



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Danay Manzo Jaime

**Desenvolvimento de membranas poliméricas eletrofiadas de
poli(metilmetacrilato) e polianilina para seu uso em sensores de gás de
amônia e isopropanol**

FLORIANÓPOLIS

2020

Danay Manzo Jaime

Desenvolvimento de membranas poliméricas eletrofiadas de poli(metilmetacrilato) e polianilina para seu uso em sensores de gás de amônia e isopropanol

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

Orientadora: Prof.a Dr.a Claudia Merlini

Coorientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

FLORIANÓPOLIS

2020

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

Manzo Jaime, Danay

Desenvolvimento de membranas poliméricas eletrofiadas de poli(metilmetacrilato) e polianilina para seu uso em sensores de gás de amônia e isopropanol / Danay Manzo Jaime ; orientadora, Claudia Merlini, coorientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra, 2020.

115 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. polímeros. 3. sensores . 4. PANi. 5. Amônia. I. Merlini, Claudia . II. de Oliveira Barra, Guilherme Mariz . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Danay Manzo Jaime

Desenvolvimento de membranas poliméricas eletrofiadas de poli(metilmetacrilato) e polianilina para seu uso em sensores de gás de amônia e isopropanol

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Claudia Merlini, Dr(a).

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof.(a) Deuber Lincon da Silva Agostini, Dr(a).

Universidade Estadual Paulista (UNESP)

Prof.(a) Johnny De Nardi Martins, Dr(a).

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr.(a) Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Coordenador(a) do Programa

Prof. Dr.(a) Claudia Merlini

Orientador(a)

Florianópolis, 2020.

Este trabalho é dedicado ao meu esposo e aos meus queridos pais
Que me apoiaram e me apoiam em cada momento da minha carreira. Obrigada.

AGRADECIMENTOS

A mi papá que me apoyó y me incentivó a estudiar desde mis primeros años. Gracias por apostar en mí, por tu esfuerzo para que yo consiguiera llegar lejos, sin duda alguna este triunfo es de los dos, gracias por ser tú.

A mi mamá, que es mi mejor amiga, la persona que siempre me escucha, que siempre está ahí en los mejores y peores momentos, gracias por educarme con principios, con sueños, con metas, te quiero inmensamente!!

A mi esposo que siempre está a mi lado, mismo en los tiempos en los que yo solo estudio y trabajo. Muchas gracias por la parceria, por la complicidad, por escucharme hablar de mis sensores por meses. Gracias por todo, aquí tienes mas un logro, porque sin duda alguna, cada victoria mía tiene mucho de ti por detrás, ¡te amo!!!

A toda mi familia que mismo en la distancia esta siempre pendiente de todo, apoyándome, dándome ánimo y fuerzas. Ustedes son mi pilar fundamental.

À minha orientadora, a professora Claudia Merlini, obrigada pela parceria, as discussões, os ensinamentos, as correções de português e a paciência, obrigada pela excelente orientação!!!

Aos professores Lucio Sartori Farenzena e Jorge Douglas Massayuki Kondo do departamento de Física da UFSC. MUITÍSSIMO obrigada pelas discussões, pelo envolvimento com o trabalho e por me deixar trabalhar no seu laboratório inúmeras vezes. Obrigada pela enorme contribuição!!!

Ao professor Guilherme Mariz de Oliveira Barra pela ajuda e as discussões, sem dúvida contribuíram enormemente com o trabalho.

Aos meus colegas de laboratório: Maurício Marquevicz Kubaski, Vinicius de Menezes Schiefferdecker, Vanessa Oliveira Castro, Débora Pereira Schmitz e Bruna Caldas de Souza. MUITÍSSIMO obrigada a todos pela ajuda, os ensinamentos e as contribuições.

Ao Laboratório de Materiais e ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC pela disponibilização de equipamentos que contribuíram com o meu trabalho.

Ao novo membro da nossa família, nosso Doby, obrigada por bagunçar e alegrar a minha vida, teus pais te amam infinitamente.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ)

A todos os que de uma forma ou outra contribuíram com a minha formação e a realização desta tese.

Obrigada!!!

Danay Manzo Jaime

«Nada en la vida es para ser temido, es sólo para ser comprendido. Ahora es el momento de entender más, de modo que podamos temer menos»

Marie Curie (1867 – 1934)

Trabalhos publicados em congressos científicos

- 1- JAIME, D. M.; BARRA, G.M.O ; MERLINI, C . Fabrication of electrospun mats polyaniline coated poly(methyl methacrylate) for gas sensing applications.. In: XVIII Brazilian MRS meeting -SBPMAT, 2019, Balneário Camboriú. Anais do XVIII Brazilian MRS meeting - SBPMAT, 2019.

RESUMO

Sensores são componentes sumamente importantes nos sistemas de controle e são aplicados a uma grande variedade de áreas como informática, medicina, indústria e monitoramento ambiental. Alguns gases, quando acumulados, podem causar intoxicações graves. No caso da amônia, sua ação ocorre principalmente nas mucosas do trato respiratório e nos olhos, causando irritação. Os sensores semicondutores baseados em filmes poliméricos de materiais como a polianilina (PAni) estão entre os sensores de gás mais utilizados atualmente devido à sua capacidade de trabalhar à temperatura ambiente. A sensibilidade de um sensor químico de gás é fortemente afetada pela superfície de detecção específica, com uma área de superfície maior levando a uma maior sensibilidade do sensor. Nesse contexto, propõe-se o uso da técnica de eletrofiação para a fabricação das membranas de poli (metilmetacrilato) (PMMA)/polianilina (PAni), por ser uma técnica eficiente, relativamente simples e de baixo custo, que produz membranas compostas de fibras micrométricas a nanométricas, que causam um incremento significativo da área superficial da membrana. Um estudo foi realizado para determinar os parâmetros de eletrofiação adequados para a obtenção de membranas contendo fibras uniformes e com morfologia adequada para a detecção de gases. Após isso, foram adicionadas diferentes porcentagens de PAni (2,5, 5 e 7,5 %) para investigar o seu efeito na microestrutura, nas propriedades físico-químicas e na resposta perante a adsorção/dessorção dos gases NH_4OH e $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. As membranas obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise da porosidade e condutividade elétrica. Fibras com as características necessárias para o uso pretendido foram obtidas a partir da eletrofiação de uma solução de 2,5 %m de PMMA dissolvidos em DMF e THF, com os seguintes parâmetros: tensão elétrica de 24 kV; distância agulha/coletor de 25,5 cm e vazão de $2,5 \text{ mL.h}^{-1}$, umidade relativa do ar de $50 \pm 5 \%$ e temperatura de $15 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. As membranas de PMMA/PAni apresentaram microestrutura adequada e foi observado que a estabilidade térmica aumentou com a incorporação de PAni. Quando submetidas ao processo de adsorção/dessorção do NH_4OH e o $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, a membrana de PMMA contendo 5% de PAni mostrou uma diminuição significativa da resistência elétrica quando a membrana entrou em contato com os gases, estabilidade ciclo após ciclo e um curto tempo de resposta, pelo que exibiu o desempenho mais satisfatório para a aplicação em sensores.

Palavras chaves: Polianilina, eletrofiação, sensor de gás, polímero condutor, NH_3 , NH_4OH .

ABSTRACT

Sensors are very important components in control systems applied to a large variety of areas like informatics, medicine, industry and environmental monitoring. Some gases when accumulated can cause severe poisoning. In the case of ammonia, its action occurs mainly in the mucous membranes of the respiratory tract and in the eyes, causing irritation. Semiconductor sensors based on polymeric films of materials like polyaniline (PAni) are among the most widely used gas sensors today due to its ability to work at room temperature. The sensitivity of a chemical gas sensor is strongly affected by the specific detection surface, with a larger surface area leading to a higher sensor sensitivity. In this context, we propose the use of the electrospinning technique for the manufacture of poly (methyl methacrylate) (PMMA)/polyaniline (PAni) membranes, because it is an efficient, relatively simple and low-cost technique which produces membranes composed of micrometric to nanometric fibres, which cause a significant increment of the membrane surface area. We carried out a study to determine the appropriate electrospinning parameters to produce membranes containing uniform fibers. Posteriorly, different percentages of PAni (2,5, 5 e 7,5 %) were added to investigate its role on microstructure, physicochemical properties and response to NH_4OH and $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ gases adsorption / desorption. PMMA/PAni membranes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), emission scanning microscopy field (SEM-FEG), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FTIR), porosity analysis and electrical conductivity analysis. Uniform fibers were obtained from the electrospinning of a 2.5 m% PMMA solution dissolved in DMF and THF, with the following parameters: 24 kV electrical voltage; needle / collector distance 25.5 cm and flow rate 2.5 mL.h⁻¹, relative humidity $50 \pm 5\%$ and temperature $15 \pm 5^\circ \text{C}$. The PMMA / PAni membranes presented adequate microstructure and it was observed that the thermal stability increased with the incorporation of PAni. When subjected to the NH_4OH and $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ adsorption / desorption process, the PMMA membrane containing 5% PAni showed a significant decrease in electrical resistance when the membrane came into contact with the gases, thus exhibiting the most satisfactory performance for sensor applications.

Keywords: Polyaniline, electrospinning, gas sensors, conductor polymers, NH_3 , NH_4OH .

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1: Blocos básicos de um sensor [adaptada 21].....	27
Figura 2 : Configuração do quimiorresistor [Adaptada 21]	27
Figura 3: Eletrodos interdigitados. O padrão escuro representa o eletrodo e a parte branca é o substrato isolante [21].....	28
Figura 4: Diagrama do circuito equivalente que representa o dispositivo mostrado na Figura 3 [21].....	28
Figura 5: Ligações conjugadas em uma estrutura orgânica [71]	32
Figura 6: Estrutura da polianilina em diversos estados de oxidação [17].	33
Figura 7: PANI esmeraldina a) em forma de base e b) em forma de sal. A dopagem é realizada nos grupos imina [87].	36
Figura 8: a) PANI esmeraldina em sua forma base, b) PANI ES na estrutura polaron, c) PANI ES na estrutura bipolaron [89].	36
Figura 9: Transição Franck-Condon que representa as mudanças energéticas que sofre uma molécula ao mudar sua geometria por estímulos energéticos e distorções moleculares [95].	37
Figura 10: Diagrama de bandas na formação de um polaron, (a) formação do HOMO e o LUMO antes do aporte energético EIP-V (b) Formação de um estado energético polarón devido a um deslocamento $\Delta\epsilon$ [96 adaptada].	38
Figura 11: Representação da formação de um polaron pela ação da dopagem de um polímero. a-) Dopagem do polímero com a participação de um elétron. b-) Distorção das cadeias poliméricas pela incorporação de uma carga. c-) formação de um polaron [71].....	38
Figura 12: Estrutura das bandas de uma cadeia polimérica com: a) um polaron, b) dois polarons e c) banda polaronica [101 adaptada].	39
Figura 13: Processo de dopagem e desdopagem da Pani [adaptada de 17].....	40
Figura 14: Interação da Pani com a água [adaptada de 17]	41
Figura 15: Fórmula estrutural do PMMA. [105]	42
Figura 16: Cone de Taylor (Fonte: http://www.yflow.com)	43
Figura 17: Modelo esquemático do aparato de eletrofiação (Adaptado de: 114).....	44

Figura 18 : Fotografias tomadas no processo de eletrofiação. A primeira foi tomada com uma câmara de baixa velocidade e as outras duas com uma câmara de alta velocidade. (Retirada de Burger, Hsiao, &Chu, 2006.)	46
Figura 19: Evolução da formação das fibras em função da concentração do polímero. (A) Concentração semidiluída, (B) Concentração ótima. (Retirada de RAMAKRISHNA et al, 2005)	49
Figura 20: (A) Solução polimérica com presença de surfactante, (B) Solução polimérica sem adição de surfactantes. (Retirada de RAMAKRISHNA et al, 2005).....	50
Figura 21: Evolução do cone de Taylor e do jato com o aumento da tensão. (Retirada de Portela, 2010)	52
Figura 22: Micrografias de membranas do Nylon 6,6; (a) distância agulha-coletor de 2 cm e (b) distância agulha-coletor de 0,5 cm. (Retirada de RAMAKRISHNA et al, 2005	53
Figura 23: Fibras de polissulfona/tetraidrofurano obtidas por eletrofiação com variação da umidade: (a) < 25%, (b) 31-38 %, (c) 40-45 %, (d) 50-59 % e (e) 60-72% (Retirada de RAMAKRISHNA et al, 2005).....	55
Figura 24: Micrografias de MEV das fibras compostas alinhadas PANi / PMMA [151].....	56
Figura 25: Resposta temporal da resistência após exposição a diferentes concentrações de NH ₃ . Os símbolos representam curvas experimentais e as linhas sólidas representam curvas de ajuste [151].	57
Figura 26: Sensibilidade das fibras PANi / PMMA após exposição a diferentes concentrações de gás NH ₃ [151].	58
Figura 27: Imagens de MEV de (a) Fibras de PMMA, (c) Fibras de PMMA recobertas com PANi. [23].....	58
Figura 28: Resposta do sensor a concentrações de 30 ppm, 50 ppm e 80 ppm de amônia. [23].....	59
Figura 29: Resposta ante diferentes ppm do gás amônia para fibras poliméricas condutoras típicas.[36].	59
Figura 30: Resposta elétrica do sensor quando exposto a 200 ppm do gás TEA. [152]	60
Figura 31: Resposta da nanofibra de polianilina a 100 ppm de HCl gasoso (A) e resposta a 100 ppm de NH ₃ gasoso (B). Espessura da fibra: (linha completa): 0,2 m; (linha de traço): 0,4 m; (linha pontilhada): 2,0 m. Resposta de filmes finos de 0,3 m nanofibra (linha completa) e filmes convencionais de polianilina (linha tracejada) a 3 ppm de hidrazina (C) e resposta de filmes finos de 0,3 m nanofibra (linha completa) e filmes finos de polianilina convencional (linha tracejada) a 30.000 ppm de clorofórmio (D). Resposta de filmes finos de 0,3 m de nanofibra (linha completa) e filmes convencionais de polianilina (linha de traço) a 20.000 ppm de metanol (E).[153].....	61

Figura 32: Imagem ilustrativa do processo de destilação da Ani.	64
Figura 33: Esquema ilustrativo do processo de preparação da solução.	65
Figura 34: Equipamento utilizado para o processo de eletrofiação.	66
Figura 35: Arranjo experimental utilizado para a aquisição das medidas.	67
Figura 36: Interface do programa desenvolvido para a aquisição dos dados	67
Figura 37: Equipamentos utilizados para o teste do sensor.	68
Figura 38: Desenho do suporte que conterá a amostra de PMMA/PAni.	69
Figura 39: Membranas utilizadas para o cálculo da porosidade.	72
Figura 40- Micrografias das membranas eletrofiadas a partir das soluções poliméricas de PMMA com concentrações de 2 %m, 2,5 %m e 3 %m, com vazão de alimentação 2,62 ml.h ⁻¹ , tensão elétrica de 24 kV e distância agulha/coletor 25,5 cm. Os histogramas com a distribuição do diâmetro das fibras também são apresentados.	76
Figura 41- Micrografias de MEV das membranas eletrofiadas de PMMA puro em função da tensão elétrica aplicada: 16 kV, 20 kV e 24 kV. Solução polimérica de PMMA 2,5 %m, distância agulha/coletor 25,5 cm e vazão de alimentação 2,5 ml.h ⁻¹ . Os histogramas com a distribuição do diâmetro das fibras também são apresentados.	77
Figura 42- Micrografias das membranas eletrofiadas do PMMA puro em função da vazão de alimentação: 2 ml.h ⁻¹ , 2,5 ml.h ⁻¹ e 3 ml.h ⁻¹ . Solução polimérica de PMMA 2,5 %m, tensão elétrica de 24 kV e distância agulha/coletor 25,5 cm. Os histogramas com a distribuição do diâmetro das fibras também são apresentados.	79
Figura 43- Micrografias das membranas eletrofiadas do PMMA puro em função da distância agulha/coletor: 15, 20, 25,5 e 30 cm. com vazão de alimentação 2,5 ml.h ⁻¹ . Solução polimérica de PMMA 2,5 %m, tensão elétrica de 24 kV e distância agulha/coletor 25,5 cm. Os histogramas com a distribuição do diâmetro das fibras também são apresentados.	80
Figura 44– Micrografias das membranas eletrofiadas a partir das soluções poliméricas de PMMA, PMMA/2,5%PAni, PMMA/5%PAni e PMMA/7,5%PAni. Os histogramas com a distribuição do diâmetro das fibras também são apresentados.	82
Figura 45– Micrografias de FEG das membranas eletrofiadas a partir das soluções poliméricas de PMMA, PMMA/2,5%PAni, PMMA/5%PAni e PMMA/7,5%PAni. A linha (a) mostra a superfície da fibra e a linha (b) a imagem de um corte transversal da fibra.	83
Figura 46– Condutividade elétrica das membranas constituídas por fibras de PMMA com diferentes concentrações de PAni (0, 2,5, 5 e 7,5 %).	85
Figura 47 - Curvas de (a) TG e (b) DrTG das membranas de PMMA puro, PMMA/PAni e PAni puro com diferentes frações mássicas de PAni.	86

Figura 48: Espectro de FTIR para as amostras de PMMA, PMMA/2,5%PAni, PMMA/5%PAni, PMMA/7,5%PAni e PAni puro.	88
Figura 49: (a) Corrente elétrica vs tensão para as membranas com diferentes frações de PAni. (b) Corrente elétrica vs tensão para cada porcentagem de PAni na região quase ôhmica (zoom da figura a).	89
Figura 50: Resposta das membranas quando expostas ao hidróxido de amônia (NH ₄ OH).	91
Figura 51: Comparação entre a resposta da membrana com 5% PAni eletrofiada e a membrana com 5%PAni densa quando expostas ao hidróxido de amônia (NH ₄ OH).	93
Figura 52: Resposta das membranas quando expostas ao isopropanol (C ₃ H ₈ O).	95
Figura 53: Resposta da membrana PMMA/2,5%PAni quando exposta ao isopropanol (C ₃ H ₈ O).	97
Figura 54: viscosidade e condutividade iônica para cada porcentagem de PAni.	101
Figura 55: Micrografias das membranas a partir das soluções poliméricas de PMMA, PMMA/2,5%PAni, PMMA/5%PAni e PMMA/7,5%PAni.	102
Figura 56: Espectro de FTIR para a PAni-DBSA.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos sensores químicos segundo o tipo de transdutor utilizado [32]...	26
Tabela 2 - Principais estados de oxidação da PANi, sua estrutura química, cor e característica quanto a condutividade elétrica [77].....	34
Tabela 3: Condutividade elétrica dos principais solventes utilizados na eletrofição.	51
Tabela 4: Diâmetro das fibras e porosidade das membranas eletrofiadas de PMMA e PMMA/PAni.....	84
Tabela 5: Intervalo de degradação térmica, temperatura de degradação máxima e massa residual das membranas eletrofiadas de PMMA e PMMA/PAni.....	87
Tabela 6: Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho das membranas eletrofiadas de PMMA e PMMA/PAni.	87
Tabela 7: Dados do ajuste realizado pelo método de regressão linear ($y = a + bx$) para as membranas em estudo.....	90
Tabela 8: Resposta do sensor perante o gás NH ₄ OH para membranas eletrofiadas com diferentes porcentagens de PANi.	92
Tabela 9: Resposta do sensor perante o gás NH ₄ OH para a membrana PMMA/5%PANi eletrofiada (I) e a membrana PMMA/5%PANi densa (II).....	94
Tabela 10: Resposta do sensor perante o gás C ₃ H ₈ O para as membranas eletrofiadas com diferentes porcentagens de PANi.....	96
Tabela 11: Resposta da membrana PMMA/2,5%PANi quando exposta ao isopropanol (C ₃ H ₈ O).	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ppm	Partes por milhão
PAni	Polianilina
HCl	Ácido Clorídrico
NH_3	Amônia
PMMA	Poly(metil metacrilato)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
H	Hidrogênio
CA	Corrente Alternada
PPy	Polipirrol
PTh	Politiofeno
N	Nitrogênio
NH_4OH	Hidróxido de Amônia
NH_4NO_3	Nitrato de Amônia
$(NH_4)_2SO_4$	Sulfato de Amônia
TNT	Trinitrotolueno
PICs	Polímeros intrinsecamente condutores
DMSO	Dimetilsulfóxido
Tg	Temperatura de transição vítrea
Ani	Anilina
DBSA	Ácido dodecil-benzeno sulfônico
APS	Persulfato de Amônio
DMF	Dimetilformida
THF	Tetrahidrofurano
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por
transformada de Fourier	
TGA	Análise termogravimétrica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de
Campo	

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Grau Celsius
g	Gramas
I	Corrente
R	Resistencia
V/A	Volts/ Ampere
Ω	Gramas
μm	Micrômetro
nm	Nanômetro
kV	KiloVolts
η	Viscosidade
%	Porcentagem
g.cm^{-3}	Gramas por centímetro cúbico
g.mol^{-1}	Gramas por mol
mL	Mililitro
mol	Mol
%m	Fração mássica
v/v	Volume/volume
mm	Milímetros
pH	Unidade de medida de acidez

Sumário

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	21
1.1	OBJETIVOS	24
1.1.1	<i>Objetivo geral</i>	24
1.1.2	<i>Objetivos específicos</i>	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	SENSORES	25
2.1.1	<i>Sensores de gás</i>	26
2.1.2	<i>Gases e interações com superfícies</i>	30
2.2	POLÍMEROS CONDUTORES	32
2.2.1	<i>Polianilina</i>	33
2.2.2	<i>Formação de Polarons</i>	36
2.2.3	<i>Reação da polianilina na presença de amônia</i>	39
2.2.4	<i>Reação da polianilina na presença de umidade</i>	40
2.2.5	<i>Reação da polianilina na presença de isopropanol</i>	41
2.3	PMMA	41
2.4	PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO PARA DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS SENSÍVEIS A GASES	42
2.4.1	<i>Histórico da Eletrofiação</i>	43
2.4.2	<i>A técnica de Eletrofiação</i>	44
2.4.3	<i>PROCESSOS ENVOLVIDOS NO FENÔMENO</i>	45
2.4.3.1	<i>Formação do Cone de Taylor</i>	45
2.4.4	<i>PARÂMETROS DE ELETROFIAÇÃO</i>	47
3	MEMBRANAS A BASE DE POLIANILINA (PANI) E SUA APLICAÇÃO EM SENSORES DE GÁS	56
4	MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1	SÍNTESE DA POLIANILINA	63
4.2	PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PMMA PURO E PMMA/PANI	64
4.2.1	<i>Preparação da solução polimérica e eletrofiação</i>	64
4.3	PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS DENSAS	66
4.4	ELABORAÇÃO DO DISPOSITIVO SENSORIAL	66

5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	70
5.1	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	70
5.1.1	<i>Método de 4 pontas</i>	70
5.1.2	<i>Método de 2 pontas</i>	70
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	71
5.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	71
5.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	71
5.5	POROSIDADE	72
5.6	VISCOSIDADE E CONDUTIVIDADE IÔNICA	72
5.7	CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS SENSORIAIS	73
5.7.1	<i>Caracterização elétrica</i>	73
5.7.2	<i>Resposta do sensor</i>	73
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
6.1	MEMBRANAS DE PMMA PURO	75
6.1.1	<i>Efeito da concentração polimérica</i>	75
6.1.2	<i>Efeito da tensão aplicada</i>	77
6.1.3	<i>Efeito da Vazão de Alimentação</i>	78
6.1.4	<i>Efeito da distância entre a agulha e o coletor</i>	79
6.1.5	<i>Considerações parciais</i>	81
6.2	MEMBRANAS ELETROFIADAS DE PMMA COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PANI	81
6.3	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA EM CORRENTE CONTÍNUA (DC)	88
6.4	SENSOR DE GÁS	90
7	CONCLUSÕES	98
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
9	APÊNDICE A	101
10	APÊNDICE B	102
11	APÊNDICE C	103
12	REFERÊNCIAS	104

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Existe atualmente uma crescente preocupação relacionada às condições ambientais, ao aumento das atividades industriais e ao monitoramento de emissões de gases na atmosfera. Alguns desses gases, quando acumulados podem causar intoxicações severas [1]. No caso da amônia, sua atuação ocorre principalmente nas mucosas do trato respiratório e nos olhos, causando irritação. Para monitorar gases tóxicos, sensores, filtros e outros sistemas de detecção de partículas e gases estão sendo desenvolvidos e constantemente aprimorados, para melhorar a sua eficiência e sensibilidade, mantendo baixos custos e pequenas dimensões.

