior ganho de massa das PANI-HF e PANI-HCl podem ser atribuídos às reações da superfície das amostras com as moléculas do gás amônia e com a eletro-afinidade dos contraíons presentes na estrutura da polianilina. As amostras de PANI-HF e PANI-HCl, com contraíons de maior eletro-afinidade, apresentaram maior ganho, 2,77% e 3,14%, respectivamente, enquanto as amostras de PANI-H₂SO₄ apresentam o ganho de 1,57% no mesmo período de exposição de 10 minutos em gás amônia.

Outro fator importante é o tipo de porosidade observado pelas micrografias de MEV. As amostras de PANI-HF e PANI-HCl apresentam menor percentual de área porosa na superfície, boa distribuição ao longo da superfície, e menor área média dos poros, ocasionando assim uma maior área específica de contato entre o gás e o polímero. Assim, as amostras com contraíons de maior

eletronegatividade apresentam maior área superficial para reações com as moléculas do gás de amônia e como consequência o aumento da quantidade de espécies iônicas de amônia adsorvidas na superfície. Isso ocasiona o ganho de massa e a diminuição da condutividade elétrica da superfície pela redução da fase esmeraldina em leucoesmeraldina, de acordo com os resultados da caracterização elétrica.

Tabela 6.2 -Ganho de massa após 10 min de exposição ao gás amônia

	Massa sem exposição (g)	Massa com exposição (g)	Ganho de massa (g)	Ganho de massa (%)
PANI-HF	0.535	0.550	0.015	2.770%
PANI- HCl	0.490	0.506	0.016	3.140%
PANI-H ₂ SO ₄	0.439	0.446	0.007	1.548%

6.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA: I *VERSUS* V

As informações a respeito das características elétricas das superfícies das amostras de polianilinas dopadas com diferentes ácidos foram obtidas por meio de curvas do tipo i vs v (corrente elétrica *versus* diferença de potencial). Os testes i vs v foram aplicados em amostras de PANI antes da sua exposição ao gás de amônia e após a sua exposição. A Figura 6.15 mostra as curvas i vs v obtidas na superfície das amostras de PANI dopadas com diferentes ácidos antes da exposição ao gás de amônia.

Todas as curvas i vs v apresentam comportamento linear, característico da dominância de mecanismos de condução do tipo ôhmico no polímero entre o intervalo de 0 V a -0,5 V. As amostras de PANI dopadas com ácido clorídrico apresentam maior condutividade, enquanto as amostras dopadas com HF e H₂SO₄ são menores e não apresentam diferenças significativas.

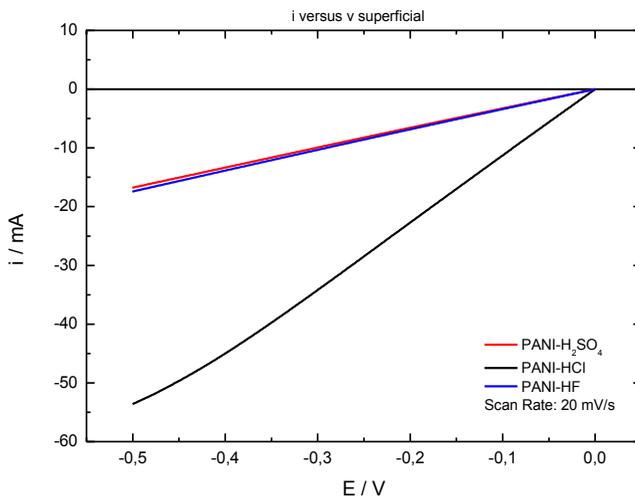


Figura 6.15 - Comparativo entre as curvas i vs v obtidas na superfície das amostras de PANI antes da exposição ao gás de amônia.

A Figura 6.16 mostra as curvas i vs v obtidas a partir das medidas elétricas na superfície das amostras de PANI dopadas com diferentes ácidos após a exposição no gás de amônia. Os resultados indicam que a exposição ao gás de amônia reduz drasticamente a condutividade elétrica para todas as condições de dopagem da polianilina. Porém, as amostras de PANI-HCl continuam com valores de corrente superiores às demais, um indicativo de que a condutividade elétrica da PANI-HCL continua sendo superior às amostras de PANI-H₂SO₄ e de PANI-HF.

São observadas variações significativas na condutividade elétrica da superfície das amostras após a exposição ao gás de amônia, tendo em vista a alta variabilidade da corrente elétrica apresentada nas curvas i vs v . A exposição favorece reações entre as moléculas de polianilina e de amônia, que reduzem a quantidade de grupos quinóides e favorece o aumento da quantidade de benzóides, caracterizando a redução da fase esmeraldina (condutora) para fase leucoesmeraldina (pouco condutora). Estas reações ocorrem ao longo de toda a superfície das amostras exposta ao gás de amônia, e não ocorre de forma uniforme. Assim, proporcionando a diminuição da condutividade elétrica da superfície e de forma desuniforme.

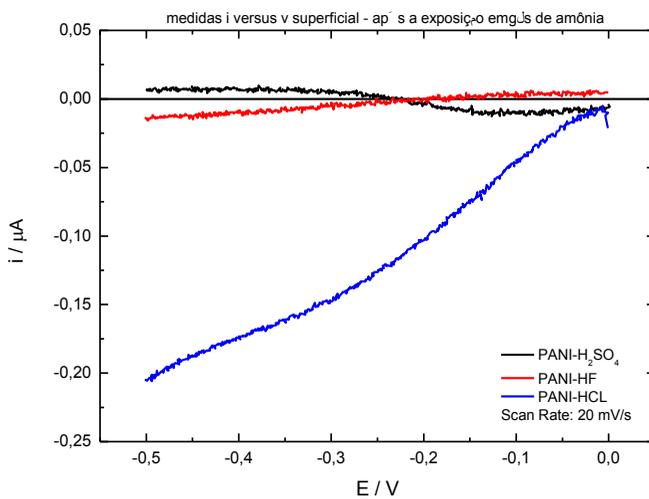


Figura 6.16 - Comparativo entre as curvas i vs v obtidas na superfície das amostras de PANI após exposição ao gás de amônia.

7 CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA COMO ELEMENTO SENSOR DE GÁS AMÔNIA

As curvas de resposta ao gás de amônia foram realizadas conforme o procedimento descrito na seção 5.3.3. Os quatro primeiros minutos de exposição foram utilizados para a medição da resistência inicial das amostras; os seis minutos seguintes para o processo de ativação dos mecanismos sensores; e a partir do décimo minuto as medidas de sinal de resistência foram iniciadas.

A Figura 7.1 mostra um comparativo da resposta ao gás de amônia para os três diferentes materiais testados, PANI-HF, PANI-HCl e PANI-H₂SO₄. Os resultados mostram que na presença de amônia ocorre o decréscimo da resistência elétrica das amostras de PANI e na presença de ar a resistência elétrica aumenta drasticamente, cerca de 60000 vezes.

As amostras de PANI-HCl apresentaram maiores diferenças de resistência elétrica comparadas com as amostras de PANI-H₂SO₄ e PANI-HF. Porém, as amostras de PANI-HF apresentaram maior regularidade e estabilidade diante aos ciclos de amônia-ar.

A exposição das amostras de PANI ao gás de amônia promove reações na superfície envolvendo as moléculas de polianilina e seus contraíons com as moléculas de amônia. Estas reações, constatadas pelos resultados de FT-IR, diminuem a quantidade de grupos quinóides e a condutividade elétrica da superfície, conforme a caracterização elétrica, formando as fases leucoesmeraldina.

O contato das espécies do gás NH₃ na superfície da polianilina promove a redução da superfície para a fase leucoesmeraldina e gera como produtos as espécies NH₄⁺ (DEBARNOT; EPAILARD, 2003 *apud* HELENO 2007). As espécies NH₄⁺ podem adsorver na superfície ou se difundirem pelos poros ao volume das amostras e, mesmo na fase leucoesmeraldina, contribuirão positivamente para a condutividade elétrica da superfície e do volume das amostras de PANI.

Por sua vez, a presença de um fluxo de ar no interior do reator proporciona a extração por arraste das espécies iônicas de amônia da superfície, que desempenham o papel de contraíons e estão disponíveis para a condução iônica. Assim, a exposição ao ar pode afetar negativamente a condutividade elétrica da superfície, mesmo na fase leucoesmeraldina, e aumentar os valores de resistência elétrica da polianilina na presença de ar.

A maior sensibilidade apresentada pelas PANI-HF e PANI-HCl pode ser atribuída a melhor regularidade superficial encontrada nestas amostras. Com poros menores e melhor distribuídos, os íons NH_4^+ encontrados na superfície são facilmente retirados quando exposto ao fluxo de ar, fazendo com que sua resistência elétrica aumente rapidamente. Por sua vez, a melhor estabilidade apresentada pela PANI-HF pode ser conferida provavelmente a seu maior grau de cristalinidade, que proporciona maior quantidade de sítios ativos na superfície disponíveis para reação, colaborando assim para que a resposta elétrica se mantenha estável após vários ciclos. As figuras 7.2, 7.3 e 7.4 apresentam esquematicamente uma proposta para o processo de adsorção e também de retirada do gás de amônia na superfície dos respectivos materiais.

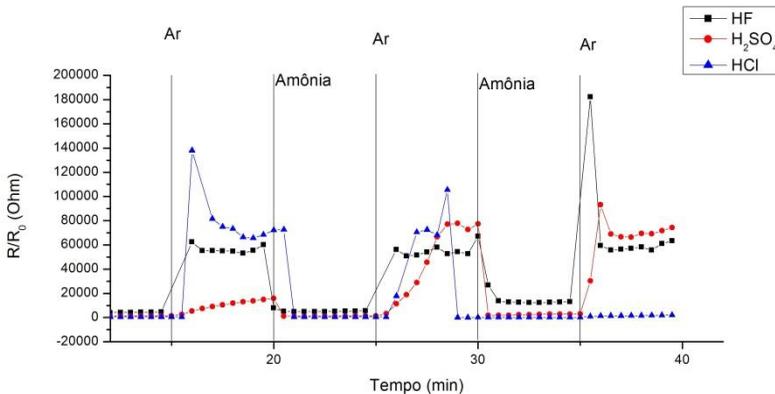


Figura 7.1 - comparativo da resposta à amônia dos três diferentes materiais testados.

As Figuras 7.5, 7.6 e 7.7 mostram um comparativo entre o tempo necessário para a ativação em ambiente de gás amônia e a espessura das amostras em função dos diferentes dopantes utilizados.

Quando comparado os diferentes tipos de dopantes utilizados a PANI- H_2SO_4 se mostrou mais sensível, sendo que para todas as diferentes espessuras o tempo de ativação não se alterou. A PANI-HCl apresentou o maior tempo de ativação, sendo necessária a conclusão de até três ciclos para as amostras. A PANI-HF apresentou tempos de ativação intermediários, de um ciclo, dois ciclos e três ciclos.