Um sensor de gás é um dispositivo que detecta a presença de diversos gases em uma área selecionada, sendo utilizado especialmente para gases que podem ser nocivos para os seres humanos e/ou os animais. O desenvolvimento da tecnologia de sensores de gases tem recebido uma atenção considerável nos últimos anos, já que são amplamente utilizados no monitoramento da poluição ambiental. É bem conhecido na literatura que o desempenho dos sensores de gás, como sua sensibilidade, seletividade, tempo de resposta, estabilidade, durabilidade, etc., são altamente influenciados pelas propriedades dos materiais utilizados como material sensível [2], [3]. Diversos são os materiais que têm sido utilizados como materiais sensores, exemplos deles são os polímeros condutores [4], [5], os semicondutores, [6],[7] e compostos orgânico\inorgânicos [8], [9]. Um aspecto importante que vale a pena ressaltar é que a sensibilidade do sensor de gás químico é fortemente afetada pela superfície específica de detecção [10], sendo que uma maior área de superfície conduz a uma sensibilidade maior do sensor. Dessa forma, diversas técnicas de processamento (sol-gel, plasma, eletrofiação entre outras) [11]–[13] têm sido adotadas para aumentar a área de superfície dos filmes, desejando especialmente formar nano estruturas.

Os sensores baseados em semicondutores e os baseados em filmes poliméricos como a polianilina (PAni) estão entre os destaques dos sensores de gases que são mais utilizados na atualidade. No caso dos filmes poliméricos, eles apresentam uma grande vantagem sobre os filmes baseados em semicondutores inorgânicos, já que quando utilizados em sensores nos dão a possibilidade de trabalhar a temperatura ambiente e no caso de sensores a base de semicondutores inorgânicos precisamos uma elevada temperatura para elevar a sensibilidade do material [14]. O polipirrol foi um dos primeiros polímeros a ser utilizado como camada ativa de um sensor de gás, mas apresentou baixa sensibilidade, elevado tempo de resposta e irreversibilidade devido á dessorção parcial das moléculas do gás com o qual se encontrava

interagindo [15]. No ano de 1991, Lubentsov e colaboradores [16] investigaram o efeito da amônia em filmes de PANi, medindo sua variação de condutividade e sua dependência com a temperatura para dessorção do gás. Quando comparada ao polipirrol, a PANi mostrou-se mais sensível à amônia e apresentou tempos de resposta muito menores. Quando a PANi é dopada com ácidos minerais como o ácido clorídrico (HCl) torna-se condutora [17], porém, assim que é exposta ao gás amônia, tem sua condutividade reduzida. Além disso, foi verificada sua reversibilidade na condutividade com a volatilização do gás. Devido a esse comportamento, ao baixo custo, à facilidade de síntese e à relativa estabilidade da condutividade elétrica [18], a PANi passou a ser um dos polímeros mais pesquisados em aplicações para sensoriamento de amônia [19], além de gases como ácido sulfúrico, dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre [20] e álcoois.

Os tipos de sensores mais utilizados na atualidade são os de estado sólido, os eletroquímicos e os infravermelhos. Tratando-se de eletrólito sólido, a polianilina (PANi) é um dos polímeros intrinsecamente condutores de maior interesse, isto é devido à sua estabilidade química e sua alta condutividade elétrica. O estudo de sensores de gás fabricados com PANi tem atraído uma maior atenção nos últimos anos devido a suas propriedades. A condutividade elétrica da PANi depende principalmente da capacidade de transporte de portadores de carga ao longo da cadeia do polímero [21]. Com isto, as moléculas de PANi podem reagir frente à presença de agentes redutores e oxidantes, assim como mudar sua condutividade e coloração à temperatura ambiente [22]. Apesar das propriedades e características mencionadas, a PANi também apresenta diversas desvantagens já que sua elevada aromaticidade faz com que a sua cadeia polimérica seja bastante rígida e esteja presente majoritariamente com baixa massa molecular, de forma que a viscosidade de sua solução é geralmente insuficiente para ser eletrofiada diretamente. Por essas razões a PANi é combinada com outros polímeros, podendo ser depositada sobre as membranas pelo método de polimerização oxidativa *in situ* ou eletrofiada em solução conjunta. Baseados nessas características, o presente trabalho propõe utilizar a PANi como material sensível para detectar a presença de amônia (NH_3) e isopropanol (C_3H_8O) em um ambiente controlado, cujo processo será estudado por técnicas eletroquímicas. Para a fabricação da membrana eletrofiada será utilizada uma combinação de PMMA, polímero que será utilizado como matriz já que apresenta uma elevada janela de transmissão espectral e uma alta resistência mecânica, fazendo com que seu tempo de vida útil seja alto em ambientes de intempérie, e diferentes porcentagens de PANi.

Diversos trabalhos baseados em membranas de PANi/PMMA para sua utilização em dispositivos sensoriais tem sido publicados na literatura, entre eles pode-se citar o artigo de

Tang Cheng-Chun (2012) [23], o de Jia Xian-Sheng [24] e o de Zhang Hong-Di [25], os quais serão o ponto de partida para o presente estudo e servirão como material de referência para análises comparativas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver um sensor de gás a partir de uma membrana eletrofiada de PMMA/PAni destinado à detecção de amônia (NH_3) e isopropanol (C_3H_8O).

1.1.2 Objetivos específicos

- Estudar os parâmetros de processo mais adequados para a fabricação de uma membrana de PMMA utilizando a técnica de eletrofição.
- Fabricar membranas de PMMA/PAni contendo diferentes frações de PAni utilizando a técnica de eletrofição.
- Desenvolver um dispositivo para detecção de gases.
- Correlacionar as propriedades físicas, químicas e elétricas com a estrutura das membranas eletrofiadas.
- Avaliar a resposta da membrana de PMMA/PAni na detecção de NH_3 e C_3H_8O em ambiente controlado através da mudança da resistência elétrica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SENSORES

Os sensores são dispositivos que transformam uma informação física ou química em um sinal útil que pode ser processado e assim, facilita a obtenção da informação de interesse de uma forma rápida e sem a necessidade da utilização de análises muito complexas [26]. Essas características, conjuntamente com os avanços na tecnologia de miniaturização, fazem com que esses dispositivos se tornem uma ferramenta de grande interesse na indústria [27]. Na área ambiental, com a elevada emissão de gases poluentes na atmosfera e o impacto que os mesmos causam no meio ambiente, sensores de gases são cada vez mais requisitados [28].

Existem diversos tipos de sensores, classificados segundo o tipo de mudança que conseguem detectar e a informação que são capazes de fornecer, entre eles temos os seguintes:

- **Físicos:** Dispositivos que detectam mudanças em parâmetros físicos (temperatura, pressão, fluxo de massa, etc.)

- **Químicos:** Detectam mudanças de pH, concentração, composição, etc.

Atualmente, a maior parte dos sensores utilizados para o controle de processos industriais são físicos [27] porém, a necessidade de obter informações químicas tem favorecido a investigação e o desenvolvimento de sensores do tipo químico. Desde que os primeiros sensores químicos foram reportados no início do século XX [29], esses dispositivos têm proporcionado um grande avanço nas produções científicas, porém sua aplicação é limitada, devido ao fato de que sua fabricação é majoritariamente manual, levando a um custo elevado. Dessa forma, verifica-se a necessidade de desenvolver novos métodos de fabricação de sensores químicos que permitam uma produção automatizada, reduzindo custos de produção e possibilitando assim, o aproveitamento da grande potencialidade analítica que esses dispositivos apresentam.

Uma definição clássica para sensor químico é: “pequeno dispositivo que como resultado de uma interação química entre o analito gasoso e o sensor transforma a informação química ou bioquímica, do tipo qualitativo ou quantitativo, em um sinal mensurável e útil analiticamente”[30]. Os sensores químicos são constituídos de dois componentes básicos: um sistema de reconhecimento ou receptor e um transdutor, que se encontra conectado ao primeiro. O receptor reconhece seletivamente a informação química presente na amostra, e a converte de forma que possa ser reconhecida pelo transdutor. Esse último a transforma, a sua vez, de um sinal primário a um sinal secundário, processável de maneira fácil, geralmente ótica ou elétrica.

A classificação dos sensores pode ser realizada atendendo a diferentes critérios, por exemplo: ao tipo de receptor utilizado, à metodologia empregada para imobilizar o receptor ou o tipo de transdutor utilizado, sendo essa última a mais empregada [31]. Na tabela a seguir podemos ver diferentes tipos de sensores considerando o último critério mencionado.

Tabela 1: Classificação dos sensores químicos segundo o tipo de transdutor utilizado [32].

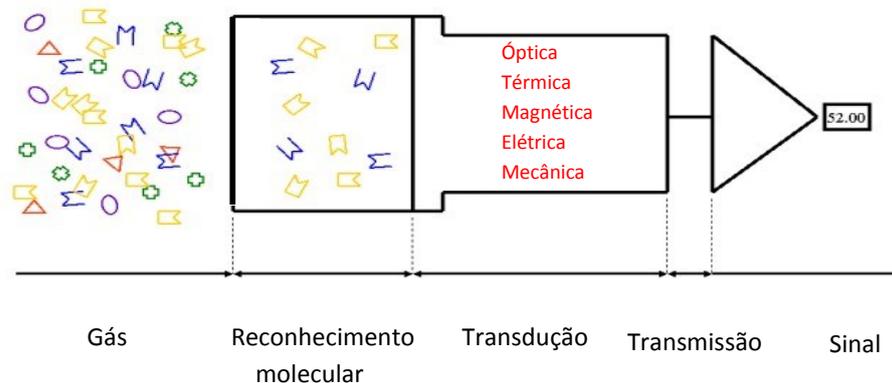
Tipo de sensor	Descrição
Óptico	Transforma as mudanças produzidas em um sinal óptico pela interação de um analito com o receptor.
Eletroquímico	O sinal transformado é devido a uma interação eletroquímica entre o analito e o eletrodo.
Piezoelétrico	Dispositivo que utiliza o efeito piezoelétrico para medir pressão, aceleração, tensão ou força, transformando as leituras em sinais elétricas
Térmico	Dispositivo capaz de medir a mudança de temperatura sobre a superfície do eletrodo.

Os campos onde os sensores químicos têm se destacado são principalmente a biomedicina, o meio ambiente e, nos últimos anos, na indústria de alimentos, sendo que em outros setores, como a biossegurança, seu crescimento tem sido de forma exponencial.

2.1.1 Sensores de gás

Um sensor de gás é um sensor químico que reconhece a interação analito-elemento sensível em outros sinais físicos detectáveis, como corrente, absorvância, massa ou variáveis acústicas. Depois de exposto ao vapor de um analito, o material de sensoriamento ativo do sensor interage com o analito, o que causa alterações no material de detecção. Os sensores químicos são constituídos por um conjunto de elementos que podem ser agrupados em três blocos básicos que são: o elemento de reconhecimento, capaz de interagir de forma seletiva com o analito ou analitos, o elemento transdutor, mediante o qual a informação química é transformada em informação física (geralmente elétrica) e um sistema eletrônico para a amplificação e processamento do sinal que gera resultados nas unidades químicas ou físicas de interesse [32] (Figura 1).

Figura 1: Blocos básicos de um sensor [adaptada 21]



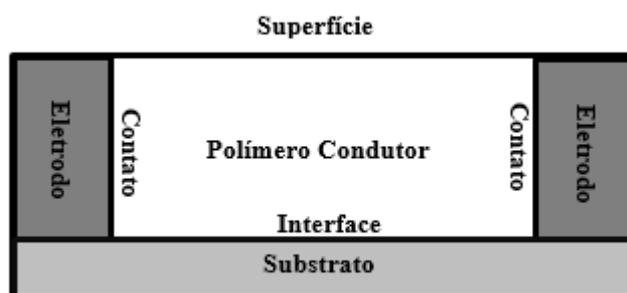
Os sensores de gás mais utilizados são: sensores em estado sólido, eletroquímicos e infravermelhos. No presente trabalho foi dada maior ênfase aos sensores eletroquímicos, já que eles foram empregados no desenvolvimento experimental desta dissertação.

Para uma visão geral da classificação de sensores de gás e a configuração de diferentes sensores, o relatório da IUPAC [34] e a revisão de Nylander [35] são duas literaturas importantes. No transcurso desta dissertação foram discutidos apenas os sensores baseados em polímeros condutores.

2.1.1.1 Quimiorresistores (*chemiresistors*)

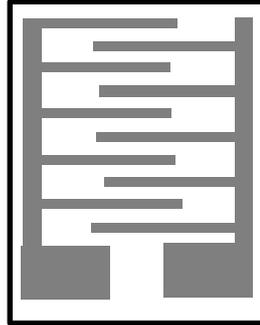
Quimiorresistores são o tipo mais comum de sensores [36]–[44] e apresentam métodos de fabricação baratos [45]. Um quimiorresistor é um sensor, cuja resistência elétrica é sensível ao ambiente químico. Consistem em um ou vários pares de eletrodos e uma camada de polímero condutor em contato com os eletrodos, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 : Configuração do quimiorresistor [Adaptada 21]



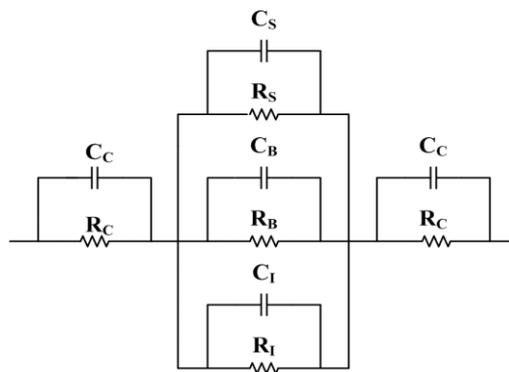
A alteração da resistência elétrica do material de detecção é medida como sendo o sinal de saída, portanto, um simples ohmímetro é suficiente para coletar os dados. Para melhorar o desempenho desse tipo de sensor, eletrodos Inter digitados, mostrados na Figura 3, são amplamente utilizados [46]–[49].

Figura 3: Eletrodos interdigitados. O padrão escuro representa o eletrodo e a parte branca é o substrato isolante [21].



Um diagrama do circuito equivalente, ao mostrado na Figura 2, é apresentado na Figura 4 [50], [51]. A mudança em qualquer parte do sensor causará uma alteração da resistência geral do dispositivo.

Figura 4: Diagrama do circuito equivalente que representa o dispositivo mostrado na Figura 3 [21].



Para um polímero condutor dopado, sua condutividade consiste em três componentes:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_c} + \frac{1}{\sigma_h} + \frac{1}{\sigma_i} \quad (1)$$

Onde σ é a condutividade global, σ_c a condutividade intermolecular, σ_h a condutividade do salto intramolecular e σ_i a condutividade iônica, respectivamente. Quando houver reação do sensor com os analitos, σ_c pode ser modificada alterando-se os níveis de dopagem dos polímeros condutores por meio de protonação / redução redox e ácida / básica. σ_h é geralmente modulado através do ajuste da distância entre as cadeias poliméricas, que é conseguido ao dilatar o polímero, alterando a cristalinidade, formando ligações de H e interações dipolares. σ_i é controlado pela mobilidade de contra-íons, que é afetada pela interação entre os íons e os analitos.

Quando a corrente CA é aplicada, a capacitância e o indutor devem ser incluídos no modelo de circuito equivalente. Ambas as variáveis estão relacionadas à interação do gás com o filme que vai servir de sensor. Assim, não apenas a resistência, mas também a capacitância e a indutância podem ser medidas para detectar gases. Além disso, o valor do fator de dissipação (resistência / valor absoluto da reatância) muda com a frequência atual, e o pico na curva de frequência de dissipação muda quando o sensor é exposto a diferentes gases. A posição de pico é única para diferentes gases e útil para distingui-los [52], [53].

Os quimiorresistores são dispositivos cuja configuração é a mais popular entre os sensores de gás, sendo que muitos dispositivos comercializados se baseiam nele. Filmes finos, fibras e materiais a granel podem ser utilizados como materiais sensitivos desse tipo de dispositivos e seus sinais de saída são resistências. A desvantagem do quimiorresistor é que a resistência de um dispositivo é influenciada por muitos fatores ambientais, e não apenas pela resistência do sensor de polímero condutor.

Polímeros condutores, tais como polipirrol (PPy), polianilina (PAni), politiofeno (PTh) e seus derivados, têm sido utilizados como sendo as camadas ativas de sensores de gás desde o início dos anos 80 [54]. Em comparação com a maioria dos sensores disponíveis comercialmente, geralmente baseados em óxidos metálicos, os sensores fabricados a base de polímeros condutores têm algumas vantagens, já que eles apresentam alta sensibilidade e curto tempo de resposta. Polímeros condutores são fáceis de serem sintetizados por meio de produtos químicos ou processos eletroquímicos, e sua estrutura de cadeia molecular pode ser modificada convenientemente por copolimerização ou derivações estruturais. Além disso, os polímeros condutores possuem propriedades mecânicas, que permitem a fácil fabricação de sensores. Como resultado dessas características, é crescente o número de artigos publicados abordando o tema e cada vez maior a atenção dada a sensores fabricados com base polimérica.

A interação entre uma espécie química e a camada ativa do sensor gera uma resposta em tempo real. Outra característica importante do sensor é a sua capacidade de reversibilidade,

podendo ou não voltar à sua condição inicial depois de cessada a interação com a espécie química desejada [55].

Em sentido genérico, a interação entre a espécie química (X) e a camada ativa do sensor (S), tanto quando a interação está no momento inicial, onde é gerada uma resposta, quanto em sua situação de reversibilidade, pode ser escrita como sendo:



onde k_f e k_r são a taxa de resposta e de reversibilidade respectivamente e em conjunto com parâmetros importantes das espécies químicas envolvidas e da camada ativa, são diretamente proporcionais ao funcionamento do sensor. Tanto a resposta do sensor à interação primária quanto a sua reversibilidade depende do sensor construído e do ambiente no qual ele vai operar.

2.1.2 Gases e interações com superfícies

Há uma ampla lista de gases e vapores que são tóxicos aos seres vivos ou prejudiciais ao meio ambiente. A amônia, uma das substâncias que será utilizada para caracterizar o sensor desenvolvido nesse trabalho, é constituída pelos elementos nitrogênio (N) e hidrogênio (H) e faz parte dessa lista de substâncias que são caracterizadas como poluentes atmosféricos, definido pela NR15 (Norma Regulamentadora 15). Porém, seu monitoramento ocorre em situações bem específicas, como em processos de produção de fertilizantes e emissões em áreas avícolas e pecuárias, sendo as emissões veiculares ignoradas completamente [56]. A amônia é o material mais estável formada por N e H e serve como material de partida para a produção de muitos compostos a base de nitrogênio comercialmente importantes. Na sua grande maioria, a amônia produzida industrialmente é utilizada para a produção de fertilizantes, ela pode ser aplicada diretamente sobre o solo na forma de solução aquosa (NH_4OH) ou sob a forma de sais, como nitrato de amônia (NH_4NO_3), sulfato de amônia [$(NH_4)_2SO_4$] e vários fosfatos de amônia. Ela também é utilizada na fabricação de explosivos como o trinitrotolueno, o conhecido comercialmente TNT. Na indústria têxtil pode ser utilizada na produção de fibras sintéticas como a poliamida (Nylon) [57].

A amônia, em condições normais de temperatura e pressão, é um gás incolor, de odor pungente e densidade de 0,6942g/L. Por apresentar pontos de fusão e ebulição baixos (-77,7 °C e -33,35 °C, respectivamente) e ser altamente solúvel em água, pelo que é encontrada comercialmente como solução aquosa com a denominação de Hidróxido de amônia (NH_4OH).

O isopropanol, também chamado de álcool isopropílico, é incoloro, inflamável, com cheiro intenso e miscível em água. Apresenta densidade de 0,7863 g/cm³ e pontos de fusão e de ebulição de -89 °C e 83 °C respectivamente.