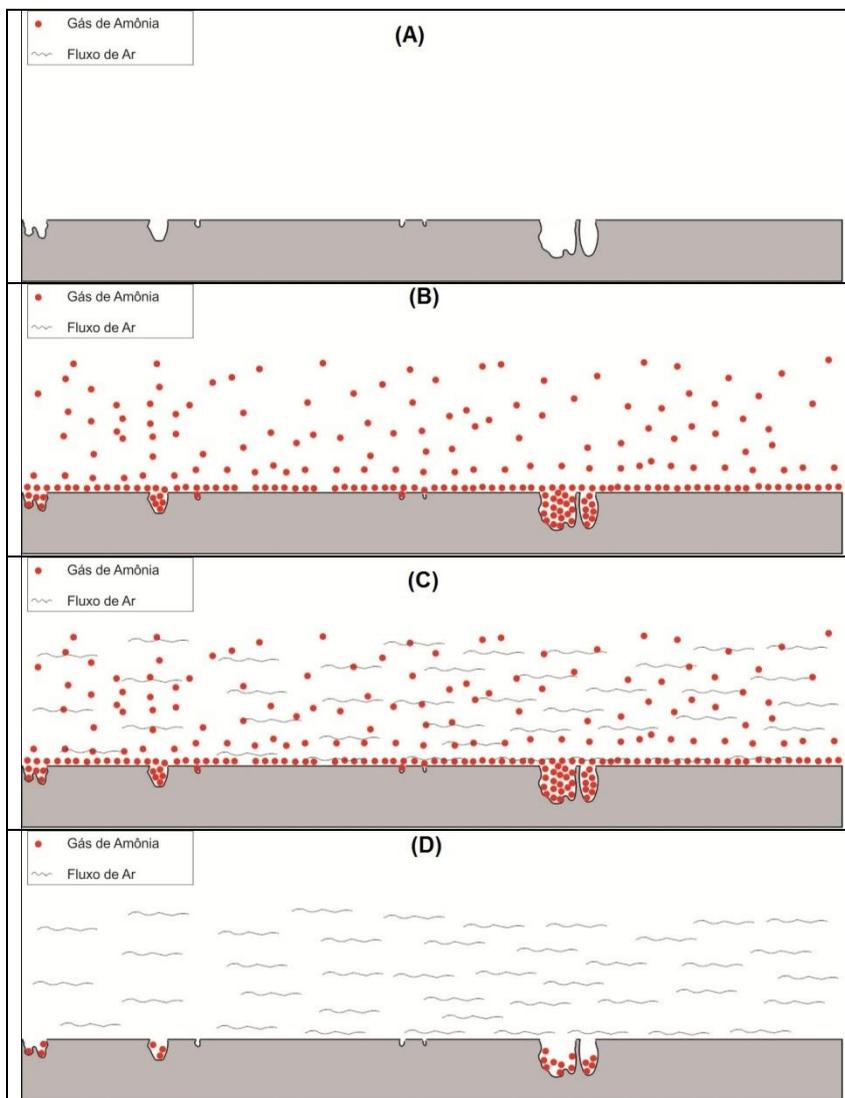


Figura 7.2 - Esquema ilustrado do processo de adsorção e retirada do gás de amônia na superfície da PANI-HF, (A) Superfície da amostra, (B) ataque de amônia à superfície do material, (C) fluxo de ar e o processo de retirada do gás de amônia, (D) superfície do material após exposição ao gás de amônia.