Fenômenos físicos e químicos, como adsorção e dessorção de moléculas em uma superfície, podem alterar o comportamento elétrico de um determinado material, mudando por exemplo a resistência elétrica do material. Materiais condutores e semicondutores possuem elétrons livres que podem se movimentar livremente pela rede do material. A atuação de um campo elétrico externo provoca uma queda de tensão (U) e os elétrons livres passam a se movimentar ordenadamente formando uma corrente elétrica (I). A razão da queda de tensão pela corrente é conhecida como a resistência elétrica do material R :

$$R = \frac{U}{I} \quad (3)$$

onde R está dada em Volt/Ampere (V/A), também conhecida como Ohm (Ω).

No processo de adsorção as moléculas de um determinado gás permanecem sobre a superfície de um material sólido. Isto pode ocorrer de duas formas: por adsorção física, onde a interação entre as moléculas do gás e as moléculas da superfície é dada por forças de Van der Waals, que são de longo alcance e fracas, e por adsorção química, onde as moléculas do gás se unem à superfície por ligações químicas geralmente do tipo covalente e as moléculas adsorvidas pode devido à força de valência dos átomos ser descomposta.

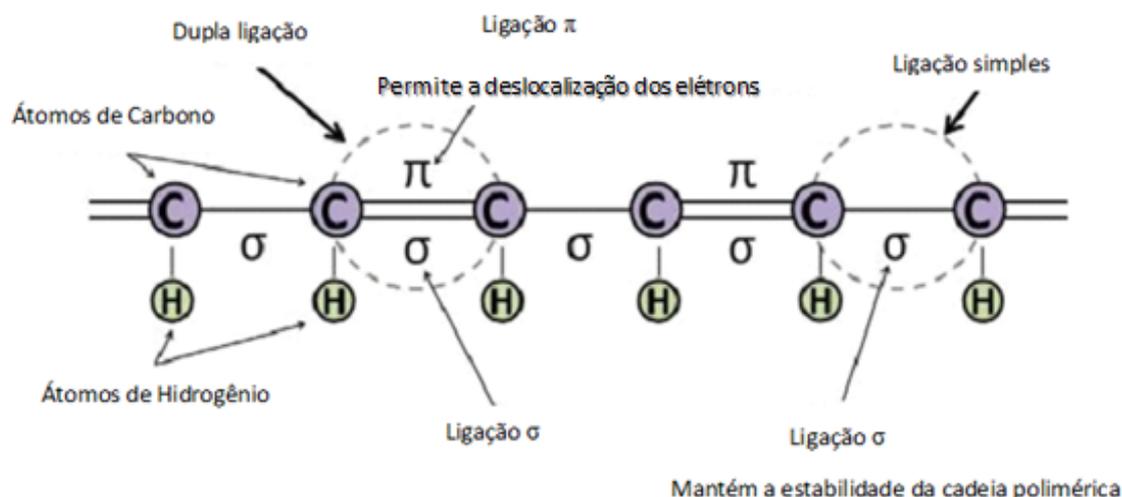
A escolha de materiais adequados é crucial para a fabricação de sensores de alto desempenho. A utilização de materiais nanoestruturados para fabricar sensores de alta sensibilidade se tornou interessante devido à alta relação entre superfície e volume [58]. Outra tendência na fabricação sensores inteligentes é usar materiais flexíveis, que podem superar as restrições estruturais dos sensores convencionais [59]–[62]. Polianilina (PAni) é um polímero condutor promissor para aplicação em eletrônica devido à sua estabilidade ambiental, baixo custo e facilidade de processamento [63]. Ela vem sendo muito usada para a fabricação de sensores de gás, mas apresenta uma rigidez bastante elevada devido à alta aromaticidade e está disponível apenas em formas de massa molar relativamente baixa, motivo que dificulta a sua eletrofiação direta. Dessa forma, combinar a PAni com outros polímeros para obter fibras condutoras através do processo de eletrofiação tem sido a solução para contornar essa limitação.

2.2 POLÍMEROS CONDUTORES

Desde a sua descoberta, polímeros intrinsecamente condutores (PICs) têm sido amplamente investigados, pois apresentam um vasto potencial tecnológico. Dentre as várias aplicações desse tipo de materiais podem-se destacar a sua utilização em baterias recarregáveis [64], blindagem contra radiação eletromagnética [65], proteção contra corrosão [66], fabricação de sensores químicos, biológicos, térmicos e eletromecânicos [64], [65], [67], construção de dispositivos electrocrômicos [68], supercapacitores [69], células fotovoltaicas [70], entre outras.

Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas, o que permite o fluxo de elétrons em condições específicas. Assim, um requisito para que um polímero seja condutor de eletricidade é o fato de que a cadeia polimérica deve possuir um sistema π conjugado de longo alcance e que os elétrons π possam ser facilmente removidos e/ou adicionados ao sistema para formar o íon polimérico, sem que ocorra a destruição das ligações σ , já que elas são necessárias para a estabilidade da macromolécula (ver Figura 5) [71].

Figura 5: Ligações conjugadas em uma estrutura orgânica [71]



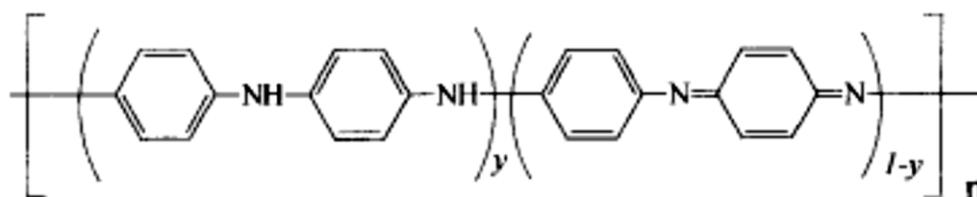
Dentre os polímeros condutores descritos na literatura, os mais utilizados são o polipirrol, o politiofeno e a polianilina. Esses materiais são frequentemente utilizados devido à sua facilidade de sínteses e estabilidade ambiental.

2.2.1 Polianilina

A estrutura química da PANi, proposta por MacDiarmid, é composta de unidades repetitivas reduzidas e oxidadas [82]- [83] e contém grupos (-NH-), onde ocorre a oxidação ou a redução. Quando o grupo amina é oxidado ele se transforma em um grupo imina (-N=) e dependendo da quantidade desses grupos existente na macromolécula é determinada a fase da PANi.

A estrutura da polianilina, representada na Figura 6, possui unidades reduzidas (y) e oxidadas ($1-y$), onde y pode variar entre zero e um.

Figura 6: Estrutura da polianilina em diversos estados de oxidação [17].



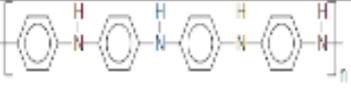
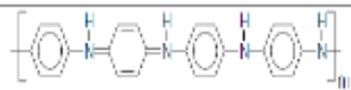
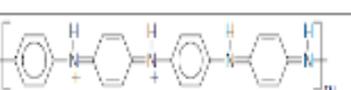
Dependendo do valor de y , a PANi pode apresentar os seguintes estados de oxidação:

- $y = 1$ leucoesmeraldina (isolante)
- $y = 0,5$ esmeraldina (condutor)
- $y = 0$ pernigranilina (isolante)

Segundo o seu estado de oxidação, existem várias fases da PANi, as quais se diferenciam uma das outras pelo número de anéis quinoídes ou benzenóides que a estrutura possui e pela cor do material quando é sintetizado, detalhes que podem ser observados na Tabela 2. A leucoesmeraldina base (LEB, $y=1$) é encontrada totalmente reduzida e caracteriza-se por ser bastante reativa, inclusive com quantidades muito pequenas de oxigênio. Essa fase da PANi é considerada instável, não contém anéis quinoídes e é um pó amarelo escuro [74]. A esmeraldina base (EB, $y=0,5$) se encontra parcialmente oxidada, é estável e não muda a sua estrutura química no meio ambiente ou quando é armazenada por um tempo prolongado, mas em contato com ácido, pode alterar a sua estrutura química, cor e estado de oxidação. É um pó azul escuro, com proporção de anéis benzenóides em relação aos anéis quinoídes de 3:1. A EB

é solúvel em alguns solventes orgânicos polares como a N-metilpirrolidona (NMP) e o dimetilsulfóxido (DMSO) [75]. A pernigranilina base (PEB, $y=0$) é uma fase que se encontra completamente oxidada e também é considerada estável no meio ambiente. A relação entre os anéis benzenoides em relação aos quinoides é de 1:1. Segundo a literatura o pó tem uma coloração púrpura escura [74], [76].

Tabela 2 - Principais estados de oxidação da PANi, sua estrutura química, cor e característica quanto a condutividade elétrica [77].

Estado de Oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante completamente reduzida
Base de Esmeraldina		Azul 320, 620	Isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura 320, 530	Isolante completamente oxidada

* Os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (em nanômetros) onde a absorção é máxima.

As fases LEB, EB e PEB podem também ser encontradas na sua forma dopada (sal) quando são tratadas com ácido. A leucoesmeraldina sal (LES) é a forma dopada da LEB e contém somente anéis benzóides na sua estrutura química. Da mesma forma, a pernigranilina sal (PES) é a forma dopada do PEB e a esmeraldina sal a forma dopada da EB [74].

A esmeraldina sal é a única forma do PANi que é condutora e é um pó de aparência verde escura [75]. Ela é amplamente estudada devido às suas propriedades eletrônicas e de oxirredução, entre outras aplicações em diversos campos. A PANi-ES pode ser utilizada em células solares, dispositivos de anticorrosão, diodos emissores de luz, supercapacitores, sensores, etc [74], [78], [79].

2.2.1.1 Síntese

A polianilina (PANi) é um dos polímeros intrinsecamente condutores mais estudados, podendo ser preparada através da oxidação química [80], [81] ou eletroquímica

[82]–[84] da anilina em meio ácido. A vantagem da síntese eletroquímica é produzir filmes puros e com estado de oxidação controlado, mas a massa molar do polímero é baixa. Já, a síntese química é vantajosa pois possibilita a produção de polímeros com alta massa molecular, mas demanda etapas adicionais de isolamento e purificação, assim como, o uso de maiores quantidades de solventes e reagentes. Por isso, a escolha do método de síntese depende da aplicação final do polímero.

Os agentes oxidantes mais usados na polimerização da anilina são: Persulfato de Amônio (APS), Cloreto de ferro III (FeCl_3), Óxido de manganésio IV (MnO_2), etc., em uma solução ácida que pode ser ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4). A polimerização eletroquímica ocorre pela oxidação do monômero sobre um eletrodo de metal inerte (platina, vidro condutor, ouro), onde obtém-se um filme de PANi.

2.2.1.2 Dopagem da PANi

A dopagem consiste na adição de impurezas na estrutura da cadeia polimérica, com grupos químicos que alterem o caráter energético das bandas de energia, ao receber ou perder elétrons para que sejam gerados sítios ativos denominados polarons [85]. É importante ressaltar que o processo de dopagem é reversível, o que significa que, as cargas podem ser retiradas da cadeia polimérica sem afetar a estrutura do polímero. O processo de retirada dos prótons da estrutura polimérica é denominado de desdopagem ou purificação [86].

Um polímero não apresenta uma estrutura tão ordenada quanto a de um cristal, por isso é necessária a presença de um agente dopante para a formação de portadores de cargas no material. O processo de dopagem pode ocorrer por protonação, ou seja, pela formação de uma carga positiva no par eletrônico livre dos grupos imina ($=\text{N}-$) da cadeia polimérica, como pode ser observado na PANi-EB na Figura 7.

Quando a PANi-EB é protonada, é gerado o bipolaron, e este através de uma transição (reação redox interna), passa a polarons paramagnéticos. Os dois polarons se separam devido a repulsões eletrostáticas, estabilizando-se. Uma vez que os polarons são cargas portadoras de condutividade elétrica, sua concentração e mobilidade determinam a condutividade. Estudos relatados na literatura sugerem que a protonação da Pani não é homogênea, na verdade, ocorre a formação de domínios completamente protonados cercados de regiões isolantes [88].

A diferença da estrutura polaron e bipolaron se encontra na distribuição das cargas, sendo que na primeira, as cargas encontram-se distribuídas alternadamente entre os anéis e na segunda as cargas encontram-se ao redor do anel quinoide (ver Figura 8).

Figura 7: PANI esmeraldina a) em forma de base e b) em forma de sal. A dopagem é realizada nos grupos imina [87].

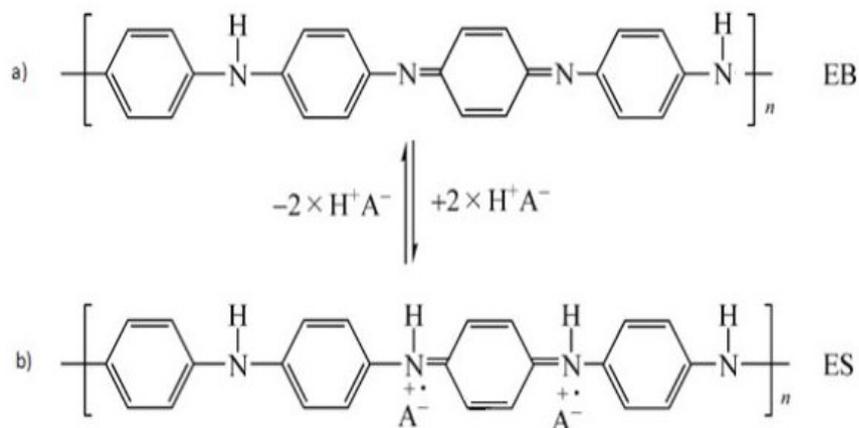
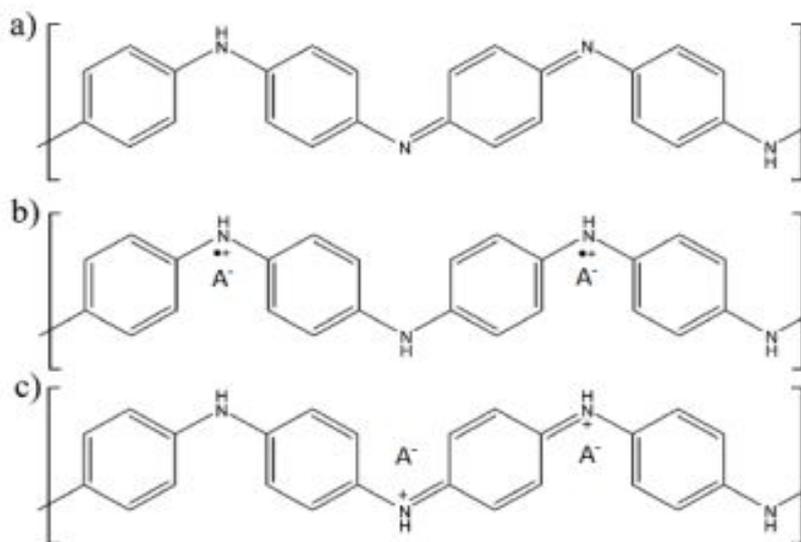


Figura 8: a) PANI esmeraldina em sua forma base, b) PANI ES na estrutura polaron, c) PANI ES na estrutura bipolaron [89].

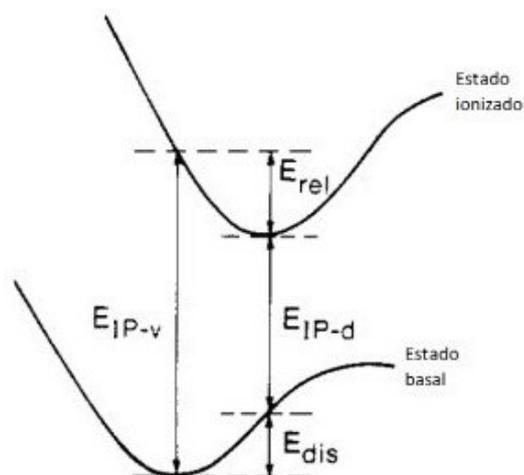


2.2.2 Formação de Polarons

Uma molécula orgânica em um estado excitado possui uma geometria diferente à molécula que se encontra no estado fundamental. Para que uma molécula alcance o estado excitado a partir do estado fundamental é necessário um aporte energético equivalente a E_{IP-V} .

Após isso, ocorrerá uma relaxação molecular no estado excitado com um decréscimo energético equivalente a E_{rel} , resultando numa mudança geométrica da molécula e na sua distorção (conforme ilustrado na Figura 9) [90].

Figura 9: Transição Franck-Condon que representa as mudanças energéticas que sofre uma molécula ao mudar sua geometria por estímulos energéticos e distorções moleculares [95].



Existe outra forma energética que faz com que a molécula sofra uma distorção, primeiramente a molécula é forçada a tomar a forma geométrica de quando ela está no estado excitado, mas estando no estado fundamental, para que isto ocorra é preciso que ocorra uma distorção dada pela energia elástica E_{dis} . Essa distorção produzirá um deslocamento crescente do HOMO em uma quantidade $\Delta\epsilon$ e outro decrescente do LUMO. Embora isso ocorra, ainda é preciso um aporte energético equivalente a E_{IP-d} para manter a molécula nessa geometria (Figura 10).

A mudança energética do HOMO produz novos estados energéticos que são localizados na banda proibida, formando assim os polarons. O nível de Fermi é tomado como base, já que não há elétrons que possam ultrapassar esse nível (Figura 10) [91].

Um polaron é um íon radical que apresenta spin igual a $\frac{1}{2}$ ao qual lhe é atribuído uma distorção da rede e a formação de estados eletrônicos localizados na energia proibida, chamados de estados polaronicos (Figura 11) [92].

Se um segundo elétron é envolvido no processo de dopagem da PANi é formada uma distorção nas cadeias e é criado outro polaron. Nesse caso é formado um bipolaron que é definido como um par de cargas associadas com uma forte distorção das cadeias no material.

Uma vez formado o segundo polaron, também é formado um segundo estado energético entre a banda de valência e a banda de condução [92]. É possível a formação de bandas eletrônicas polaronicas pelo aumento da dopagem do material, dessa forma os elétrons podem se movimentar não somente pela banda de condução, mas também existem outros estados disponíveis que levam à condução elétrica no material (Figura 12) [93].

Figura 10: Diagrama de bandas na formação de um polaron, (a) formação do HOMO e o LUMO antes do aporte energético E_{IP-V} (b) Formação de um estado energético polarón devido a um deslocamento $\Delta\epsilon$ [96 adaptada].

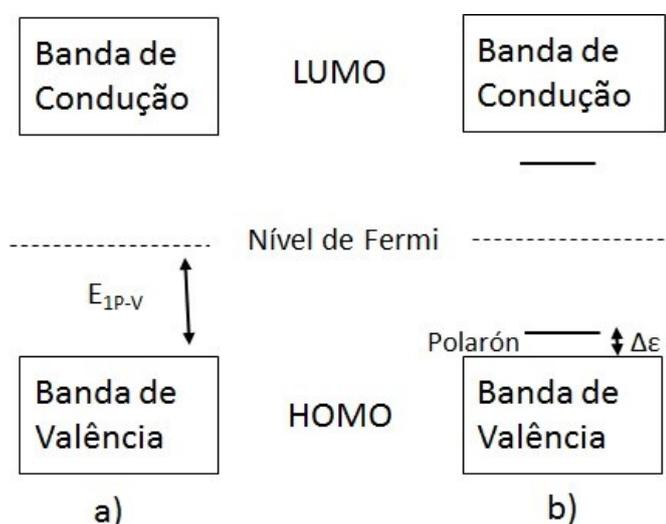
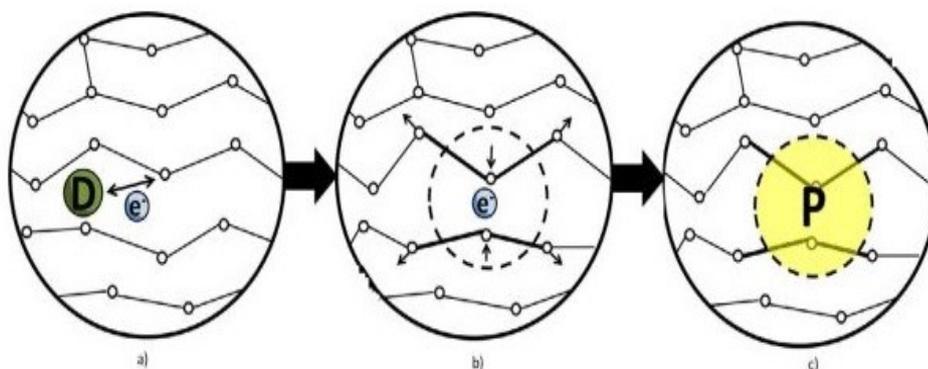
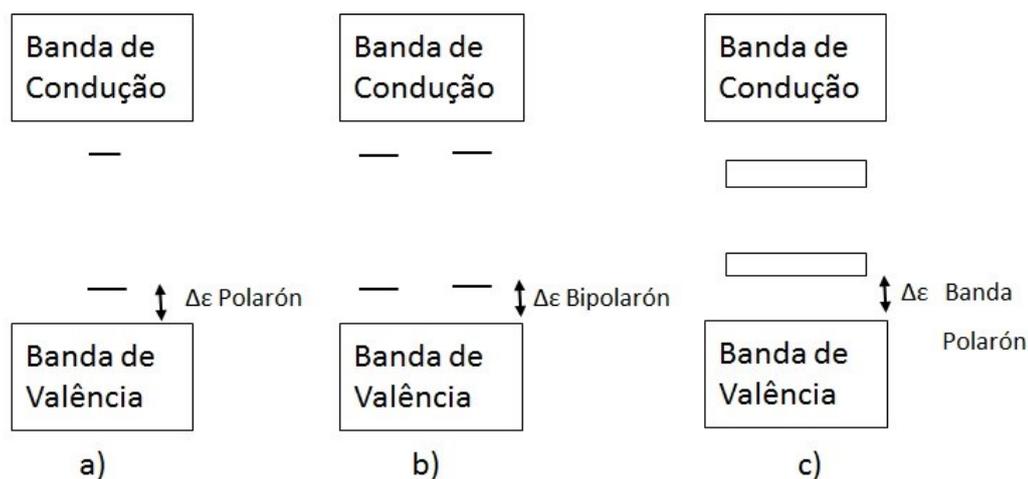


Figura 11: Representação da formação de um polaron pela ação da dopagem de um polímero. a-) Dopagem do polímero com a participação de um elétron. b-) Distorção das cadeias poliméricas pela incorporação de uma carga. c-) formação de um polaron [71].