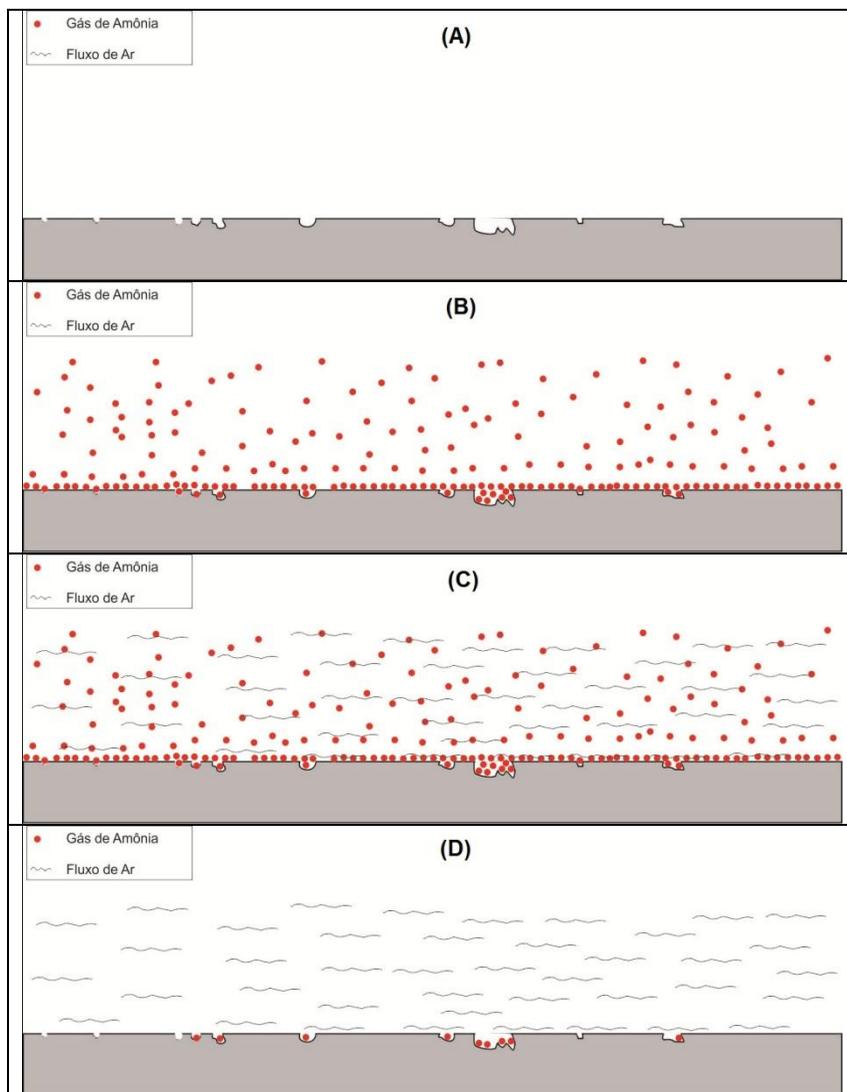


Figura 7.3 - Esquema ilustrado do processo de adsorção e retirada do gás de amônia na superfície da PANI-HCl, (A) Superfície da amostra, (B) ataque de amônia à superfície do material, (C) fluxo de ar e o processo de retirada do gás de amônia, (D) superfície do material após exposição ao gás de amônia.

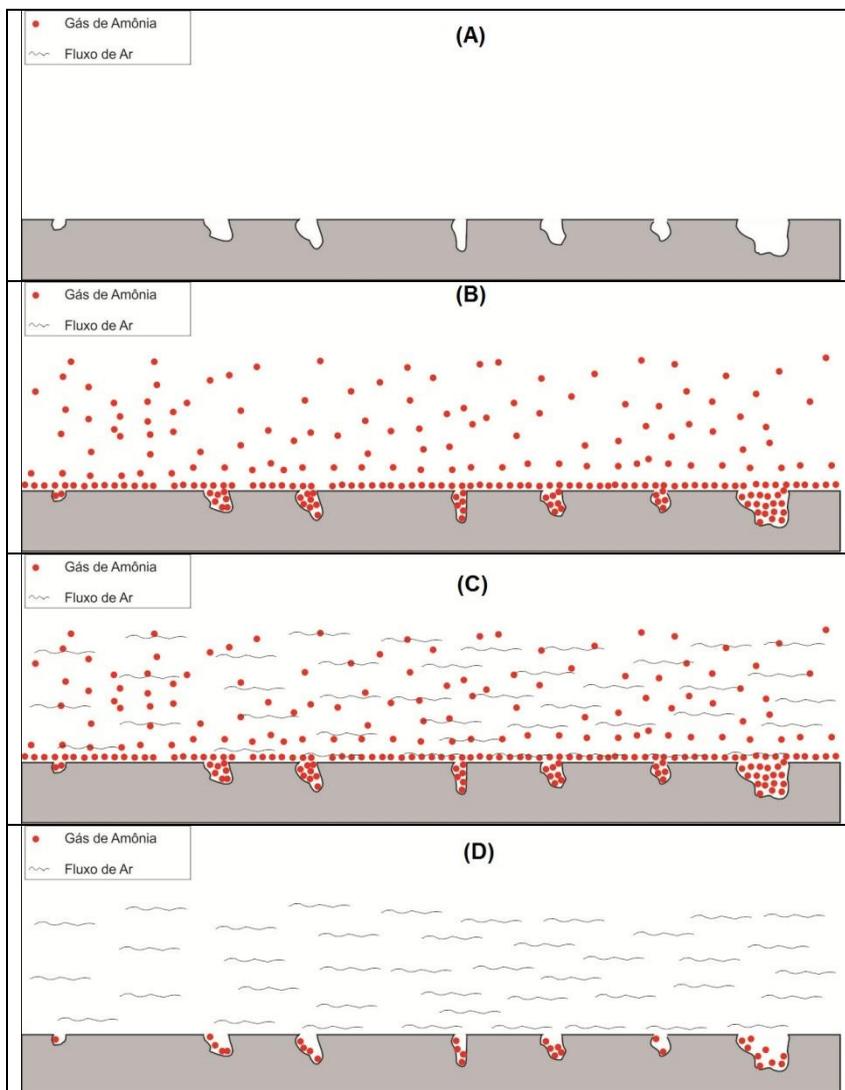


Figura 7.4 - Esquema ilustrado do processo de adsorção e retirada do gás de amônia na superfície da PANI-H₂SO₄, (A) Superfície da amostra, (B) ataque de amônia à superfície do material, (C) fluxo de ar e o processo de retirada do gás de amônia, (D) superfície do material após exposição ao gás de amônia.

A Figura 7.8 apresenta a relação entre o tempo de ativação e a espessura da amostra para cada tipo de agente dopante empregado. Os

resultados evidenciam tempos maiores para as amostras de PANI-HCl, seguido das amostras de PANI-HF e PANI-H₂SO₄. As amostras de PANI com contraíons de maior eletro-afinidade apresentam forte dependência com a espessura, enquanto as amostras de PANI-H₂SO₄, além de apresentarem menores tempos, não apresentaram dependência da espessura no tempo de ativação.

No entanto, associando com os resultados de sensibilidade resistiva, apresentados na Figura 7.1, somente a partir de 25 minutos de exposição as amostras de PANI-H₂SO₄ apresentaram valor definido e estabilizado para os sinais cíclicos. Assim, mesmo com tempos de ativação menores, as amostras com contraíons de maior eletro-afinidade apresentaram resultados cíclicos já em tempos de exposição de 12 minutos.

Por apresentarem maior quantidade de poros as amostras de PANI-H₂SO₄ possuem menor área de superfície para a adsorção das espécies de NH₄⁺, porem os grandes poros e irregularidades existentes neste, corroboram para um grande acumulo de gás de amônia nas regiões acidentadas da superfície. Este acumulo de amônia proporciona em tais regiões maior taxa de liberação NH₄⁺, ocasionando uma pequena e rápida resposta cíclica ao gás de amônia de forma independente da espessura da amostra, porém a estabilização do sinal vem posteriormente com a ativação completa da superfície.

Por sua vez, as amostras de PANI-HF e PANI-HCl apresentam forte dependência do tempo de ativação com a espessura. Com o aumento da espessura destas amostras a regularidade da superfície é aumentada, e consequentemente a área disponível para a adsorção diminui. Tal mudança proporciona ao material a necessidade de maior tempo para que ocorra a adsorção mínima das espécies de NH₄⁺, consequentemente aumentando o tempo de ativação com o aumento da espessura.

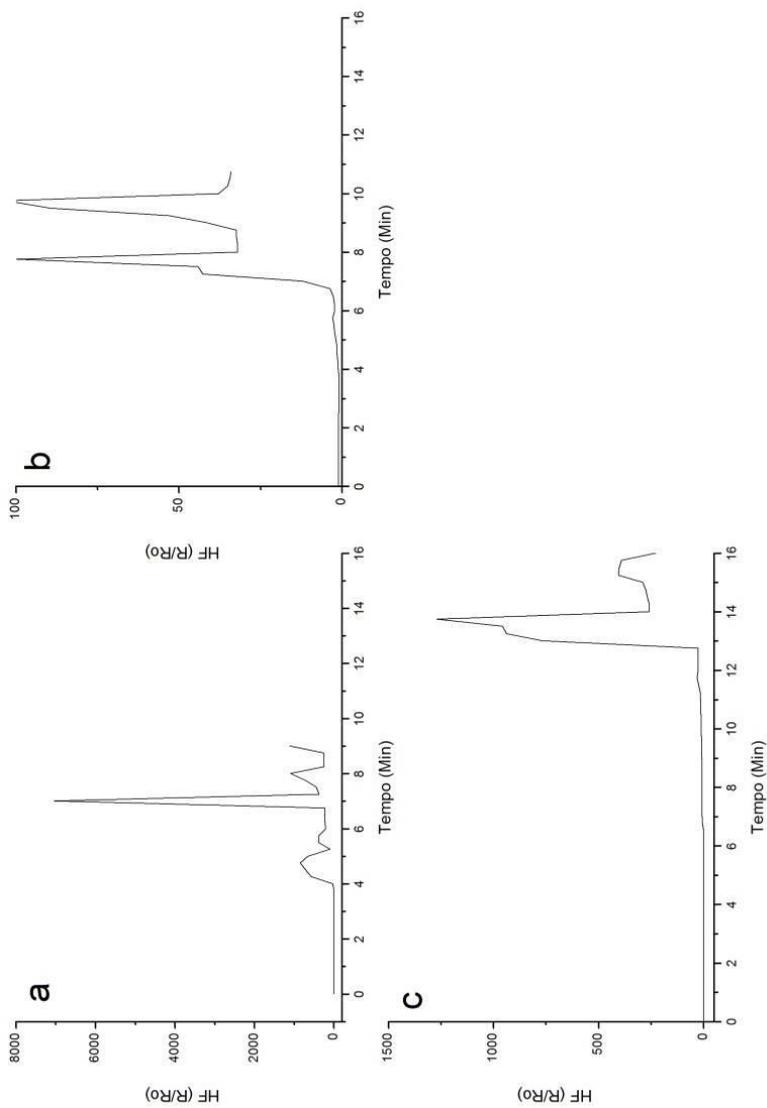


Figura 7.5 - Análise de Ta para diferentes espessuras de PANI-HF: (a) 1,5 mm (b) 1,8 mm e (c) 2,6 mm.