Em conclusão, a PANi deve suas propriedades de condução ao caráter de deslocalização dos elétrons nas ligações conjugadas e à formação de bandas polarônicas dadas pela dopagem do material. Outros fatores que afetam a condutividade da PANi são o grau de cristalinidade do polímero e sua pureza [93].

Figura 12: Estrutura das bandas de uma cadeia polimérica com: a) um polaron, b) dois polarons e c) banda polaronica [101 adaptada].



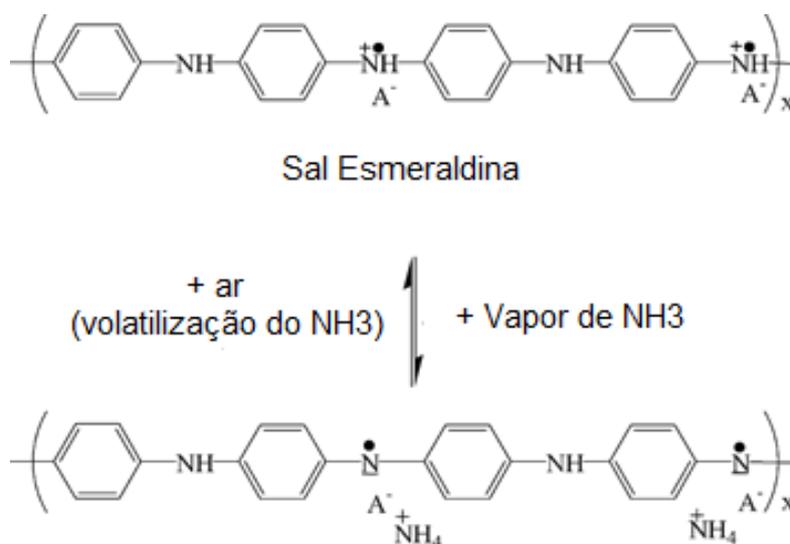
Apesar dessas características, a PANi apresenta algumas desvantagens, sua cadeia polimérica é bastante rígida devido a sua elevada aromaticidade e está disponível em formas de baixo peso molecular, de modo que a elasticidade de sua solução é geralmente insuficiente para ser eletrofiada diretamente [94], [95]. Devido a essas características a PANi é combinada com outros polímeros, onde ela pode ser utilizada como aditivo condutor ou pode ser depositada em um substrato a partir da polimerização oxidativa *in situ*. Nesse trabalho será tratado o compósito PANi/PMMA, onde a PANi foi colocada na solução de PMMA como aditivo condutor, combinando assim as boas propriedades da membrana de PMMA (por exemplo alta área de superfície e flexibilidade) [96] e a alta condutividade da PANi, mostrando excelentes propriedades para detecção de gás.

2.2.3 Reação da polianilina na presença de amônia

A amônia é um gás, geralmente detectado por filmes finos de PANi devido ao mecanismo de protonação e desprotonação dos átomos de nitrogênio, que permitem a sensibilidade e a reversibilidade da PANi. As ligações entre os átomos de nitrogênio e

hidrogênio na PANi são quebradas, o que permite que o nitrogênio da molécula de amônia estabeleça uma ligação com o orbital livre do próton dopante (H^+). Conseqüentemente, ocorre a desprotonação dos átomos de nitrogênio da PANi, envolvendo o desaparecimento dos portadores de carga (polarons), aumentando assim a resistividade elétrica. A reversibilidade através da desprotonação ocorre com a volatilização do NH_3 [97]. O diagrama esquemático da Figura 13 ilustra o processo.

Figura 13: Processo de dopagem e desdopagem da Pani [adaptada de 17]

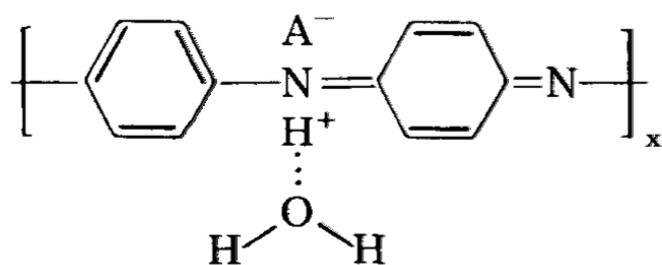


2.2.4 Reação da polianilina na presença de umidade

Um dos fatores que influencia a resposta de sensores baseados em PANi é sua resposta perante a umidade [98]. A absorção de água pela PANi é um processo volumétrico diretamente relacionado aos prótons que dopam o polímero [99]. Alguns estudos sugerem que as moléculas de água formam ligações de hidrogênio com os centros ácidos da polianilina, e que possivelmente existem duas formas de adsorção para as moléculas de água pela matriz polimérica. Uma delas seria fracamente ligada aos nitrogênios da amina, a qual pode ser facilmente removida utilizando fluxo de nitrogênio, a outra, é mais fortemente ligada à cadeia polimérica nos nitrogênios da imina, podendo ser retirada somente aplicando aquecimento a altas temperaturas [99]–[101]. As moléculas de água estariam ligadas ao polímero através de ligações de hidrogênio (ver Figura 14), provocando variações nas conformações moleculares das cadeias poliméricas. A protonação causada pela presença da água nos átomos de nitrogênio

resulta na formação de polycation positivamente carregado ($-N^+H=$), estabilizando entre a deslocalização π ao longo da cadeia polimérica. Apesar disso, a força ácida da água não é suficiente para transformar o polímero de base para sal, mas estimula o processo de protonação aumentando a condutividade do mesmo.

Figura 14: Interação da Pani com a água [adaptada de 17]



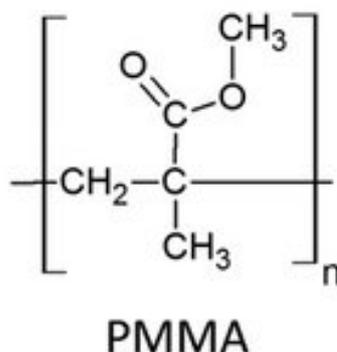
2.2.5 Reação da polianilina na presença de isopropanol

A resposta da PANi ante sua exposição ao isopropanol pode ser atribuída à longitude da cadeia do álcool utilizado e à sua natureza dielétrica. Como o isopropanol está composto por moléculas pequenas, elas podem interagir e se difundir de forma eficiente na matriz polimérica. Por outro lado, sua elevada constante dielétrica faz com que, provavelmente, as moléculas interajam com os átomos de nitrogênio da PANi, provocando uma expansão das cadeias compactas do polímero. Esses resultados poderiam explicar o aumento da condutividade elétrica da PANi quando entra em contato com álcoois de cadeias curtas, como é o caso do isopropanol.

2.3 PMMA

O poli(metilmetacrilato) (PMMA) é um homopolímero termoplástico rígido, obtido da polimerização do metacrilato de metila. É um material que pode ser reciclado, característica que o faz atraente para a indústria. Esse material apresenta resistência mecânica moderada e uma ótima resistência à intempérie de ambiente externo. Ele tem sido utilizado como matriz para a fabricação de sensores devido à sua elevada janela de transmissão espectral e sua resistência mecânica [23], [24], [102]–[104].

Figura 15: Fórmula estrutural do PMMA. [105]



Os substituintes nos átomos de carbono α , restringem a flexibilidade da cadeia polimérica, o que permite conseguir uma temperatura de transição vítrea (T_g) mais elevada do que a do polietileno. As diferenças entre as temperaturas de transição vítrea entre os polímeros comerciais (104°C), polímeros sindiotáticos (aprox. 115°C) e os polímeros isotáticos anionicamente preparados reside nas diferenças de atuação das forças dipolares intermoleculares nos grupos polares. Como consequência, da T_g de 104°C do PMMA e de sua natureza amorfa, o PMMA comercial é atático, apresentado como um polímero transparente e rígido, em condições normais de uso.

2.4 PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO PARA DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS SENSÍVEIS A GASES

O desenvolvimento de membranas eletrofiadas baseadas em polímeros intrinsecamente condutores é sumamente interessante já que podemos associar as propriedades específicas dessa classe de polímeros, principalmente a sua baixa resistência elétrica, com a estrutura apresentada pelas membranas eletrofiadas. Essas membranas apresentam uma estrutura constituída por fibras com diâmetro submicrométrico, elevada área de superfície, alta porosidade e uma boa flexibilidade estrutural [106]. A eletrofiação foi escolhida neste trabalho principalmente por ser uma técnica que produz membranas poliméricas compostas por fibras com diâmetros variados, fazendo com que a membrana apresente elevada área superficial e com isto, uma maior sensibilidade na presença de gases [107]–[109], característica que faz com que a sensibilidade aos gases seja aumentada. Um breve histórico da técnica e as características dos materiais por ela obtidos serão discutidos nas próximas sessões.

2.4.1 Histórico da Eletrofiação

No ano 1500, William Gilbert [110] iniciou os estudos sobre fenômenos magnéticos e eletrostáticos em fluidos, quando observou que uma porção de âmbar com acúmulo de cargas elétricas entrava em contato com uma gota de água, esta última sofria uma deformação em formato cônico, e pequenas gotas eram ejetadas. Com isto foi visto que, um jato era formado quando uma série de gotas se juntavam, devido às forças eletrostáticas que superavam a tensão superficial da gota, processo que atualmente é chamado de *electrospraying* [111].

Os primeiros relatos da técnica de eletrofiação (*electrospinning*) ocorreram com as patentes depositadas por Jonh Cooley em maio de 1900 [112] e em fevereiro de 1902 [113] e por W.J. Morton em Julho de 1902 [114]. Outros desenvolvimentos, em direção à comercialização, foram feitos por Anton Formhals e descritos em uma sequência de patentes de 1934 [115] a 1944 [116], onde utilizou a técnica de eletrofiação para a fabricação de fios têxteis.

Ente 1964 e 1969, Geoffrey Taylor produziu a base teórica para a técnica de *electrospinning* [117]–[119]. O seu trabalho modelou matematicamente a forma da deformação da gotícula de água sob o efeito do campo elétrico, observando que a gota se alongava formando um cone, que foi chamado de Cone de Taylor (Figura 16.)

Figura 16: Cone de Taylor (Fonte: <http://www.yflow.com>)

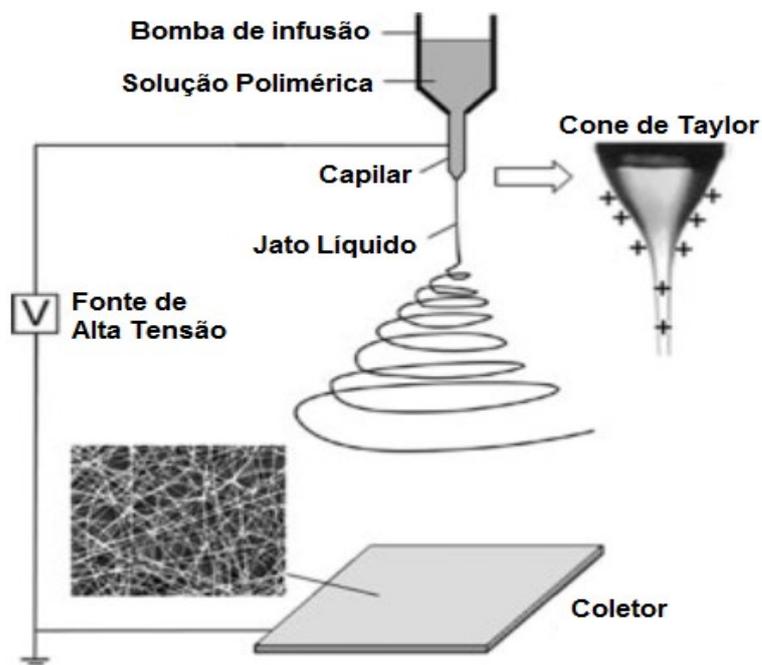


No início dos anos 90, vários grupos de pesquisa popularizaram o nome do processo de *electrospinning*, já que pesquisadores, como Doshi e Reneker trouxeram uma visão da técnica mais voltada para o campo da nanotecnologia [108] e demonstraram que muitos polímeros orgânicos poderiam ser eletrofiados. Desde então, o número de publicações tem aumentado a cada ano, já que o processo de eletrofiação ganhou a atenção do meio acadêmico [120] devido ao seu amplo espectro de aplicações.

2.4.2 A técnica de Eletrofiação

A eletrofiação é um processo simples, versátil e viável, que consiste em produzir fibras submicrométricas a partir de um polímero fundido ou de uma solução polimérica carregada [121]. As membranas depositadas são constituídas por fibras com diâmetros que variam entre $10\mu\text{m}$ e 10nm [122], com comprimento que pode chegar a quilômetros, alta área superficial [123], notável porosidade, alta permeabilidade e elevada flexibilidade estrutural [124]. Uma das principais limitações do processo de eletrofiação é a baixa taxa de produção que pode variar entre $0,1$ a $3 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ dependendo do equipamento [125]. Em geral, o sistema de deposição consiste em quatro componentes básicos: uma fonte de alta tensão, um reservatório para o polímero (geralmente composto por uma seringa conectada a uma bomba de infusão), uma agulha condutora conectada à fonte de alta tensão e um substrato condutor, normalmente aterrado, que serve como coletor para as fibras, conforme é mostrado no diagrama ilustrativo da Figura 17.

Figura 17: Modelo esquemático do aparato de eletrofiação (Adaptado de: 114).



2.4.3 PROCESSOS ENVOLVIDOS NO FENÔMENO

2.4.3.1 Formação do Cone de Taylor

A primeira etapa no processo de eletrofiação é a solubilização do polímero em um solvente apropriado, o que envolve uma solução com concentração e viscosidade adequadas para que assim as fibras possam ser formadas e o processo de eletrofiação possa ocorrer. Essa parte inicial é primordial, pois a produção das fibras depende de uma viscosidade mínima, abaixo da qual haverá formação de gotas e não de fibras, o que é indesejado quando se quer fibras homogêneas e sem defeitos.

Uma vez obtida a solução polimérica, ela é introduzida na seringa e forçada a escoar pela agulha com auxílio da bomba de infusão a uma taxa controlada. A agulha é conectada a um terminal de alta tensão e colocada a uma certa distância de um coletor aterrado. Conforme a solução passa através do orifício da agulha, forma-se uma gota na ponta. Quando uma tensão elétrica é aplicada (geralmente entre 1 e 30 kV), ocorre a formação de um campo elétrico entre a ponta do capilar (agulha) e o coletor aterrado, assim a gota que estava pendente torna-se eletricamente carregada. As cargas elétricas da gota vão se distribuir homogeneamente na superfície, sendo que a gota vai sofrer dois efeitos simultâneos: o efeito da repulsão eletrostática que ocorre na superfície da gota pelas cargas que apresentarem o mesmo sinal e a repulsão eletrostática que ocorrerá entre a superfície da gota e o coletor aterrado, por apresentarem cargas com sinais opostos. Inicialmente, a gota é mantida pelas forças coesivas da tensão superficial da solução. Na medida que a tensão aplicada é aumentada, as cargas elétricas irão se acumular na gota e devido ao campo elétrico presente, a gota começará a se deformar, assumindo o formato de um cone, o qual é chamado de Cone de Taylor.

Aumentando a tensão aplicada, além da formação do Cone de Taylor, um valor crítico de campo elétrico é alcançado, sendo que as forças eletrostáticas superam a tensão superficial da gota e as forças viscosas da solução, fazendo com que um jato de material seja ejetado da ponta do cone em direção ao coletor.

2.4.3.2 Formação do jato

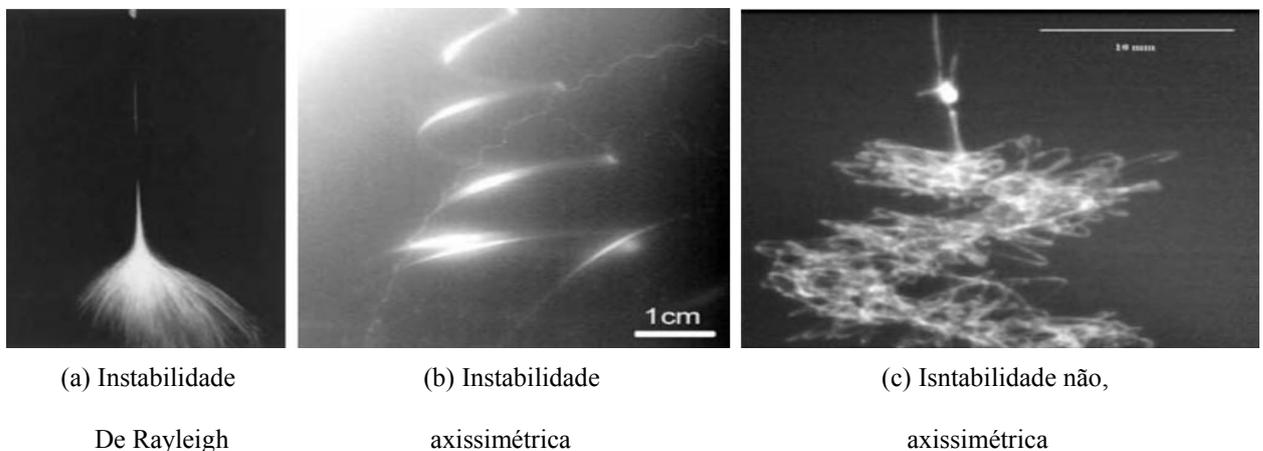
O caminho percorrido pelo jato é complexo e está sujeito a diversas instabilidades, devido à ação das forças envolvidas no processo de estiramento da solução. As instabilidades

sofridas pelo jato foram estudadas por diversos grupos, para tentar modelar o processo de formação do jato de uma forma exata.

Reneker e Chun [126], reportaram em seus trabalhos que o jato se divide em dois ou mais jatos durante seu percurso, processo nomeado espalhamento (splaying). Entretanto, outro grupo de pesquisadores defende que o jato se propaga em um jato único. Shin e seus colaboradores [127], [128] realizaram capturas de imagens dos seus experimentos, com intervalos de tempo curtos e mostraram a propagação da solução em um único jato, mas que sofria chicoteamento.

É reconhecido pela literatura que aborda o tema que existem três variedades de instabilidade do jato: Instabilidade de Rayleigh, instabilidade axissimétrica e instabilidade não axissimétrica que é a causante do chicoteamento [127], [129], [130], conforme ilustrado na Figura 18.

Figura 18 : Fotografias tomadas no processo de eletrofiação. A primeira foi tomada com uma câmera de baixa velocidade e as outras duas com uma câmera de alta velocidade. (Retirada de Burger, Hsiao, & Chu, 2006.)



Na eletrofiação é fundamental a geração de cargas na solução, já que elas permitem responder ante a presença de um campo elétrico [131]. Uma vez formadas, as cargas acumulam-se na superfície da gota e ao serem expostas à ação do campo elétrico, se movimentarão em direção a ele, realizando um trabalho elétrico. Em direção oposta a esse movimento, encontra-se a viscosidade da solução, por causa disso, adquire uma energia cinética também em direção ao campo. Fica assim evidente que as propriedades da solução têm um papel crucial no processo.

Quando se trabalha com eletrofiação de soluções poliméricas, é sabido que o emaranhamento das cadeias poliméricas altera a viscoelasticidade do fluido. O aumento da massa molar do polímero aumenta o número de emaranhamentos e a sua densidade aumenta com o aumento da concentração da solução [131]. O aumento dos emaranhamentos causa um aumento da viscosidade da solução polimérica, o que diminui os efeitos causados pela instabilidade de Rayleigh, na medida que o jato atravessa o caminho a ser percorrido. Isto acontece porque a instabilidade de Rayleigh é causada pela competição entre as forças repulsivas e coesivas, que atuam no líquido que é submetido à ação de um campo elétrico. As forças de repulsão eletrostática das cargas que estão acumuladas na superfície do líquido o fazem aumentar a sua área superficial, fato que acontece quando o diâmetro da fibra é diminuído. Por outro lado, as forças coesivas da tensão superficial tendem a diminuir a área superficial, pelo que dividem o jato em gotas pequenas. Como consequência da diminuição da instabilidade de Rayleigh o jato se estende em fibras ao invés de se dividir em gotas pequenas. Conforme o jato percorre o caminho entre a agulha e o coletor, o solvente é evaporado e o polímero é solidificado. Após isto fibras são formadas e se depositam de forma aleatória no coletor aterrado.

2.4.4 PARÂMETROS DE ELETROFIAÇÃO

Existem 3 tipos de parâmetros que podem ser controlados e afetam a morfologia das fibras no processo de eletrofiação, são eles: **parâmetros da solução polimérica** que inclui viscosidade da solução, propriedades do solvente e condutividade da solução, os **parâmetros do processo**, dados pela tensão elétrica, a distância entre a agulha e o coletor e a vazão de alimentação e os **parâmetros ambientais**, que seriam principalmente, a umidade relativa do ar e a temperatura.

2.4.4.1 Parâmetros da solução polimérica

A viscosidade, as propriedades do solvente e a condutividade da solução desempenham um papel crucial na formação das fibras eletrofiadas. O alongamento do jato, o diâmetro das fibras e a formação de pequenas gotículas podem ser controlados por essas três variáveis.

2.4.4.1.1 Viscosidade da solução

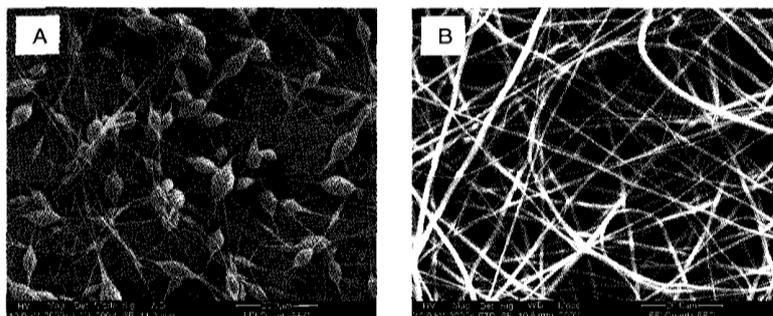
“A viscosidade é a propriedade que caracteriza a resistência que apresenta um determinado fluido ao escoamento”. Para soluções poliméricas temos a equação de Staudinger-Mark-Houwink:

$$[\eta] = KM^a \quad (4),$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, M é a massa molar do polímero e as constantes K e a dependem do sistema polímero-solvente em estudo. A equação 1 mostra que a configuração das cadeias poliméricas afeta a viscosidade intrínseca, quanto mais favorável é a interação polímero-solvente, maior será a viscosidade intrínseca [132]. Sendo assim, a viscosidade intrínseca é alta para “bons” solventes e baixa para solventes “pobres” [133].

Para a obtenção de membranas eletrofiadas constituídas por fibras homogêneas e uniformes, a solução polimérica deve apresentar uma viscosidade mínima para permitir o emaranhamento das cadeias, mas não tão alta que impeça a movimentação da solução dada pela ação do campo elétrico [134]. O diâmetro das fibras e o comprimento do jato tornam-se maiores quanto mais viscosa é a solução. O emaranhamento das cadeias poliméricas e a viscosidade da solução são determinantes para a morfologia da fibra resultante, que apresenta defeitos quando a solução tem baixa viscosidade e pouco emaranhamento ou uma instabilidade do jato polimérico, que provoca a formação de gotículas esféricas sobre o coletor [135] (Ver Figura 19). Quando temos um aumento da viscosidade, o diâmetro da fibra aumenta [109], mas podemos ter como resultado uma maior resistência ao escoamento da solução no seu trajeto pela seringa [136]. Quando a viscosidade é suficientemente alta, podem acontecer duas coisas, pode-se evitar a formação de jatos secundários, o que vai contribuir para o aumento do diâmetro da fibra ou a fibra é depositada em uma menor área, pois não ocorre instabilidade do jato [132]. No caso limite, quando a solução apresenta uma viscosidade muito elevada, a solução polimérica pode solidificar na ponta da agulha e assim impedir o processo de eletrofiação [137].

Figura 19: Evolução da formação das fibras em função da concentração do polímero. (A) Concentração semidiluída, (B) Concentração ótima. (Retirada de RAMAKRISHNA et al, 2005)



2.4.4.1.2 Propriedades do solvente

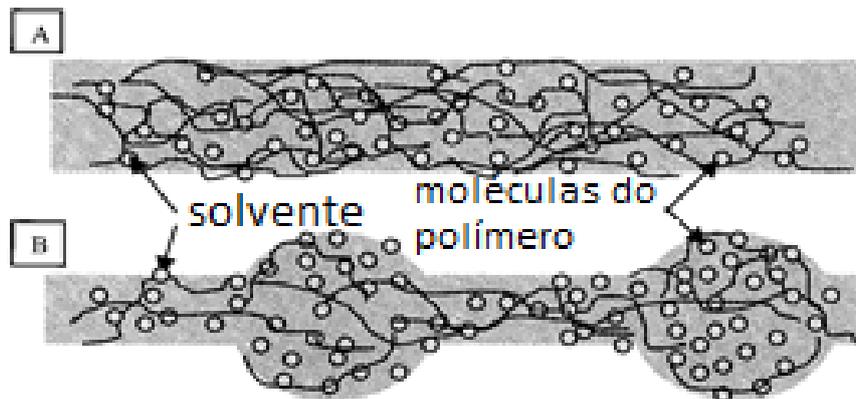
No processo de eletrofiação o solvente desempenha duas funções principais, primeiramente ele dissolve o polímero permitindo a obtenção de uma solução e durante o processo de eletrofiação ele conduz as moléculas da agulha até o coletor [138]. Assim, para que a eletrofiação seja bem-sucedida precisa-se escolher um solvente adequado, cujas propriedades como: pressão de vapor, ponto de ebulição, constante dielétrica, tensão superficial, etc, são sumamente importantes, já que afetam a morfologia das fibras eletrofiadas e até mesmo a condução do processo de eletrofiação.

O início do processo de eletrofiação requer que a solução polimérica, que é carregada eletricamente pela aplicação do campo elétrico, consiga superar a tensão superficial da gota formada na ponta da agulha. Embora isso aconteça, no caminho do jato até o coletor, se a tensão superficial da gota for muito alta, pode ocorrer a formação de *beads*, moléculas de solventes livres que se juntam e formam aglomerados que são depositados no coletor em forma de gotículas. Normalmente, isso é evitado quando a viscosidade é elevada, já que tem-se uma maior interação entre o polímero e o solvente. Outra forma de evitar a formação de *beads* é com a adição de surfactantes, já que eles podem diminuir a tensão superficial da solução, aumentando a interação entre o solvente e o polímero (Ver Figura 20).

A constante dielétrica de um solvente é a sua capacidade de reduzir a intensidade do campo elétrico em torno de uma partícula carregada que se encontra imersa na sua solução. Os solventes que apresentam uma constante dielétrica menor que 15 são geralmente considerados como apolares, e não são considerados adequados para serem utilizados na eletrofiação. A constante dielétrica de um solvente influencia de forma significativa o processo de eletrofiação, uma solução polimérica com alta constante dielétrica apresenta uma redução da formação de gotículas nas fibras e uma redução do diâmetro das mesmas [139]. A instabilidade do jato

também aumenta com o aumento da constante dielétrica, o que é demonstrado pelo aumento da área de deposição das fibras.

Figura 20: (A) Solução polimérica com presença de surfactante, (B) Solução polimérica sem adição de surfactantes. (Retirada de RAMAKRISHNA et al, 2005)



Para ocorrer a formação de fibras, um solvente com alta pressão de vapor é necessário no processo [140], já que no caso contrário pode haver formação excessiva de gotículas nas fibras depositadas.

2.4.4.1.3 Condutividade iônica

“A condutividade de uma solução é determinada pela capacidade de movimento (em massa) dos íons presentes na solução ou ainda, a facilidade com que a solução é capaz de conduzir uma corrente elétrica” [141].

O processo de eletrofição é dado pelo estiramento da solução polimérica causado pela repulsão das cargas elétricas na superfície do fluido, sendo que ao aumentarmos a condutividade da solução, teremos uma maior quantidade de cargas conduzidas pelo jato eletrofiado. A Tabela 3 mostra o índice de condutividade elétrica de alguns solventes que são utilizados na eletrofição.

Os solventes orgânicos são conhecidos pela sua baixa condutividade, mas mesmo assim, muitos deles são semicondutores, um exemplo é a acetona que, como pode ser observado na tabela acima, apresenta um valor de 0,0202 mS/m. As fibras formadas por solventes orgânicos semi-condutores apresentam uma morfologia mais uniforme, já que é evitada a presença de gotículas nas mesmas. Por outro lado, soluções com condutividade zero não permitem a formação de fibras.

Tabela 3: Condutividade elétrica dos principais solventes utilizados na eletrofição.

Solvente	Condutividade (mS/m)	Referência
1,2- Dicloroetano	0,034	Jarusuwannapoom et. al. (2005)
Acetona	0,0202	Theron et. al (2004)
Butanol	0,0036	Prego et. al. (2000)
Diclorometano/ Dimetilformamida (40/60)	0,505	Theron et. al (2004)
Diclorometano/ Dimetilformamida (75/25)	0,273	Theron et. al (2004)
Dimetilformamida	1,090	Jarusuwannapoom et. al. (2005)
Água destilada	0,447	Theron et. al (2004)
Etanol	0,0554	Prego et. al. (2000)
Etanol (95%)	0,0624	Theron et. al (2004)
Etanol/ Água (40/60)	0,150	Theron et. al (2004)
Metanol	0,1207	Prego et. al. (2000)
Propanol	0,0385	Prego et. al. (2000)
Tetrahidrofurano/Etanol	0,037	Theron et. al (2004)

Fonte: Apud RAMAKRISHNA et al, 2005 [Adaptada].

Uma das estratégias utilizadas para aumentar a condutividade da solução polimérica é a adição de surfactantes iônicos ou materiais condutores. Uma outra maneira para o aumento da condutividade da solução e com isso diminuir o diâmetro das fibras, seria mudar o pH da solução. Como dito anteriormente, o aumento da carga favorece a formação de fibras com menores diâmetros, mas existe um limite para a redução desse diâmetro, já que o aumento da condutividade pode acarretar numa mudança negativa para outros parâmetros do processo. Um exemplo, seria a adição de sal iônico à solução, que pode causar um aumento da viscosidade da mesma, assim, mesmo que a condutividade elétrica seja aumentada, as forças viscosas são mais fortes do que as forças de Coulomb, o que resulta em um aumento no diâmetro da fibra [142], [143].

2.4.4.2 Parâmetros do processo

Como parâmetros do processo temos a tensão aplicada, a distância entre a agulha e o coletor e a vazão de alimentação. Os parâmetros mencionados influenciam no desempenho do processo e com isto, na morfologia e no diâmetro das fibras obtidas. Assim, um ajuste adequado desses parâmetros para cada solução polimérica é de suma importância para a obtenção de membranas mais homogêneas.

2.4.4.2.1 Tensão Aplicada

A tensão aplicada influencia diretamente o potencial elétrico que é formado entre a ponta da agulha e o coletor, desencadeando a formação do Cone de Taylor e o início do processo de eletrofiação. Segundo a literatura [144], a tensão do processo normalmente varia entre 10 e 30 kV.

A formação do jato se inicia quando a força eletrostática supera a tensão superficial da gota, sendo que as forças repulsivas são as que o esticam durante seu percurso. Caso o valor da tensão for aumentado, o jato será acelerado e será necessário que a solução chegue com a mesma rapidez na ponta da agulha, já que uma falta de solução pode reduzir o Cone de Taylor e fazer com que fiquem mais instáveis [137]. A figura a seguir mostra a evolução do Cone de Taylor e do jato de solução com o aumento da tensão aplicada:

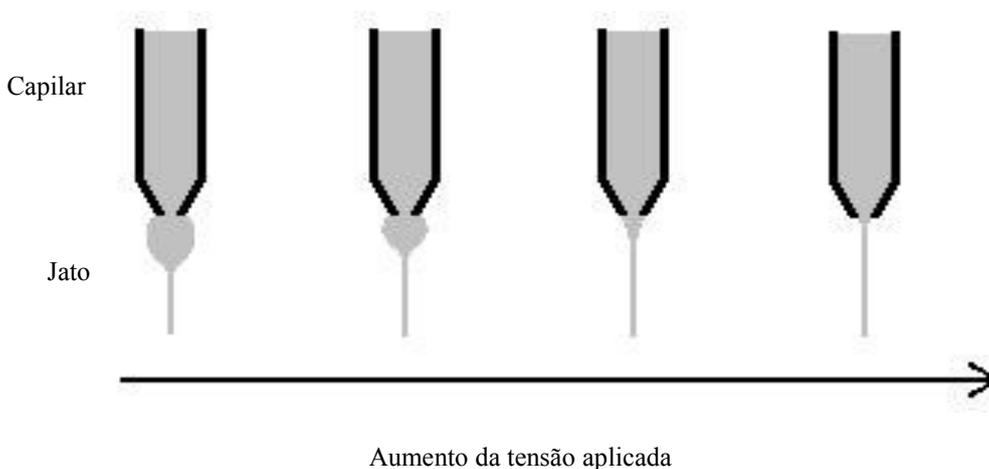


Figura 21: Evolução do cone de Taylor e do jato com o aumento da tensão. (Retirada de Portela, 2010)

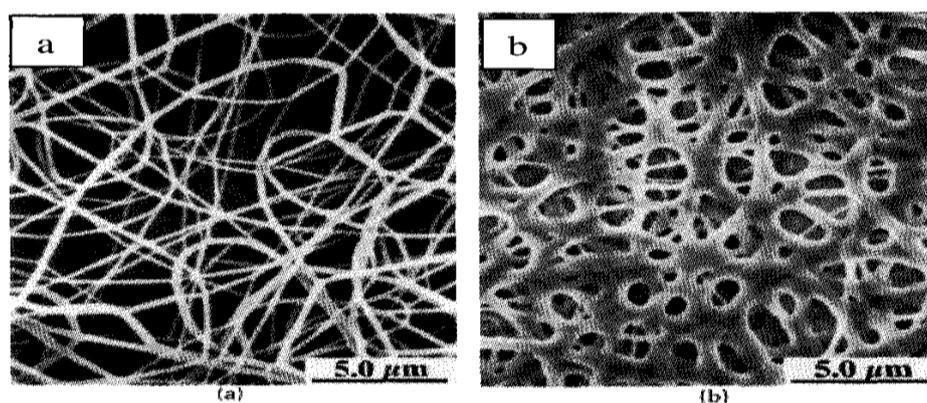
A tensão aplicada influencia no estiramento das fibras e a aceleração do jato, o que afeta a morfologia das fibras coletadas. Geralmente, uma tensão elevada resulta num maior estiramento da solução devido ao aumento das forças eletrostáticas pelo forte campo elétrico que é gerado. Esse maior estiramento faz com que o diâmetro das fibras seja reduzido [145]. Deitzel observou que em tensões elevadas há uma tendência para a formação de defeitos tipo “beads” [146], o que pode estar relacionado à instabilidade do jato que é produzida.

As variações na tensão aplicada não afetam somente a morfologia das fibras, elas também podem ter influência na sua cristalinidade. O campo elétrico pode fazer com que as macromoléculas do polímero em estudo sejam orientadas durante o processo de eletrofiação, resultando em um aumento da cristalinidade. Apesar disso, existe um valor crítico de tensão, acima do qual a cristalinidade é reduzida, já que o tempo de deposição diminui consideravelmente e não há tempo suficiente para que as cadeias poliméricas se orientem antes de chegarem ao coletor [147].

2.4.4.2 Distância entre agulha e coletor

O solvente deve evaporar antes das fibras serem depositadas no coletor, sendo assim, a distância entre a agulha e o coletor é de suma importância para que o processo de eletrofiação ocorra satisfatoriamente. Quando a distância entre a agulha e o coletor é muito pequena, não há tempo para o solvente evaporar, pelo que pode ocorrer a formação de bolhas na superfície das fibras depositadas ou as mesmas podem ser depositadas úmidas e unir-se [132] (Ver Figura 22).

Figura 22: Micrografias de membranas do Nylon 6,6; (a) distância agulha-coletor de 2 cm e (b) distância agulha-coletor de 0,5 cm. (Retirada de RAMAKRISHNA et al, 2005)



Segundo a literatura, as distâncias agulha-coletor costumam variar entre 5 e 30 cm, mas esse valor depende das características da sistema polímero-solvente em estudo.

2.4.4.2.3 Vazão de alimentação

A vazão de alimentação vai determinar a quantidade de solução polimérica que vai chegar à ponta da agulha deve estar sincronizada com a tensão aplicada. Para uma determinada tensão, há uma vazão de alimentação correspondente que faz com que o Cone de Taylor se mantenha estável e a solução não solidifique na ponta da agulha e não goteje por haver um excesso de solução.

Tendo uma maior vazão de alimentação, o diâmetro da fibra aumenta, mas existe uma vazão limite, já que pelo grande volume de solução que sai da ponta da agulha o solvente leva um maior tempo para evaporar. Assim, a presença de solvente residual pode fazer com que as fibras sejam depositadas úmidas e unam-se. Devido a isto, uma menor vazão de alimentação é mais desejável para o solvente tenha tempo de evaporar completamente durante o percurso [148].

2.4.4.3 Parâmetros ambientais

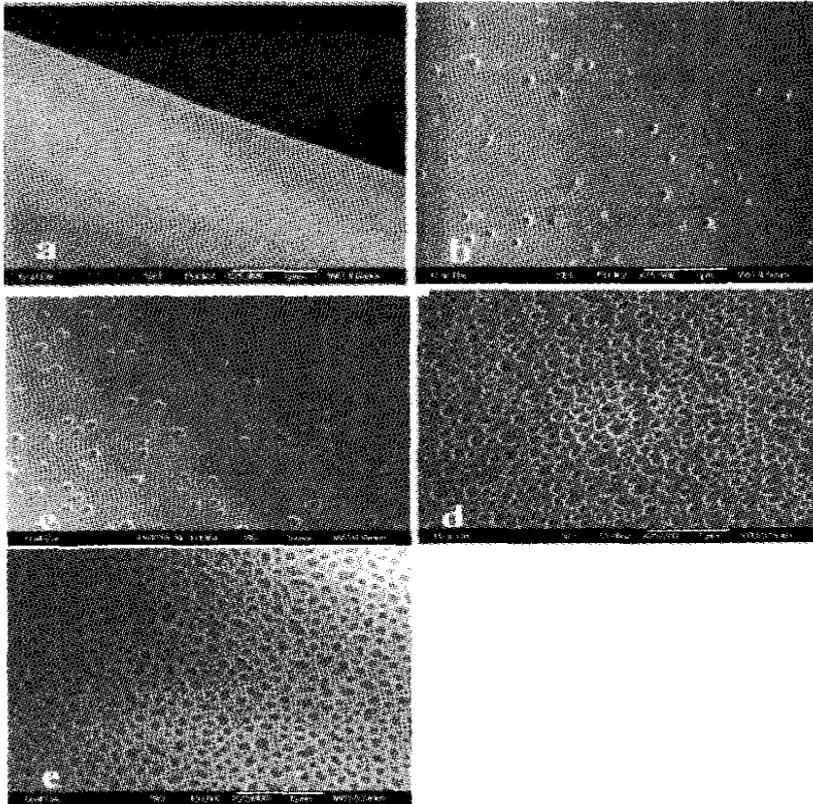
Os parâmetros ambientais estão relacionados com as condições atmosféricas, principalmente a umidade relativa do ar e a temperatura. Quando tem-se todos os parâmetros mencionados anteriormente ajustados (parâmetros do processo e parâmetros da solução) mudanças na umidade e na temperatura do ambiente onde realiza-se o experimento, podem causar variações na morfologia das membranas obtidas.

A temperatura do ambiente onde é realizado o processo de eletrofiação interfere diretamente na evaporação do solvente e na viscosidade do fluido. Altas temperaturas elevam a taxa de evaporação do solvente e reduzem a viscosidade da solução, o que gera fibras com menores diâmetros e com uma distribuição de tamanho mais uniforme.

O aumento da umidade relativa do ambiente durante o processo de eletrofiação pode causar a formação de poros circulares na superfície das fibras, Figura 23. Esse processo ocorre devido á condensação e posterior evaporação da água nas fibras, provocada pelo resfriamento

da solução e pela evaporação do solvente. A taxa de evaporação do solvente também é afetada pela umidade, influenciando de forma direta no processo de eletrofição [132].

Figura 23: Fibras de polissulfona/tetraidrofurano obtidas por eletrofição com variação da umidade: (a) < 25%, (b) 31-38 %, (c) 40-45 %, (d) 50-59 % e (e) 60-72% (Retirada de RAMAKRISHNA et al, 2005).

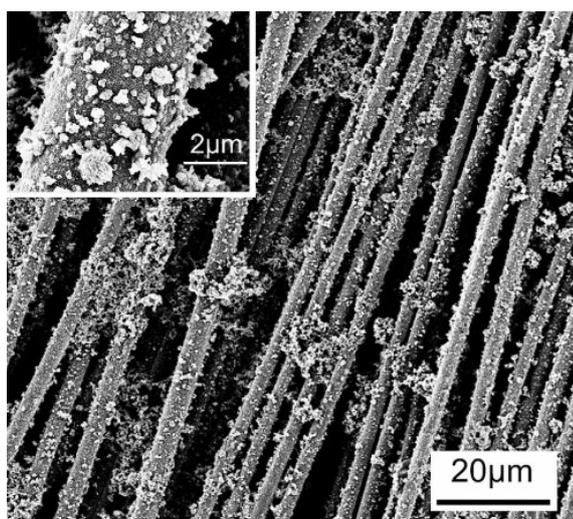


3 MEMBRANAS A BASE DE POLIANILINA (PAni) E SUA APLICAÇÃO EM SENSORES DE GÁS

Diversos trabalhos na literatura reportam a utilização de membranas eletrofiadas para serem aplicadas como materiais sensitivos, uma vez que estas apresentam uma elevada área de superfície específica de detecção, característica sumamente importante para a utilização em sensores. Dentre os materiais que têm sido mais utilizados para a fabricação de sensores de gás, os polímeros semicondutores são os mais empregados quando a técnica de fabricação do material sensorial é o processo de eletrofição [23], [24], [149]–[151]. Membranas eletrofiadas podem ser fabricadas pela eletrofição direta do PIC juntamente com um polímero isolante ou através do revestimento de um polímero isolante com um polímero condutor, através da polimerização oxidativa *in situ*. Nesta seção são relatados e comentados alguns trabalhos que utilizam a Pani para o desenvolvimento de materiais sensitivos.

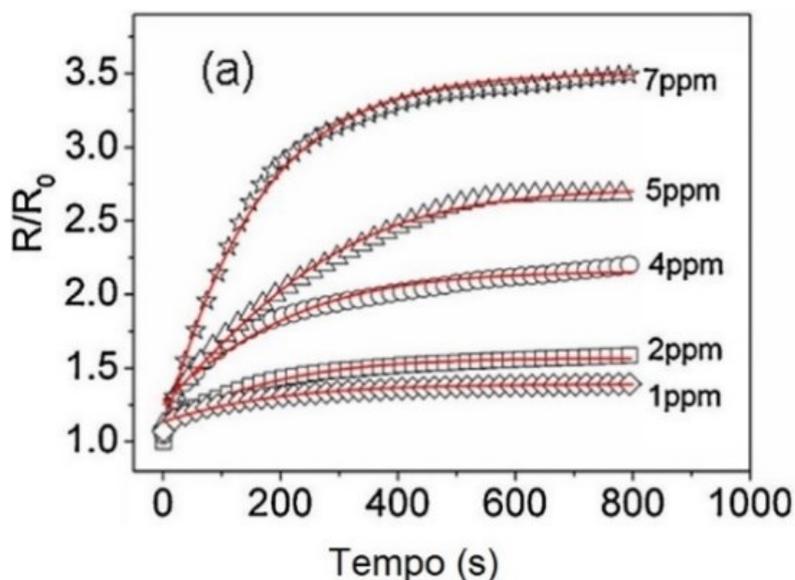
Hong-Di Zhang et al. desenvolveram sensores de PMMA com PAni, sendo a membrana de PMMA alinhada e fabricada por eletrofição. A PAni foi depositada via polimerização química *in situ*. As superfícies das fibras obtidas mostraram-se uniformes e com diâmetros variando de 2,5 a 3,5 μm . As nanoestruturas da PAni cresceram nas fibras do PMMA, sendo as mesmas revestidas pela PAni nanoestruturada. Na Figura 24 pode-se observar uma imagem de MEV das fibras revestidas.