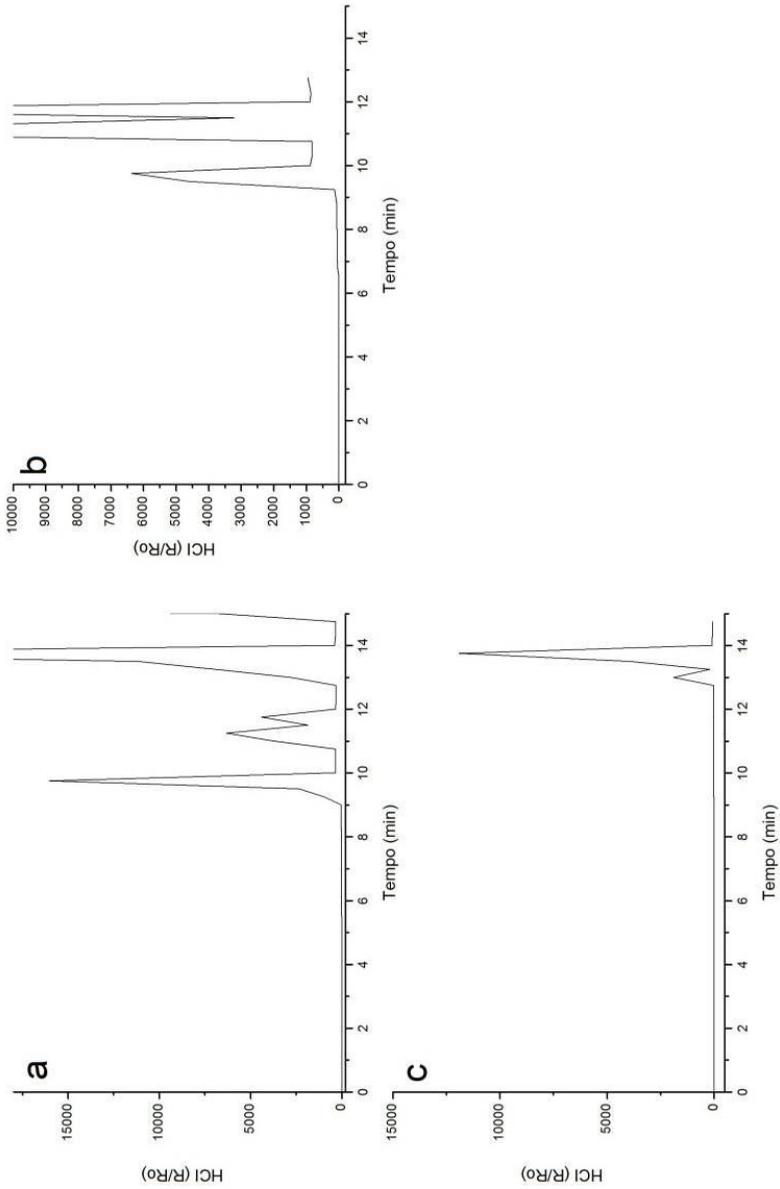


Figura 7.6 - Análise de Ta para diferentes espessuras de PANI-HCl: (a) 1,7mm (b)1,9mm (c) 2,37mm.

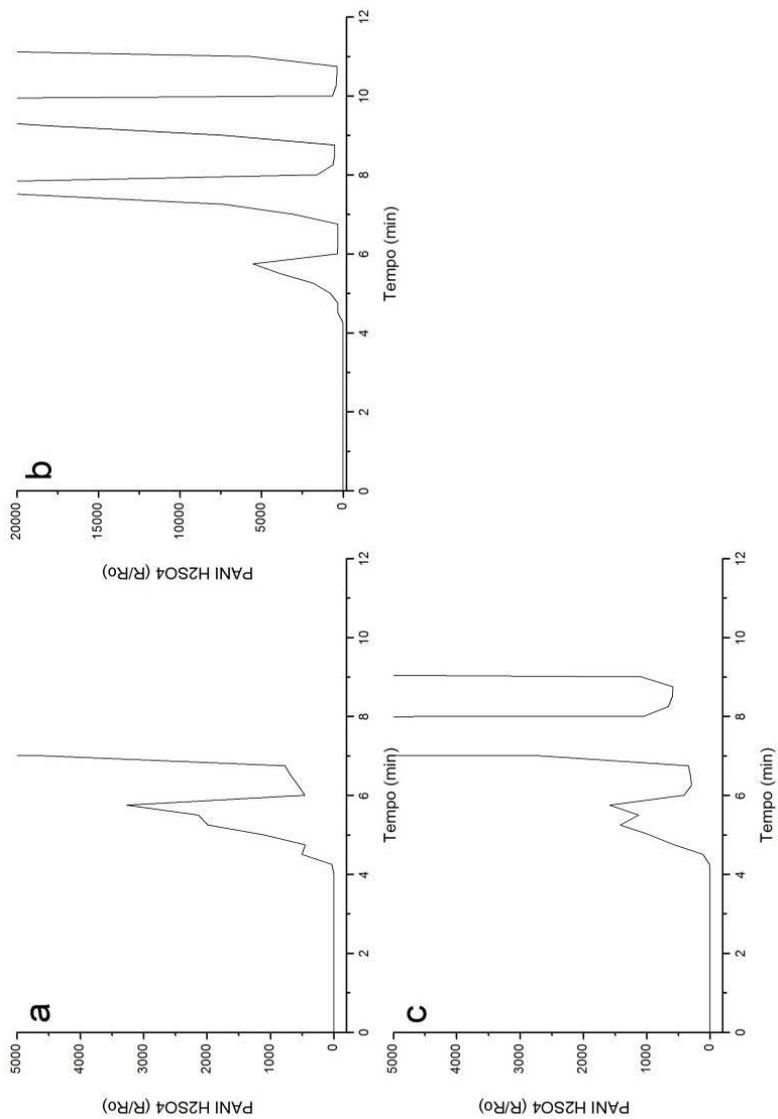


Figura 7.7 - Análise de Ta para espessura de PANI-H₂SO₄: (a) 1,8mm (b) 2,2mm (c) 2,65mm.