Figura 24: Micrografias de MEV das fibras compostas alinhadas PAni / PMMA [151].



O sensor de gás fabricado com as fibras alinhadas de PANi / PMMA foi testado usando gás de amônia (NH_3) e as propriedades elétricas do dispositivo foram medidas em diferentes concentrações desse gás. A Figura 25 mostra a resposta do sensor fabricado a base de PANi/ PMMA em tempo real a concentrações de 1, 2, 4, 5 e 7 ppm de gás amônia, respectivamente.

Figura 25: Resposta temporal da resistência após exposição a diferentes concentrações de NH_3 . Os símbolos representam curvas experimentais e as linhas sólidas representam curvas de ajuste [151].



A sensibilidade S ($S=R/R_0$), onde R_0 é a resistência inicial na ausência de gás (NH_3), e R é a resistência medida pela exposição ao gás durante 800 s) é de 1,38 na concentração de 1 ppm de (NH_3) e com o aumento da concentração para 2, 4, 5 ou 7 ppm, a sensibilidade é de 1,58, 2,19, 2,67, 3,46, respectivamente. Esse aumento pode ser atribuído ao fato de que há mais moléculas de (NH_3) se difundindo nas fibras em concentrações mais altas.

Como mostrado na Figura 26, a sensibilidade do dispositivo revela uma relação quase linear com a concentração de amônia. A linha sólida é um ajuste linear para os dados.

Cheng-Chun Tang et. al desenvolveram sensores de PMMA com PANi, utilizando a técnica de eletrofiação, mas dessa vez as fibras foram depositadas sobre um anel de polietileno com 0,6 mm de espessura e um tamanho do buraco de 1 cm x 2cm. A PANi nesse trabalho foi depositada sobre as fibras via polimerização química in situ, sendo que os diâmetros das fibras variaram entre 170 nm e 210 nm. Na Figura 27 pode-se observar uma imagem de MEV das fibras obtidas.

Figura 26: Sensibilidade das fibras PANi / PMMA após exposição a diferentes concentrações de gás NH_3 [151].

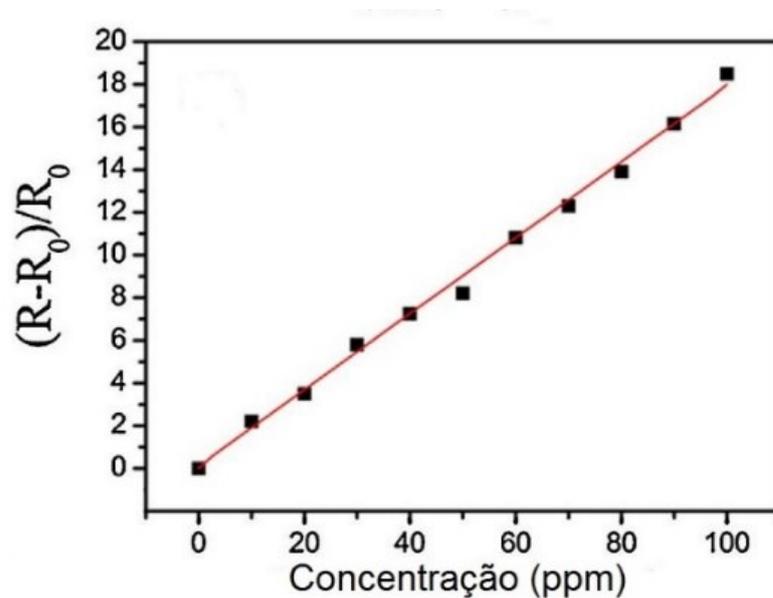
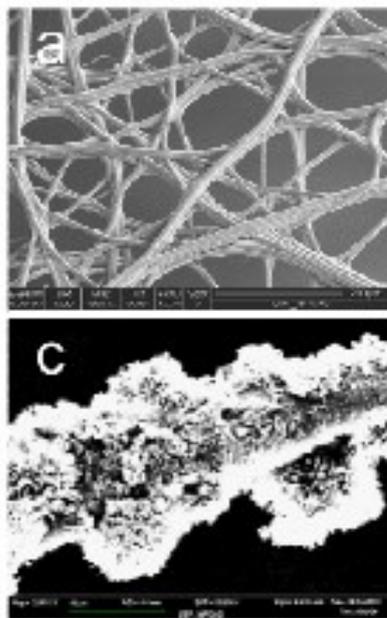
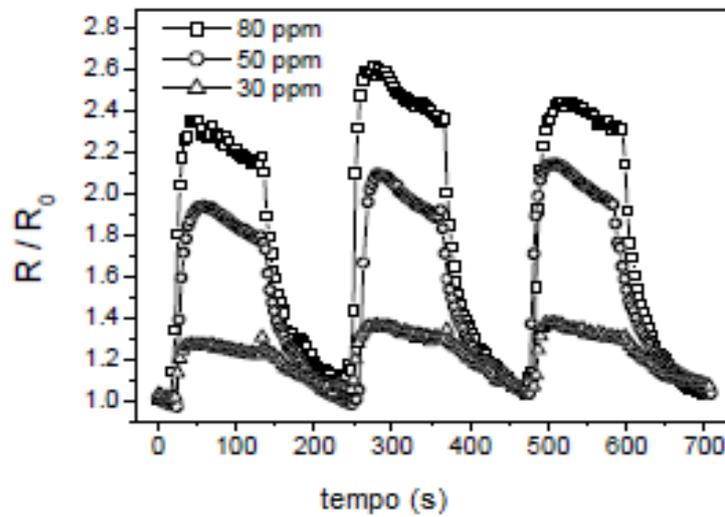


Figura 27: Imagens de MEV de (a) Fibras de PMMA, (c) Fibras de PMMA recobertas com PANi. [23]



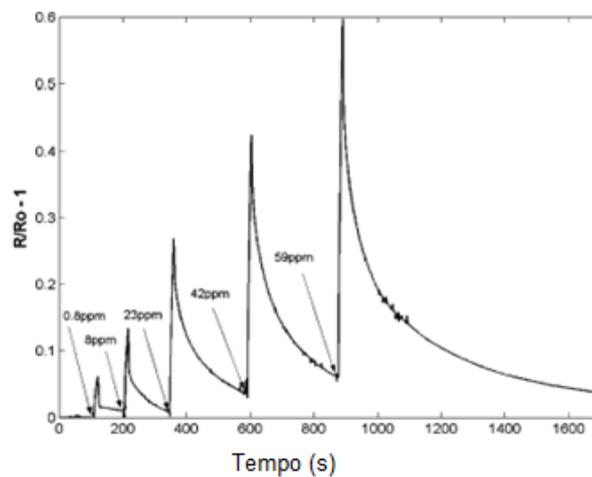
A Figura 28 mostra a variação da resistência elétrica do material sensor, fabricado por Cheng-Chun Tang et al., em função do tempo de resposta para diferentes concentrações de analito.

Figura 28: Resposta do sensor a concentrações de 30 ppm, 50 ppm e 80 ppm de amônia. [23]



Em 2004, Craighead et al. relataram a fabricação de sensores de gás de amônia de nanofibras formadas por PANi dopada com ácido 10-canforossulfônico (HCSA) e poli(oxietileno) (PEO) (PANi.HCSA/PEO) utilizando a técnica de eletrofiação. O sensor mostrou uma mudança de resistência elétrica rápida e reversível com a exposição ao gás NH_3 em concentrações tão baixas quanto 500 ppb, a partir do processo de protonação e desprotonação da PANi. A Figura 29 ilustra a resposta elétrica do sensor.

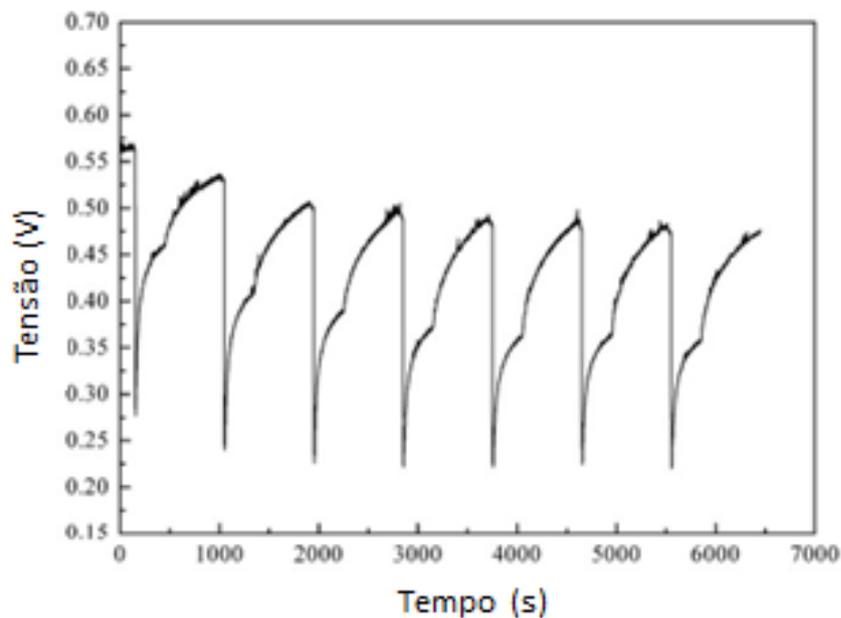
Figura 29: Resposta ante diferentes ppm do gás amônia para fibras poliméricas condutoras típicas.[36].



Li et al obtiveram nanofibras coaxiais PANI/PMMA compostas usando a técnica de eletrofiação e um método de polimerização in situ. As respostas elétricas dos sensores de gás

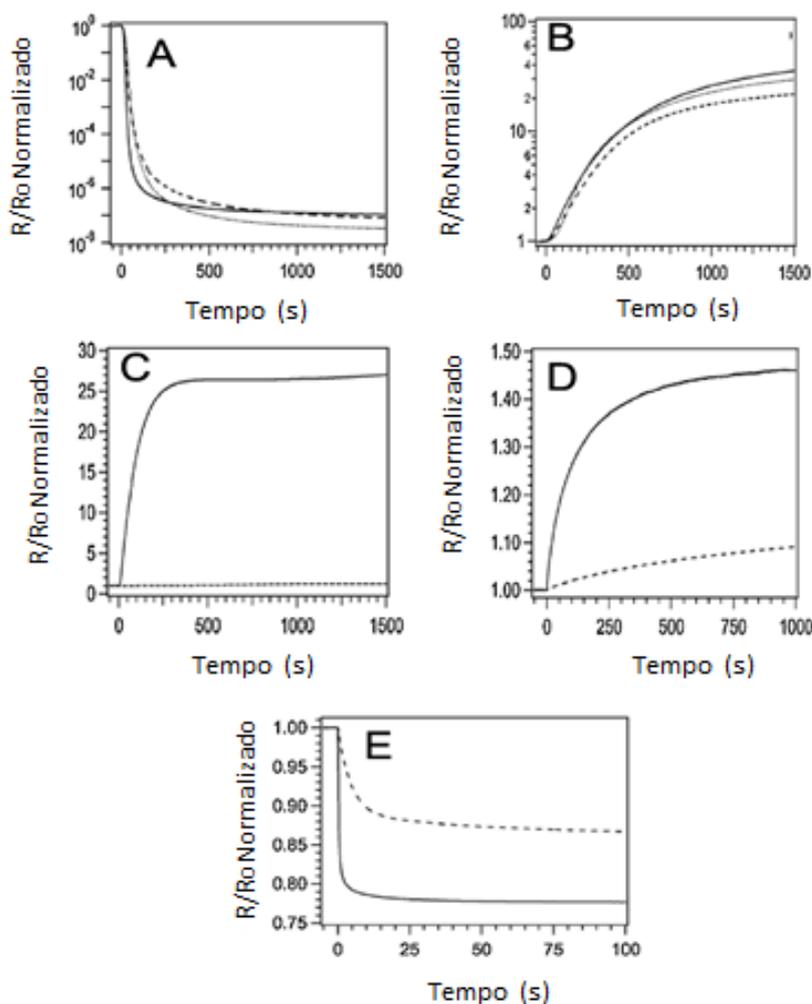
com base nessas nanofibras quando submetidas ao vapor de trietilamina (TEA) foram investigadas à temperatura ambiente. As respostas dos sensores foram lineares, reversíveis e reproduzíveis em relação às concentrações de vapor de TEA variando de 20 a 500 ppm. A resposta elétrica do sensor com uma concentração de 200 ppm de TEA pode ser observada na Figura 30. Além disso, verificou-se que a concentração de ácidos dopantes apenas levou a mudanças na resistência do sensor, mas não afetou suas características sensoriais.

Figura 30: Resposta elétrica do sensor quando exposto a 200 ppm do gás TEA. [152]



Nanofibras de polianilina como materiais sensores também foram preparadas por Virji et al., que monitoraram sua resposta no tempo quando expostas ao HCl, NH₃, N₂H₄, CHCl₃ e CH₃OH, evidenciando cinco mecanismos diferentes (dopagem ácida no caso do ácido clorídrico, dopagem básica de amônia, redução na presença de hidrazina, inchaço na presença de clorofórmio e, finalmente, alteração da conformação da cadeia polimérica na presença de metanol). Esses resultados demonstram claramente a grande flexibilidade do sistema, pelo menos em parte, justificando a ampla utilização desses materiais como sensores de gases. Curiosamente, os autores descobriram que tanto o tempo de resposta quanto a extensão da resposta são significativamente melhores para a polianilina em fibra (fabricada pelo método de polimerização interfacial) do que no caso do filme de polianilina produzido de maneira convencional. A Figura 31 apresenta um painel onde as respostas típicas são coletadas juntas.

Figura 31: Resposta da nanofibra de polianilina a 100 ppm de HCl gasoso (A) e resposta a 100 ppm de NH₃ gasoso (B). Espessura da fibra: (linha completa): 0,2 m; (linha de traço): 0,4 m; (linha pontilhada): 2,0 m. Resposta de filmes finos de 0,3 m nanofibra (linha completa) e filmes convencionais de polianilina (linha tracejada) a 3 ppm de hidrazina (C) e resposta de filmes finos de 0,3 m nanofibra (linha completa) e filmes finos de polianilina convencional (linha tracejada) a 30.000 ppm de clorofórmio (D). Resposta de filmes finos de 0,3 m de nanofibra (linha completa) e filmes convencionais de polianilina (linha de traço) a 20.000 ppm de metanol (E).[153]



Entre os polímeros condutores, a polianilina (PAni) conquistou grande interesse devido às suas propriedades elétricas, além de suas propriedades ópticas e eletro-ópticas. Os sensores baseados em PAni, que convertem a interação química em um sinal elétrico, foram demonstrados com sucesso em diversas aplicações, como por exemplo, em sensores eficientes para monitorar compostos orgânicos e inorgânicos, como álcoois, éteres, amônia, nitro-gen, (NO)_x, H₂S, SO₂, CO₂, etc. Nesta pequena revisão, foram e discutidos uma série de trabalhos que, longe de serem uma cobertura exaustiva de todos os trabalhos publicados, ilustram os progressos alcançados nesse campo, evidenciando como a versatilidade estrutural desses

polímeros os torna ideais para o uso como sensores químicos sensíveis, com vantagens adicionais de alta seletividade, resposta rápida e tempo de recuperação quando fabricados em forma de fibras. Os exemplos selecionados ilustram como, com base na preparação e nas propriedades que eles possuem, além da fácil fabricação do dispositivo e operação em temperatura ambiente, os sensores de gás à base de polianilina prometem para aplicações em diferentes contextos, como controle de emissões industriais, segurança doméstica, controle de emissões de veículos e monitoramento e biossensores ambientais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, o poli (metacrilato de metila) (PMMA), Acrigel® LEP100 foi fornecido pela Unigel. De acordo com o fabricante, o PMMA exibe densidade de $1,19 \text{ g.cm}^{-3}$. Utilizou-se também, o monômero de anilina (Ani) da NEON, que apresenta teor de 99,95%. O ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) utilizado foi fornecido pela Aldrich e apresenta massa molar de $326,54 \text{ g.mol}^{-1}$. O persulfato de amônia (APS), hidróxido de amônia (NH_4OH), tetrahidrofurano (THF) e dimetilformamida (DMF) foram fornecidos pela NEON e o ácido clorídrico (HCl) pela Vetec.

A metodologia experimental deste trabalho divide-se em três etapas principais. Na primeira etapa foi realizada a síntese do polímero condutor de acordo com o procedimento previamente estudado e defendido [88]. A segunda etapa foi a preparação da solução de PMMA puro para estudar os parâmetros mais adequados para eletrofição e incorporação do aditivo na solução, a fim de obter a suspensão final de PMMA/PAni e por fim, preparar as membranas eletrofiadas com diferentes frações mássicas do aditivo. Por fim, a terceira e última etapa foi a elaboração de um dispositivo sensorial para testar o funcionamento das membranas eletrofiadas de PMMA/PAni.

4.1 Síntese da polianilina

A síntese da PAni foi realizada segundo o método MacDiarmid [154]. O método mencionado consiste na obtenção da polianilina, sendo utilizado um excesso de anilina, onde a razão molar entre o agente oxidante, o persulfato de amônia (APS), e a anilina (Ani) foi de 0,25. A anilina utilizada foi previamente destilada sob vácuo (Figura 32).

Para a síntese foram preparadas duas soluções, a primeira contendo 20 mL do monômero e 300 mL de HCl [1M] e a segunda contendo 11,52g de APS e 200 mL de HCl [1M]. A segunda solução foi adicionada à primeira lentamente e logo, a nova solução foi mantida sob agitação magnética com resfriamento por 2 horas. Após isso, realizou-se a filtração do produto em uma solução de HCl [1M].

O processo de desprotonação da PAni na forma de sal esmeraldina foi realizado através do tratamento deste polímero em uma solução aquosa de hidróxido de amônia (NH_4OH [0,1M]), sob agitação magnética durante 24 horas. O produto final foi a base esmeraldina com coloração azul, a qual foi novamente filtrada e lavada com uma solução básica de NH_4OH

[0,1M]. A PANi desprotonada foi deixada por 48 horas no dessecador a vácuo e após esse tempo, com o polímero totalmente seco, foi triturada até a formação de um pó fino. A Pani em estado de base esmeraldina foi logo em seguida reprotonada com o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA). A relação em peso utilizada de PANi esmeraldina e DBSA foi de 1:3 (% em peso). A mistura foi mantida em dessecador por 48 horas para a secagem. Após isto obteve-se a PANi condutora.

Figura 32: Imagem ilustrativa do processo de destilação da Ani.



Fonte: Desenvolvida pela Autora

4.2 Preparação das membranas de PMMA puro e PMMA/PAni

A obtenção das membranas eletrofiadas de PMMA puro e PMMA/PAni foi dividida em duas etapas, a primeira consiste na preparação da solução e a segunda na eletrofição da solução.

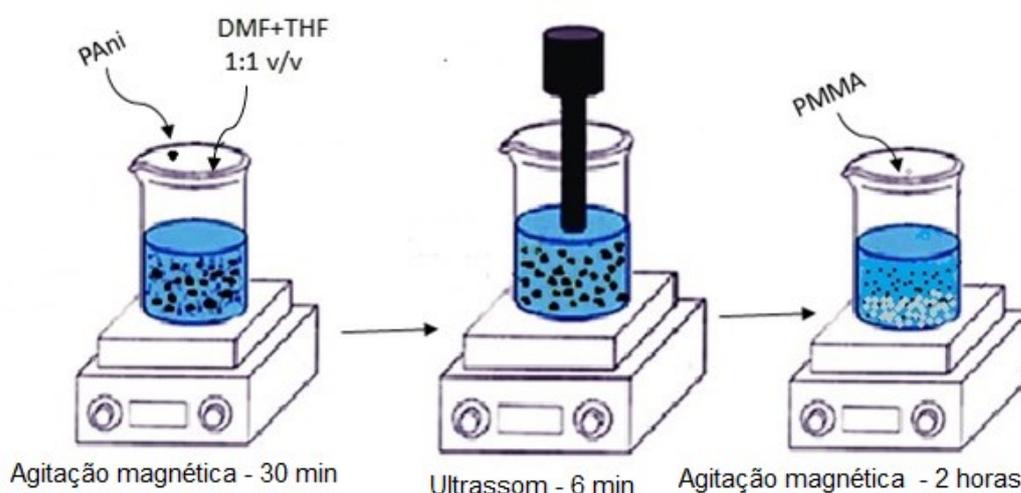
4.2.1 Preparação da solução polimérica e eletrofição

Para a obtenção da concentração de PMMA mais adequada para a fabricação das membranas foram testadas concentrações de 2 %m, 2,5 %m e 3 %m. Baseando-se no procedimento realizado por Xian Zeng et al. [24], o PMMA foi dissolvido em DMF/THF 1:1

(v/v) sob agitação magnética por 2 horas a temperatura ambiente. A partir desse estudo foi determinada a concentração mais adequada para o sistema, que resultou em fibras uniformes e com as características desejadas, sendo essa concentração a mesma utilizada quando a PANi é incorporada.

A partir da solução de PMMA puro escolhida, foram preparadas as soluções de PMMA/PAni variando a porcentagem de PANi em 2,5, 5 e 7,5 %m. Para isto, primeiramente a PANi foi colocada na solução de DMF/THF e mantida 30 minutos sob agitação magnética a temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi levada ao ultrassom por 6 minutos. A seguir, 2,5 g de PMMA foram adicionados à solução, sendo a nova solução deixada sob agitação magnética por 2 horas. O esquema ilustrativo do processo é mostrado na Figura 33.

Figura 33: Esquema ilustrativo do processo de preparação da solução.