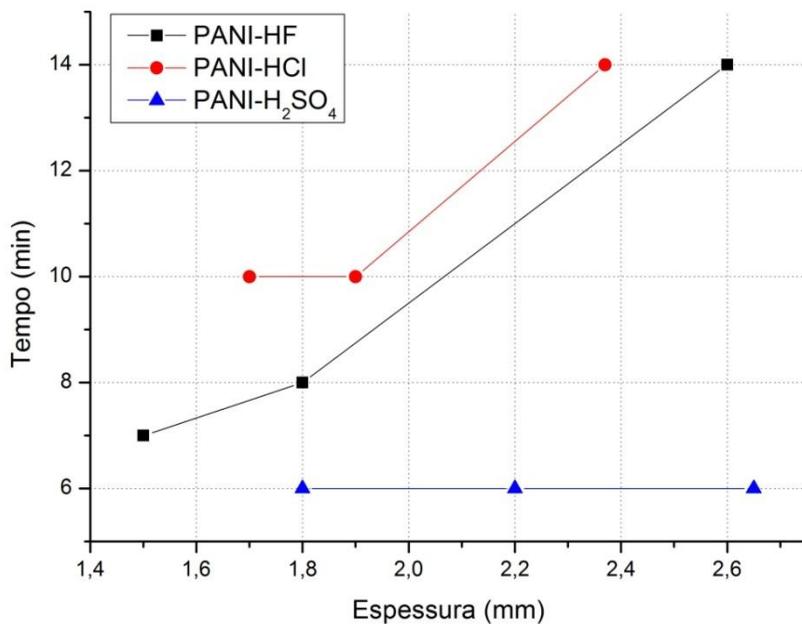


Figura 7.8 - Variação do tempo de ativação das diferentes amostras com o aumento da espessura das pastilhas.

8 CONCLUSÃO:

As análises de EDS realizadas na superfície das amostras detectaram a presença dos elementos flúor, enxofre e cloro respectivamente em PANI-HF, PANI-H₂SO₄ e PANI-HCl. As análises de FT-IR demonstraram, para todas as amostras, padrões normais relativos à polianilina. Em tal análise também se observou que, em todas as amostras, a proporção de benzeno e quinóide são diferentes do padrão proposto na literatura para forma pura de esmeraldina, indicativo este da coexistência de diversas fases, tais como pernigranilina e leucoesmeraldina, juntamente com a fase esmeraldina.

As análises de FT-IR realizadas após exposição ao gás de amônia comprovou a formação de NH₄⁺, sendo sua quantia proporcional à eletronegatividade do contraíon utilizado no processo de dopagem. Em todas as amostras submetidas ao gás, os picos de absorção relativos as ligações C=Q sofreram grande redução demonstrando assim a ocorrência de redução das cadeias poliméricas. As amostras, após exposição ao gás de amônia, sofreram alteração também na tonalidade da superfície, confirmando assim, que em contato com o gás de amônia, a polianilina sofre uma redução passando da fase esmeraldina para fase leucoesmeraldina.

A microestrutura da PANI se mostrou dependente do tipo de ácido empregado no processo de dope. Conforme se pode observar nas análises de DRX, ácidos cuja estrutura molecular é grande – como o ácido sulfúrico – proporcionou menor percentual cristalino. Para os pequenos raios iônicos do flúor e cloro, o percentual cristalino se mostrou diretamente proporcional à eletronegatividade dos contraíons liberados no processo de dope, sendo a PANI-HF mais cristalina que a PANI-HCl. O tamanho molecular, e a eletronegatividade dos contraíons, também se mostraram determinantes na morfologia das superfícies. As análises de MEV mostraram que para o ácido sulfúrico, portador de grande raio molecular, a estrutura superficial apresentou grandes e mal distribuídos poros e irregularidades, enquanto que os materiais dopados com os ácidos HF e HCl apresentaram, na superfície, melhor distribuição de poros e irregularidades, e em menores quantidades.

As análises elétricas antes e depois da exposição ao gás de amônia demonstraram que todos os materiais analisados apresentaram boa condução elétrica, sendo que esta sofre uma grande queda após exposição ao gás. Quando comparado à condutividade elétrica entre os diferentes materiais antes de serem expostos ao gás, pode-se observar

uma maior condutividade para a PANI-HCl, seguida pela PANI-HF e PANI-H₂SO₄.

Os resultados das análises sensoras ao gás de amônia indicam que na presença do gás amônia ocorre o decréscimo da resistência elétrica das amostras de PANI, enquanto que na presença de ar, a resistência elétrica aumenta drasticamente, cerca de 60000 vezes. As amostras de PANI-HCl apresentaram maiores diferenças de resistência elétrica comparadas com as amostras de PANI-H₂SO₄ e PANI-HF. Porém, as amostras de PANI-HF apresentaram maior regularidade e estabilidade diante aos ciclos de amônia-ar. Tal fenômeno é consequência da boa regularidade superficial nas amostras de PANI-HF.

A relação entre o tempo de ativação das amostras se mostraram dependentes da espessura do corpo de prova e do tipo de ácido utilizado no processo de dope. Para uma mesma espessura, os resultados evidenciaram tempos maiores para as amostras de PANI-HCl, seguido das amostras de PANI-HF e PANI-H₂SO₄.

9 REFERÊNCIAS

AIROUDJ, A. *et al.* Development of an optical ammonia sensor base on polyaniline/epoxy resin (SU-8) composite. **Talanta**, [S.l], v. , n. 77, p.1590-1596, 2009.

ARSAT, R. *et al.* Hydrogen gas sensor based on highly ordered polyanilinenanofibers. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.l],v. , n. 137, p.529-532, 2009.

AYAD, M.m. *et al.* Phosphoric acid pH sensors based on polyaniline films. **Current Applied Physics**, [S.l],n. 10, p.235-240, 2010.

BRÉDAS, J.l.; STREET, G. B..Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.*, [s.l], p. 309-315. jul. 1985.

BHADRA, Sambhuet. al; Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, **Progress in Polymer Science**, [S.l], v. 34, p. 783-810, 2009.

CARINHANA JUNIOR, Dermeval. **Desenvolvimento de Célula Fotovoltaica Utilizando Polianilina e Eletrólito Polimérico**. 1999. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

CATHARINO, Silvia Cileni R.. **Dispositivo de armazenamento de energia utilizando Polianilina e Eletrólito Polimérico**. 1999. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

CHOUHDURY, Arup. Polyaniline/Silver nanocomposites: Dielectric properties and ethanol vapour sensitivity. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.l], n. 138, p.318-325, 2009.

CLARK, N.b.; MAHER, L.j..Non-contact, radio frequency detection of ammonia with a printed polyaniline sensor.**Reactive&FunctionalPolymers**,[S.l], n. 69, p.594-600, 2009.

DE PAOLI, Marco-A.; MENESCAL, Rogério K.. Polímeros Orgânicos Condutores de Corrente Elétrica: Uma revisão. **Química Nova**, Campinas, v. 9, n. , p.133-140, 1986.

FAEZ, Roselena. **Blendas de APDM e Polianilina Preparadas por Mistura Mecânica**: Obtenção de um Elastômero Condutor. 1999. 149 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

FERREIRA, Alexandre de Oliveira. Materiais Híbridos Condutores Elétricos de SBR-PAni-Argila Obtidos por Polimerização in situ. 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Vale do Paraíba, São José Dos Campos, 2008.

FREITAS, Patrícia Scandiucci de. **Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento**. 2000. 77 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

GIRO, Ronaldo. Estudo da estrutura eletrônica de copolímeros de polianilina. 2000. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física GlebWataghin, Campinas, 2000.

GIROTTTO, Emerson M.; PAOLI, Marco-A. De. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: Importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, [S.l], v. 3, n. 22, p.358-368, 1999.

HELENO, Cassia MassucatoNishijima. Preparação e caracterização de sensores de amônia baseados em filmes ultrafinos de polianilina e polianilina-ftalocianinas. 2007. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

KAN, Jinqing *et al*; Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in the presence of magnetic field and samarium chloride, **European polymer journal**, [S.l], v. 42, p. 2004-2012, 2006.

LI, Xiaoxuan; JU, Ming; LI, Xingwei. Chlorine ion sensor based on polyaniline film electrode. *Sensors And Actuators B*, [S.l], n. , p.144-147, 2004.

LUO, Kun; SHI, Nanlin; SUN, Chao. Thermal transition of electrochemically symthesized polyaniline. **Polymer Degradation And Stability**, [S.l], n. 91, p.2660-2664, 2006.

MACDIARMID, Alan G.; EPSTEIN, Arthur J..Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, [S.l], n. 69 , p.85-92, 1995.

MAIA, Daltamir Justino. **Intercalação de Polianilina em Composto Lamelar e suas Propriedades eletro-e Fotoeletroquímicas**. 1998. 123 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

MARTINS, Cristiane Reis. **Blendas de polianilina e poliestireno obtidas por processamento reativo**: Preparação e caracterização. 2002. 152 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

MATTOSO, Luiz Henrique C.. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, São Carlos, v. 19, n. 4, p.388-399, 1996.

MIQUELINO, Fernando Luís de Castro. **Comportamento Fotoeletroquímico da Polianilina**. 1991. 115 f. Tese (Mestrado) - Departamento de Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

MITZAKOFF, Sérgio. **Blendas de polianilina e plásticos de engenharia**. 1997. 66 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

PUD, Alexander *et al*; Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers, **Progress in polymer science**, [S.l], v. 28, p. 1701-1753, 2003.

SADEK, A.Z. *et al*; Doped dedoped polyaniline nanofibre based conductometric hydrogen gas sensors, **Sensors and actuators A physical**, [S.l], v. 139, p. 53-57, 2007.

SENGUPTA, Partha Pratim; KAR, Pradip; ADHIKARI, Basudam. Influence of dopant in synthesis, characteristics and ammonia sensing behavior of processable polyaniline. **Thin Solid Films**, [S.l], n. 517, p.3770-3775, 2009.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J.. Identificação Espectrométrica de Compósitos Orgânicos. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2007.

SINGH, Vandana *et al*. Synthesis and characterization of polyaniline-carboxylated PVC composites: Application in development of ammonia sensor. **Sensors And Actuators B**, [S.l], n. 132, p.99-106, 2008.

VILKMAN, Marja *et al.* Poly(aniline) doped with 5-formyl-2-furansulfonic acid: A humidity memory. **Organic Electronics**, [S.l], n. 11, p.472-478, 2010.

XIA, Lin; WEI, Zhixiang; WAN, Meixiang. Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.l], n. 341, p.1-11, 2010.

XIE, Guangzhang *et al.* Fabrication of methane gas sensor by layer-by-layer self-assembly of polyaniline/PdO ultra thin films on quartz crystal microbalance. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.l], v. , n. 145, p.373-377, 2010.

ZARBIN, Aldo José Gorgatti. *Novos Nanocompósitos Obtidos pelas Interações de Compostos Organometálicos e Polímeros Condutores com Vidros Porosos*. 1997. 70 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

ZENG, Fan-wu *et al.* Humidity sensors based on polyaniline nanofibres. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.l], v. , n. 143 , p.530-534, 2010.

ZOPPI, Rita Aparecida; DE PAOLLI, Marco-A. *Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: Perspectivas atuais*. **Química Nova**, Campinas, [S.l], v. 16, n. 6, p.560-569, 1993.