Fonte: Desenvolvida pela Autora

O precursor da eletrofiação foi uma solução preparada com 2,5 g de PMMA dissolvidos completamente em 5 g de DMF e 5 g de THF, sob agitação magnética durante 2 horas. Uma seringa foi empregada como suporte de solução de polímero (contendo uma agulha de aço inoxidável com diâmetro interno de 0,72 mm) acoplada a uma bomba de infusão (Harvard Apparatus 11 Plus) que serve como eletrodo positivo. Utilizou-se uma fonte de alimentação de alta tensão com corrente contínua de até 30 kV (Instor Projects and Robotics equipment) para gerar um campo elétrico. Como eletrodo negativo, foi utilizado um coletor metálico revestido com uma folha de alumínio (5 cm × 5 cm), o qual está aterrado. Foram estudados os melhores parâmetros para o processo, como tensão elétrica, distância entre agulha

e coletor e vazão de alimentação, utilizando-se condições ambientais fixas de umidade (50 ± 5 %) e temperatura ($15 \pm 5^\circ\text{C}$). Na Figura 34 pode ser observado o equipamento utilizado para o processo de eletrofição.

Figura 34: Equipamento utilizado para o processo de eletrofição.



Fonte: Desenvolvida pela Autora

4.3 Preparação das membranas densas

A solução para a fabricação das membranas densas foi preparada seguindo a mesma metodologia anterior, porém, assim que as soluções ficaram prontas, foram vertidas em placas de petri e deixadas secar a temperatura ambiente.

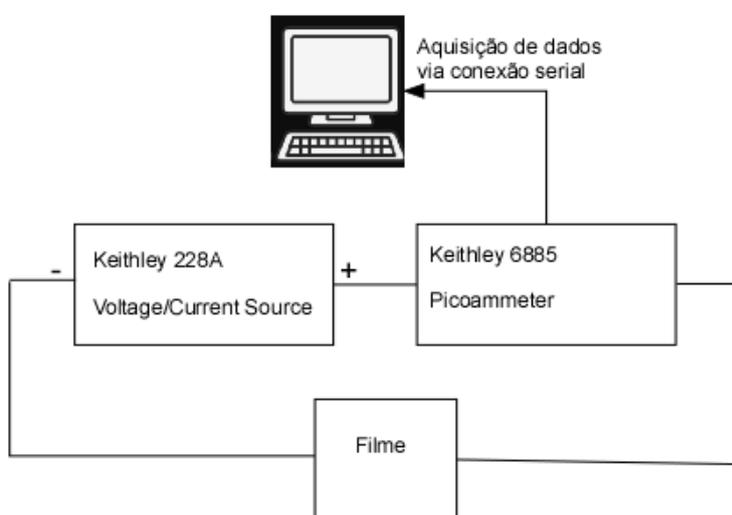
4.4 Elaboração do dispositivo sensorial

O sistema de medida de resistência elétrica dos filmes consiste de um sistema em série, onde é usada uma fonte de tensão, um picoamperímetro e um suporte que contém o filme que se quer medir. A Figura 35 exemplifica esquematicamente o arranjo experimental utilizado.

A fonte de tensão utilizada foi a Keithley modelo 228A onde trabalhou-se na escala $\pm 10,00\text{V}$ (com resolução de 10 mV). O valor de tensão durante o experimento foi ajustado manualmente através do painel frontal. O amperímetro utilizado foi Keithley modelo 6485 no modo de auto escala, sendo que na escala mais sensível (até 2 nA) possui resolução de 0,01 pA e ruído típico 0,02 pA. O sistema pode medir correntes até 20 mA e tem isolamento interno de $5 \times 10^{11} \Omega$. A leitura de corrente elétrica foi feita automaticamente através de conexão serial do

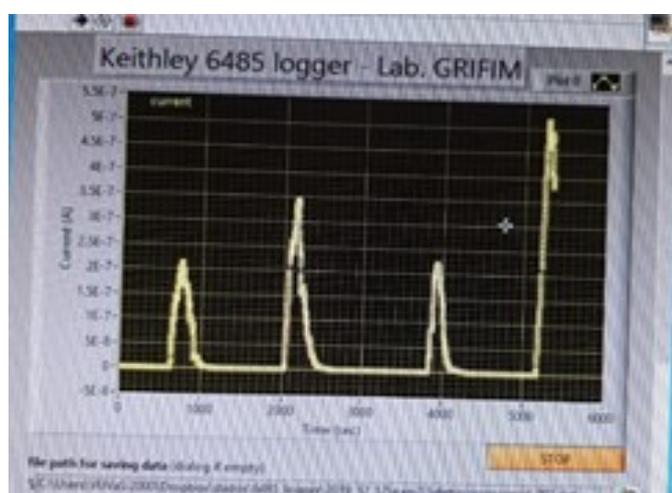
picoamperímetro com um microcomputador utilizando o software “6485 Logger” desenvolvido pelo professor Dr. Lucio Sartori Farenzena, do departamento de Física da UFSC. Com intuito de reduzir o ruído e melhorar a reprodutibilidade nas medidas, cada valor registrado de corrente é resultado da média de três medianas (com cinco medidas em cada mediana). Os dados são apresentados na tela do computador na forma de uma curva de corrente como função do tempo, como pode ser observado na figura 36.

Figura 35: Arranjo experimental utilizado para a aquisição das medidas.



Fonte: Desenvolvido pelo professor Lucio Sartori Farenzena

Figura 36: Interface do programa desenvolvido para a aquisição dos dados



Fonte: Desenvolvido pela autora

A câmara onde são colocados o dispositivo e o NH_4OH , é um pequeno dessecador de vidro, fechado que contém também um dispositivo para controlar a umidade e a temperatura. Na Figura 37 pode-se observar a câmara de vidro e os equipamentos que foram utilizados.

Figura 37: Equipamentos utilizados para o teste do sensor.

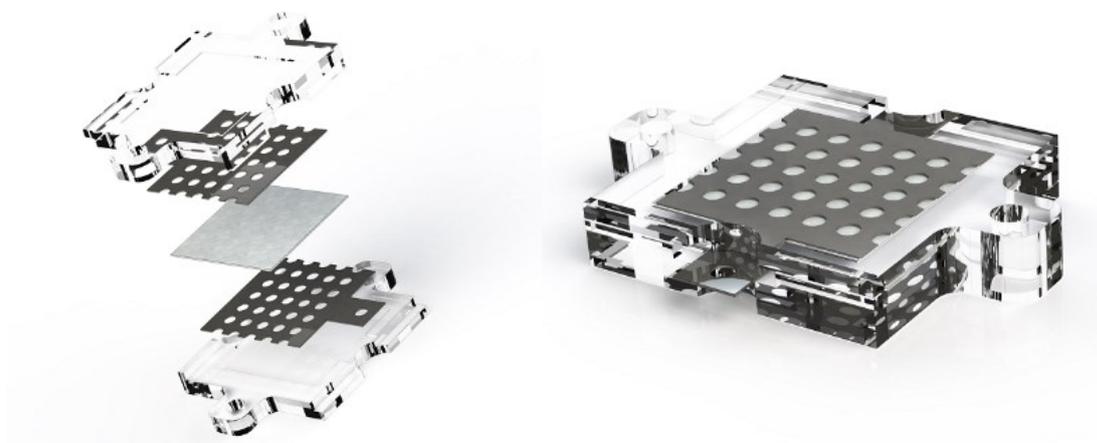


Fonte: Desenvolvida pela Autora.

As condições experimentais sob as quais é realizado o experimento são de suma importância, já que uma mudança na temperatura acarretaria uma variação na resistência, ao igual que uma mudança muito brusca na umidade, pelo que serão registrados em cada medida os valores, tanto de temperatura quanto de umidade.

O suporte para o sensor foi desenhado para ensanduichar o polímero, comportando uma amostra, portanto de 20 milímetros por 20 milímetros por 0.4/0.1 milímetros. Após o desenho, o suporte foi elaborado mediante técnicas de impressão 3D. Ambos procedimentos, tanto o de desenho quanto o de impressão, foram realizados pelo professor Dr. Jorge Douglas Massayuki Kondo, do departamento de Física da UFSC. Uma imagem do suporte fabricado pode ser observada na Figura 38.

Figura 38: Desenho do suporte que conterá a amostra de PMMA/PAni.



Fonte: Desenvolvida pelo Jorge Douglas Massayuki Kondo.

5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica das membranas foi avaliada utilizando dois métodos, dependendo da ordem de grandeza da resistividade. Para amostras com resistividade inferior a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ foi utilizado o método de 4 pontas e para resistividades superiores a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ o método de 2 pontas. As medidas foram realizadas no Laboratório de Polímeros de Compósitos (PoliCom), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

5.1.1 Método de 4 pontas

Para a determinação da resistividade das membranas com condutividade elétrica maior que 10^{-7} S/cm foi utilizado um eletrômetro da Keithley, modelo 6517A.

A condutividade foi calculada inserindo os valores de corrente aplicada e tensão obtida no eletrômetro na seguinte equação:

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{\ln 2}{\pi} \quad (5)$$

Onde, σ é a condutividade elétrica (S/cm), I é a corrente elétrica (A), d é a espessura da amostra (cm), V é a diferença de potencial (V) e $\ln 2/\pi$ é o fator de correção.

5.1.2 Método de 2 pontas

Para determinar a resistividade elétrica das membranas com condutividade elétrica menor que 10^{-7} S/cm foi utilizado um eletrômetro da Keithley, modelo 6517A, e um sistema de medida da Keithley, modelo 8009.

A resistividade foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{22,9}{h} \quad (6)$$

Onde ρ é a resistividade elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$), h é a espessura da amostra (cm), V é a diferença de potencial (V) e I é a corrente elétrica (A).

A condutividade elétrica é definida como sendo o inverso da resistividade elétrica do material conforme a seguinte equação:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (7)$$

5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura das membranas eletrofiadas de PMMA puro e de PMMA/PAni foi analisada a partir do microscópio eletrônico de varredura (MEV), fabricado pela empresa Jeol, modelo JSM-6390LV, e pelo microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), da marca Jeol modelo JSM6701F. Ambos equipamentos se encontram localizados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) – UFSC.

As amostras foram aderidas em porta amostras com fita de carbono dupla face, posteriormente recobertas com ouro e observadas com tensão elétrica de 10 kV (MEV) e 5 kV (MEV-FEG). A partir das imagens obtidas pelo MEV e MEV-FEG das membranas eletrofiadas, analisou-se o diâmetro médio das fibras, com ajuda do software livre ImageJ 1.51j e a dispersão da PAni nas fibras. Para cada amostra foram selecionadas aleatoriamente 50 medidas. Foram observadas também nas imagens a uniformidade e a presença de defeitos tipo *beads* nas fibras.

5.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um analisador térmico STA 449 F1 Jupiter® (Netzsch), do Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em fluxo de 100 mL/min de nitrogênio e a massa das amostras em estudo era de 10 mg e a faixa de temperatura esteve entre 0 e 600 °C.

5.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), no modo de reflexão total atenuada (ATR), foi utilizada para analisar a composição química das membranas eletrofiadas de PMMA e PMMA/PAni. Os dados foram obtidos a partir de um espectrômetro Bruker, modelo TENSOR 27, disponibilizado pelo Laboratório de Materiais (LabMat) – UFSC. As membranas eletrofiadas foram analisadas em forma de filme. Os espectros foram obtidos em números de onda de 4000 a 500 cm⁻¹, por acúmulo de 32 varreduras e com resolução de 4 cm⁻¹.

5.5 Porosidade

A porosidade das membranas eletrofiadas de PMMA puro e PMMA/ PAni foi avaliada de acordo com o método descrito por Chong et al. (2007) [155], onde o estudo é feito comparando as membranas eletrofiadas e as membranas densas (ver Figura 39). O cálculo de porosidade (9) foi realizado a partir do cálculo de densidade aparente (8) entre as membranas eletrofiadas e as membranas densas. As membranas densas para este cálculo foram fabricadas pelo método de evaporação de solvente (bulk).

$$\text{Densidade Aparente; } \rho \left(\frac{m}{v} \right) = \frac{\text{Massa (g)}}{\text{espessura (mm)} \times \text{área (mm}^2\text{)}} \quad (8)$$

$$\text{Porosidade (\%)} = \frac{\text{Densidade aparente da membrana } \left(\frac{g}{cm^3} \right)}{\text{Densidade aparente do bulk } \left(\frac{g}{cm^3} \right)} \times 100 \quad (9)$$

Figura 39: Membranas utilizadas para o cálculo da porosidade



Fonte: Desenvolvido pela Autora

5.6 Viscosidade e condutividade iônica

A fim de analisar a viscosidade das soluções utilizadas em ambos processos, utilizou-se um viscosímetro rotativo de laboratório vertical HAAKETM VISCOTESTERTM 550 – DC 10. Em cada medida a taxa de cisalhamento foi de $0,46 \text{ s}^{-1}$. Uma vez que a viscosidade depende da temperatura, todas as medidas foram realizadas à aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Já a

condutividade iônica das soluções foi determinada com temperatura controlada de 24 a 27 °C em um medidor de condutividade modelo mCA150 da MS TECNOPON. As análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Florianópolis

5.7 Caracterização dos dispositivos sensoriais

Para analisar o comportamento elétrico dos dispositivos sensoriais, foram realizados 2 testes, os quais são descritos a seguir.

5.7.1 Caracterização elétrica

Inicialmente foram realizadas medidas de corrente elétrica como função da tensão para todas as membranas fabricadas (PMMA/2.5%PAni, PMMA/5%PAni e PMMA/7.5%PAni). Essas medidas foram utilizadas para saber o comportamento do dispositivo, já que trabalhar numa região com comportamento não-ôhmico pode comprometer os resultados. A tensão foi variada entre 1 volt e 10 volts.

5.7.2 Resposta do sensor

Para estudar as características dos dispositivos, os sensores foram ensaiados separadamente dentro da câmara. Inicialmente o sensor foi deixado estabilizar a uma temperatura, umidade e tensão constantes. Na sequência 10 µl de hidróxido de amônia (NH₄OH) e álcool isopropílico (C₃H₈O) foram colocados dentro da câmara e deixados para interagirem com o dispositivo sensorial separadamente. A resposta do sensor foi registrada em um gráfico de corrente elétrica como função do tempo, valores que depois foram utilizados para a construção das curvas de resistência elétrica como função do tempo.

A sensibilidade (S) dos dispositivos foi avaliada de acordo com o método proposto por S. Devikala et. al. [156], sendo determinada a partir da seguinte equação:

$$S = \frac{R_M}{R_0} \quad (10),$$

onde R_0 é o valor da resistência inicial do dispositivo, sem contato com o gás, e R_M é o valor da resistência máxima alcançada pelo sensor quando o mesmo interatua com o gás. Após serem obtidos os valores de sensibilidade para os dois ciclos em estudo, foi calculada a sensibilidade relativa (S_R), dada pela seguinte equação:

$$S_R = \frac{S_{m\acute{a}x}}{S_{m\acute{i}n}} \quad (11),$$

sendo $S_{m\acute{a}x}$ o maior valor de sensibilidade entre os dois ciclos e $S_{m\acute{i}n}$ o menor valor.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 MEMBRANAS DE PMMA PURO

O processo de eletrofição apresenta um grande número de parâmetros que devem ser ajustados, para que assim, fibras com características ótimas possam ser obtidas para o uso pretendido. Devido a esse fato, este estudo baseou-se inicialmente nos parâmetros utilizados por Zhang Yuxi et al. [94] e Zhang Hong-Di et al. [151]. Contudo, com o objetivo de encontrar os parâmetros mais adequados para o processo e posteriormente, adicionar diferentes porcentagens de polianilina, foi investigado o efeito da concentração polimérica na solução, a tensão elétrica, a distância agulha/coletor e a vazão de alimentação na morfologia das membranas, no diâmetro médio e na distribuição do tamanho das fibras obtidas. Parâmetros como a umidade relativa do ar ($50 \pm 5 \%$), temperatura ($15 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) e a razão do solvente DMF/THF em 1:1 (v/v) foram mantidos fixos.

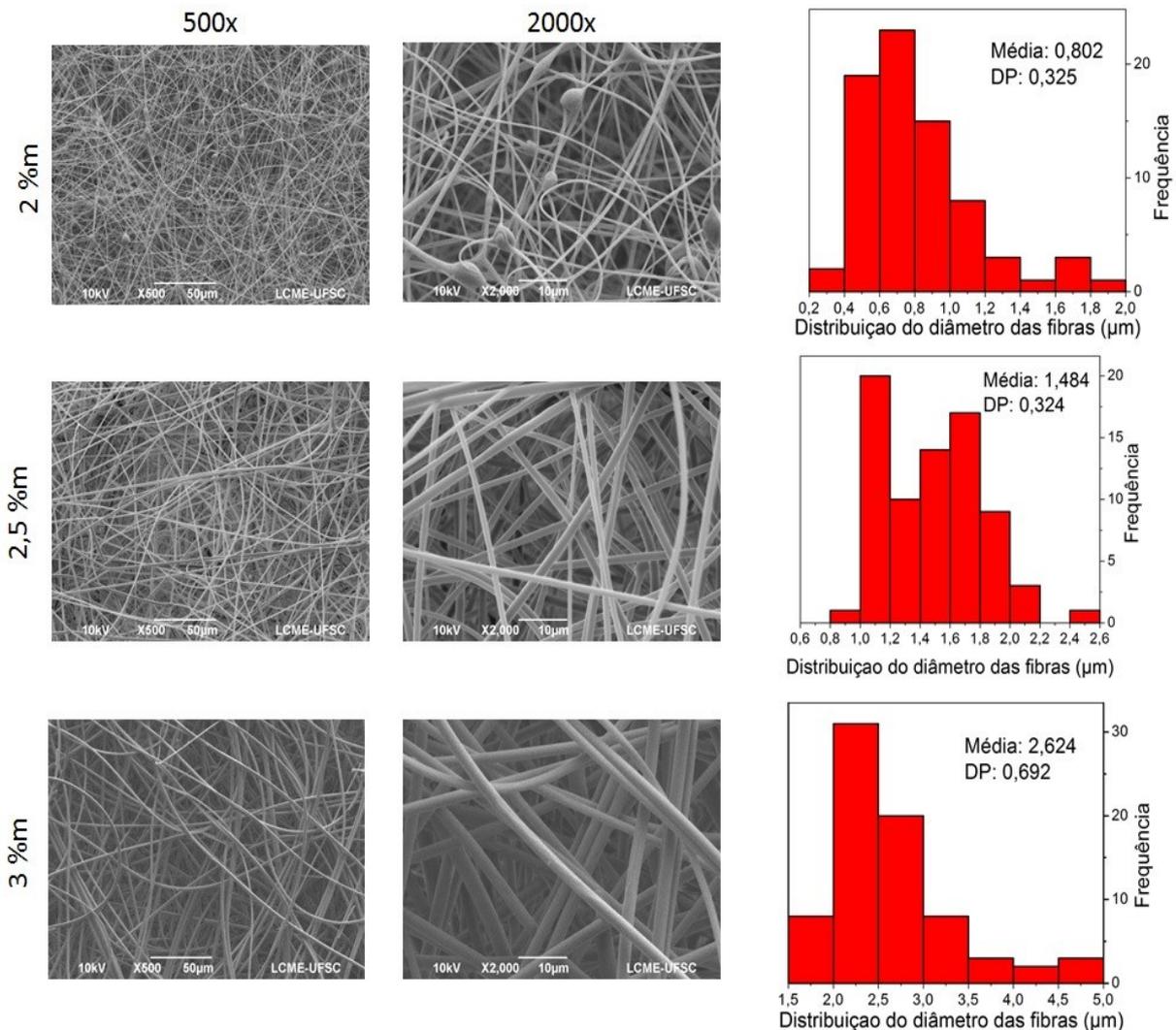
6.1.1 Efeito da concentração polimérica

Para o estudo da melhor concentração de PMMA a ser utilizada para o processo de eletrofição partiu-se da concentração de 2 %m, utilizando-se como base os artigos mencionados no início da seção e, posteriormente, aumentou-se para 2,5 %m e 3 %m. As micrografias de MEV e a distribuição dos diâmetros das membranas eletrofiadas a partir de soluções com as diferentes concentrações de PMMA estão apresentadas na Figura 40.

A partir das micrografias observa-se que, membranas eletrofiadas a partir de uma solução contendo 2 %m de PMMA resultou na formação de fibras contendo defeitos no formato de gotas (beads), os quais podem ser associados ao curto tempo de relaxação que as fibras apresentam, devido às propriedades viscoelásticas da solução (concentração e massa molar polimérica). Com isto, quando uma solução polimérica que apresenta baixas concentrações for submetida à ação de um campo elétrico, não haverá uma deformação contínua das cadeias e ocorrerá a formação de defeitos do tipo beads [157], [158]. Já para soluções com concentrações de 2,5 %m e 3 %m de PMMA verifica-se que as membranas são constituídas por fibras uniformes. As membranas obtidas com concentração de 2,5 %m apresentam fibras com menor diâmetro médio e menor variação do que as membranas eletrofiadas a partir de concentrações

de 3 %m, as quais apresentam menor estiramento do jato da solução devido à maior viscosidade da solução, impactando diretamente no diâmetro da fibra [138] .

Figura 40- Micrografias das membranas eletrofiadas a partir das soluções poliméricas de PMMA com concentrações de 2 %m, 2,5 %m e 3 %m, com vazão de alimentação 2,62 ml.h⁻¹, tensão elétrica de 24 kV e distância agulha/coletor 25,5 cm. Os histogramas com a distribuição do diâmetro das fibras também são apresentados.



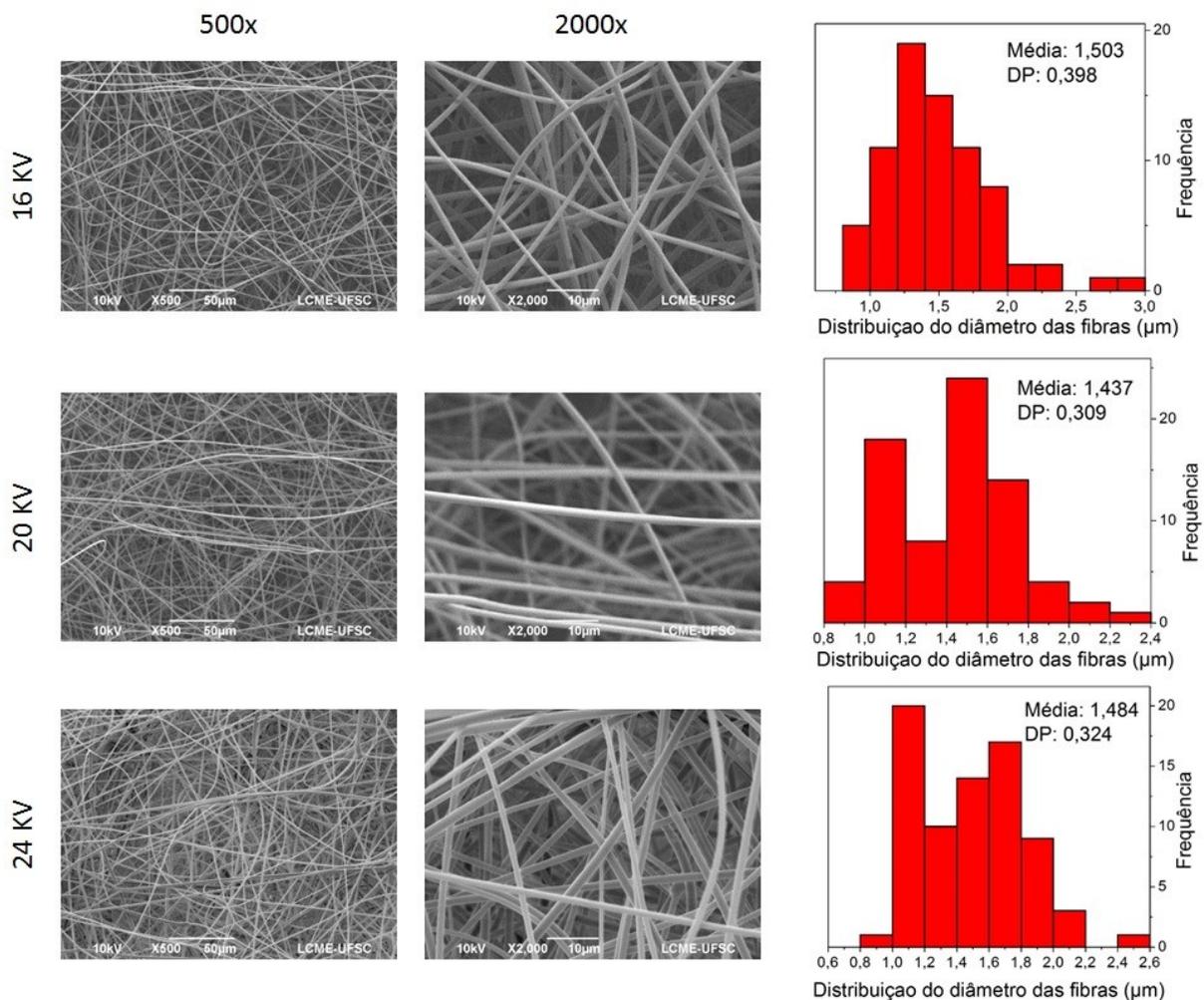
Fonte: Desenvolvido pela Autora

Baseados nos resultados mencionados, a solução polimérica com concentração de 2,5 %m demonstra ser a mais adequada para a obtenção de fibras uniformes com diâmetros de 1,484 ± 0,324 μm e livres de defeitos. Sendo assim, a solução com 2,5 %m de PMMA foi utilizada nos demais experimentos realizados para a investigação dos parâmetros de eletrofiação nas membranas de PMMA.

6.1.2 Efeito da tensão aplicada

No processo de eletrofição a tensão aplicada é sumamente importante já que, para ocorrer a formação de fibras, precisa-se ultrapassar uma determinada tensão, que é chamada de tensão crítica [138]. Para a solução de PMMA utilizada (2,5 %m) a formação de fibras ocorre para tensões maiores do que 10 kV, no entanto, fibras sem aparição de gotículas apenas são obtidas para tensões maiores. Dessa forma, as tensões investigadas foram de 16 kV, 20 kV e 24 kV, cujas micrografias de MEV das membranas e distribuição de diâmetros das fibras são apresentadas na Figura 41.

Figura 41- Micrografias de MEV das membranas eletrofiadas de PMMA puro em função da tensão elétrica aplicada: 16 kV, 20 kV e 24 kV. Solução polimérica de PMMA 2,5 %m, distância agulha/coletor 25,5 cm e vazão de alimentação 2,5 ml.h⁻¹. Os histogramas com a distribuição do diâmetro das fibras também são apresentados.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

A partir das micrografias, verifica-se que ocorre uma pequena redução no diâmetro das fibras quando há um aumento da magnitude da tensão aplicada de 16 kV para 20 kV, mas sem alteração da morfologia das mesmas. No caso do aumento da tensão aplicada de 20 kV para 24 kV também ocorre apenas uma variação nos valores dos diâmetros, que aumentam de $1,43 \pm 0,31 \mu\text{m}$ para $1,48 \pm 0,32 \mu\text{m}$ respectivamente, porém, durante o processo houve uma maior dificuldade na deposição das fibras no coletor, quando se utilizou tensões de 20 kV. O leve aumento apresentado pelo diâmetro das fibras ao aumentar a magnitude da tensão aplicada pode ser justificado por uma pequena redução do tempo de relaxação das fibras, devido a uma maior velocidade do jato em direção ao coletor. Estudou-se também tensões de 28 kV, mas para esse valor não houve formação de fibras.

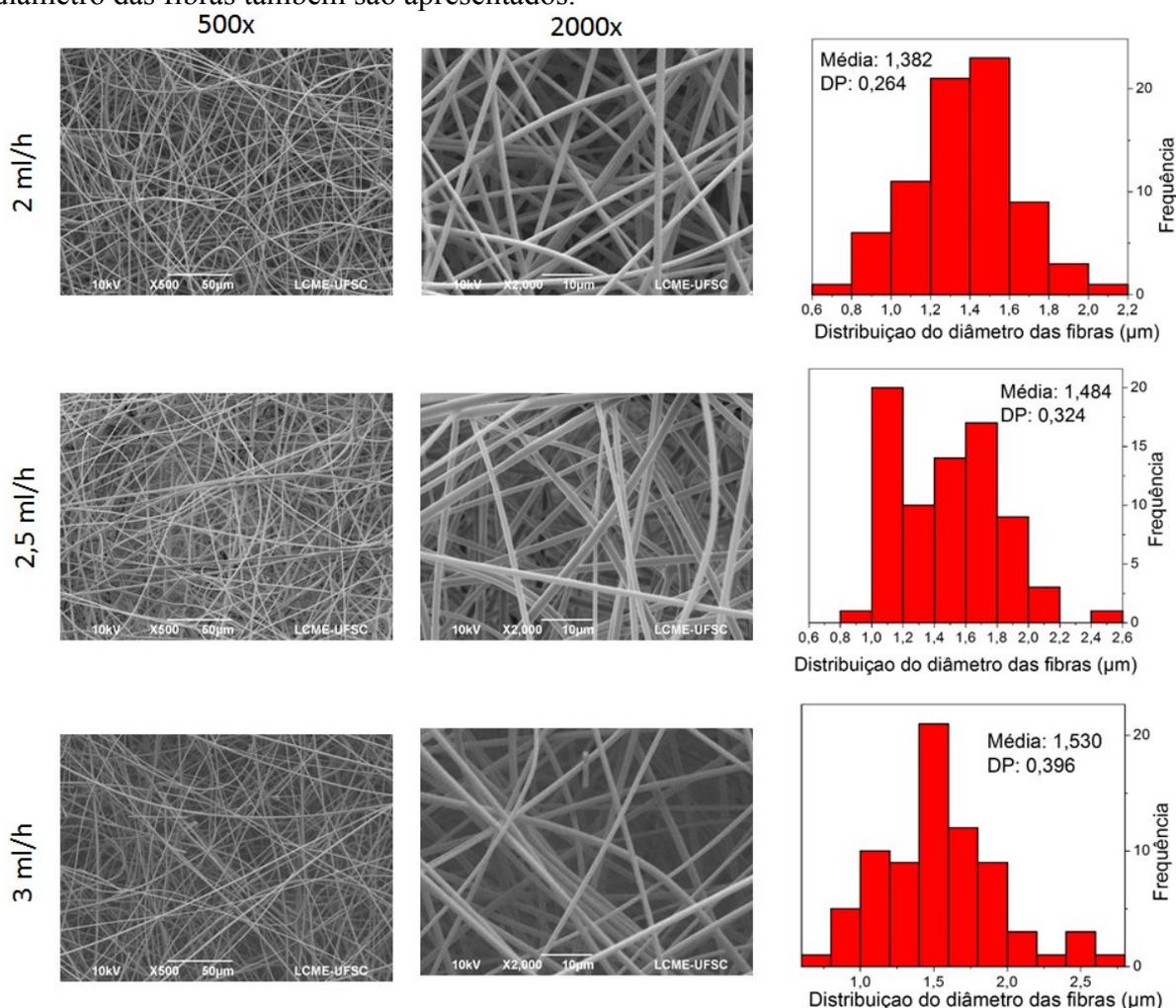
Com base nos resultados obtidos, optou-se por manter a tensão aplicada em 24 KV, já que sob esta condição durante o processo o jato mostrou uma maior estabilidade, além de resultar em fibras com diâmetro meio relativamente baixo.

6.1.3 Efeito da Vazão de Alimentação

A Figura 42 apresenta as micrografias de MEV e os histogramas com a distribuição dos diâmetros das membranas eletrofiadas a partir de vazões de alimentação de 2 ml.h^{-1} , $2,5 \text{ ml.h}^{-1}$ e 3 ml.h^{-1} . Variando-se a vazão de alimentação verificam-se alterações no diâmetro das fibras, sendo que para menores valores do parâmetro estudado, obtém-se fibras com diâmetros menores, uma vez que uma menor quantidade da solução foi expelida pela agulha e, conseqüentemente, houve um maior estiramento das fibras. No caso do aumento da vazão de 2 ml.h^{-1} para $2,5 \text{ ml.h}^{-1}$, os diâmetros aumentam de $1,38 \pm 0,26 \mu\text{m}$ para $1,48 \pm 0,32 \mu\text{m}$, respectivamente, porém houve uma maior facilidade na deposição das fibras no coletor para vazões de $2,5 \text{ ml.h}^{-1}$.

Assim, com o objetivo de obtermos fibras de PMMA com o menor diâmetro e as maiores taxas de produção, definiu-se a vazão de alimentação de $2,5 \text{ ml.h}^{-1}$ como a mais adequada para o sistema em estudo.

Figura 42- Micrografias das membranas eletrofiadas do PMMA puro em função da vazão de alimentação: 2 ml.h⁻¹, 2,5 ml.h⁻¹ e 3 ml.h⁻¹. Solução polimérica de PMMA 2,5 %m, tensão elétrica de 24 kV e distância agulha/coletor 25,5 cm. Os histogramas com a distribuição do diâmetro das fibras também são apresentados.



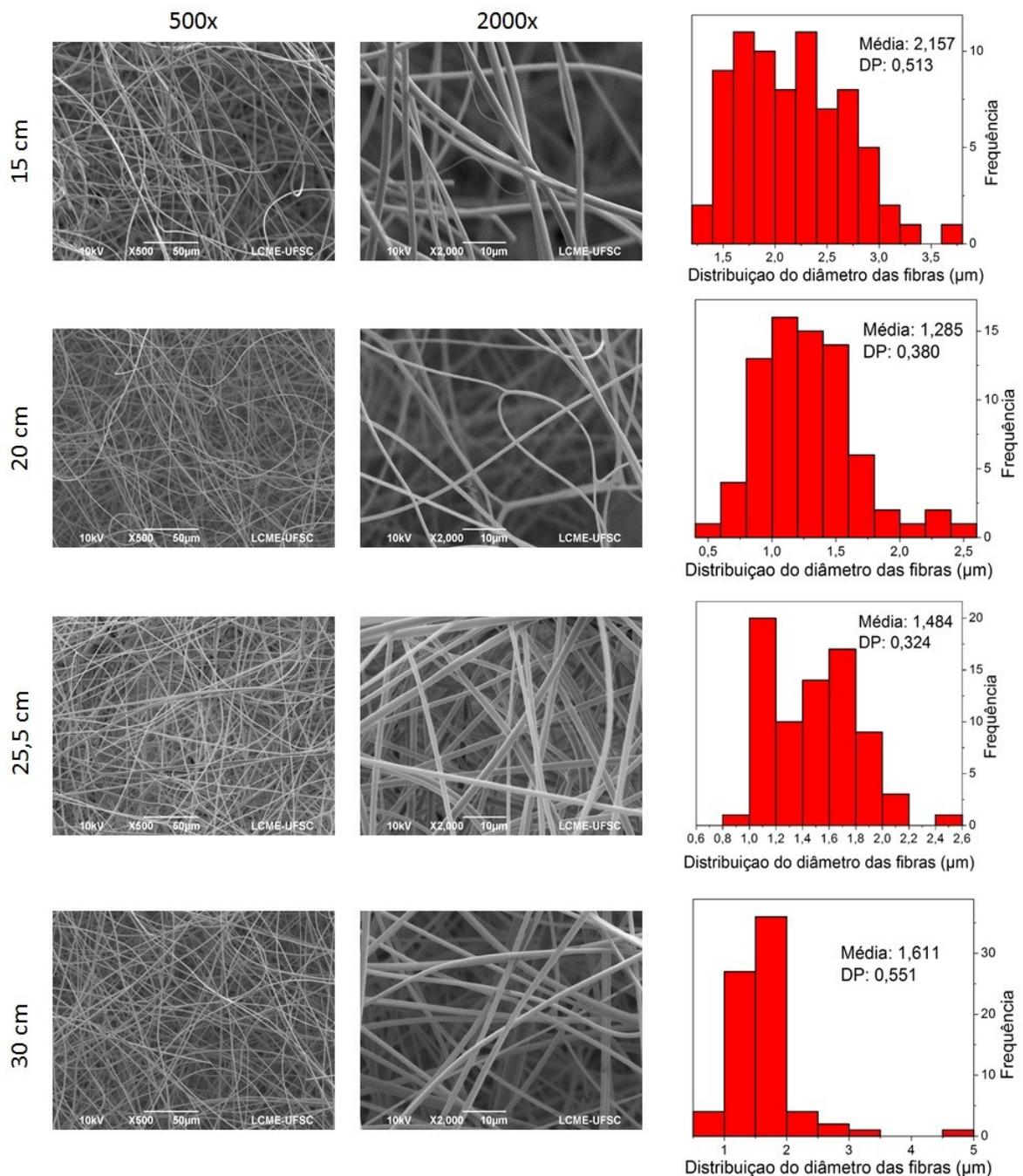
Fonte: Desenvolvido pela Autora

6.1.4 Efeito da distância entre a agulha e o coletor

A Figura 43 apresenta as micrografias de MEV e a distribuição dos diâmetros das membranas de PMMA eletrofiadas com distância agulha/coletor de 15, 20 e 25,5 e 30 cm. A partir das micrografias apresentadas observa-se que a utilização da menor distância entre a agulha e o coletor (15 cm) resulta em fibras com maiores diâmetros, devido ao insuficiente estiramento das fibras. Com o aumento da distância de 20 cm para 25,5 cm verifica-se que o diâmetro das fibras aumentou de $1,28 \pm 0,38 \mu\text{m}$ para $1,48 \pm 0,32 \mu\text{m}$, porém, a distância de 20 cm apresentou uma maior dificuldade na hora de reproduzir o processo. Para a distância agulha/coletor de 30 cm observou-se novamente um aumento no diâmetro da fibra. O aumento

do diâmetro da fibra, como efeito do aumento da distância agulha/coletor, pode ser explicado pela redução do campo elétrico e, conseqüentemente, a redução o estiramento do jato. Com esses resultados, baseado na ausência de defeitos, uniformidade das fibras e reprodutibilidade do processo, a distância agulha/coletor de 25,5 cm foi considerada como a mais apropriada.

Figura 43- Micrografias das membranas eletrofiadas do PMMA puro em função da distância agulha/coletor: 15, 20, 25,5 e 30 cm. com vazão de alimentação $2,5 \text{ ml.h}^{-1}$. Solução polimérica de PMMA 2,5 %m, tensão elétrica de 24 kV e distância agulha/coletor 25,5 cm. Os histogramas com a distribuição do diâmetro das fibras também são apresentados.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

6.1.5 Considerações parciais

A morfologia das membranas eletrofiadas é fortemente afetada pela concentração da solução. A eletrofiação de soluções com concentração de 2 %m de PMMA resultou em fibras com defeitos tipo *beads*. Com o aumento da concentração (de 2 %m para 2,5 %m de PMMA) obtiveram-se fibras uniformes e livres de defeitos, com diâmetros de $1,48 \pm 0,32 \mu\text{m}$. A tensão elétrica, a vazão de alimentação e a distância agulha/coletor tiveram um efeito menos pronunciado na morfologia das membranas eletrofiadas, influenciando apenas no diâmetro das fibras. A partir dos resultados apresentados, verificou-se que as condições mais apropriadas para a obtenção de membranas eletrofiadas com fibras uniformes, livres de defeitos e maiores taxas de produção são: concentração de PMMA de 2,5 %m, tensão de 24 kV, distância agulha/coletor de 25,5 cm e vazão de alimentação de $2,5 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$, com umidade relativa do ar de $50 \pm 7 \%$ e temperatura de $15 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Para essas condições, as membranas apresentaram diâmetros médios de $1,48 \pm 0,32 \mu\text{m}$, os quais são menores dos que os obtidos por Zhang Hong-Di et al. [151] e similares com os reportados por Zhang Yuxi et al. [94].

6.2 MEMBRANAS ELETROFIADAS DE PMMA COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PANI

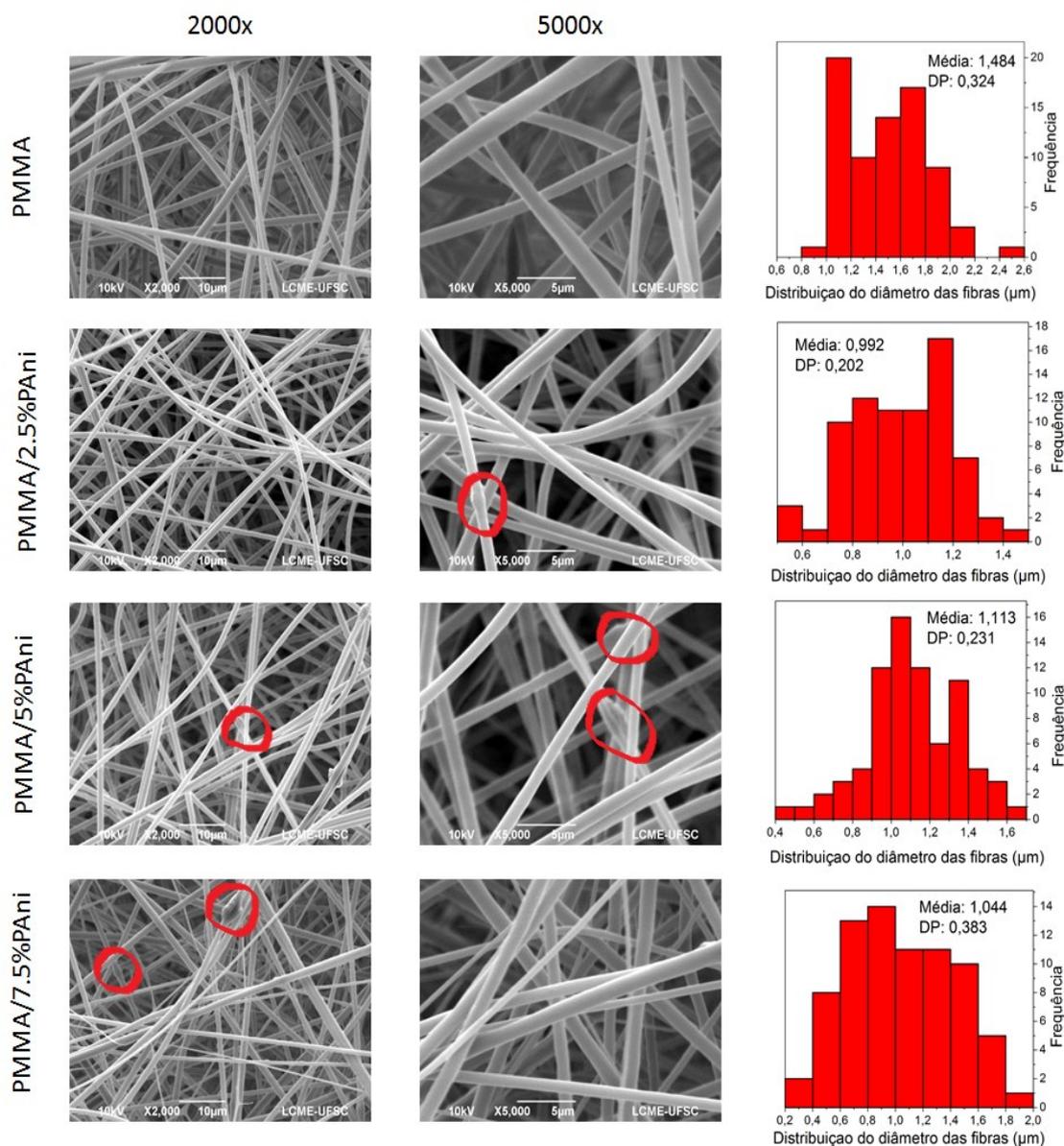
Após a definição dos parâmetros de eletrofiação do PMMA puro, passou-se a estudar a eletrofiação do PMMA com diferentes porcentagens de PANi. O estudo foi realizado para frações mássicas de 2,5, 5 e 7,5 %m de PANi.

As micrografias de MEV-FEG e a distribuição do diâmetro das membranas eletrofiadas de PMMA e PMMA contendo diferentes frações de PANi são apresentadas nas Figura 44 e a Figura 45 (imagens com outras magnificações podem ser observadas no Apêndice B). Para realização das micrografias utilizando o FEG, as membranas foram previamente cortadas utilizando nitrogênio líquido. Com a adição da PANi é possível verificar que a morfologia das membranas se manteve uniforme e sem a presença de defeitos, porém, como pode ser observado na Figura 45, em alguns pontos das fibras formam-se pequenos aglomerados do polímero condutor, encapsulados na fibra de PMMA, sendo que o efeito é mais pronunciado para as fibras com 7,5% de PANi.

A Tabela 4 apresenta os valores do diâmetro médio das fibras, obtidos a partir das micrografias da Figura 44, e a porosidade percentual das membranas eletrofiadas de PMMA

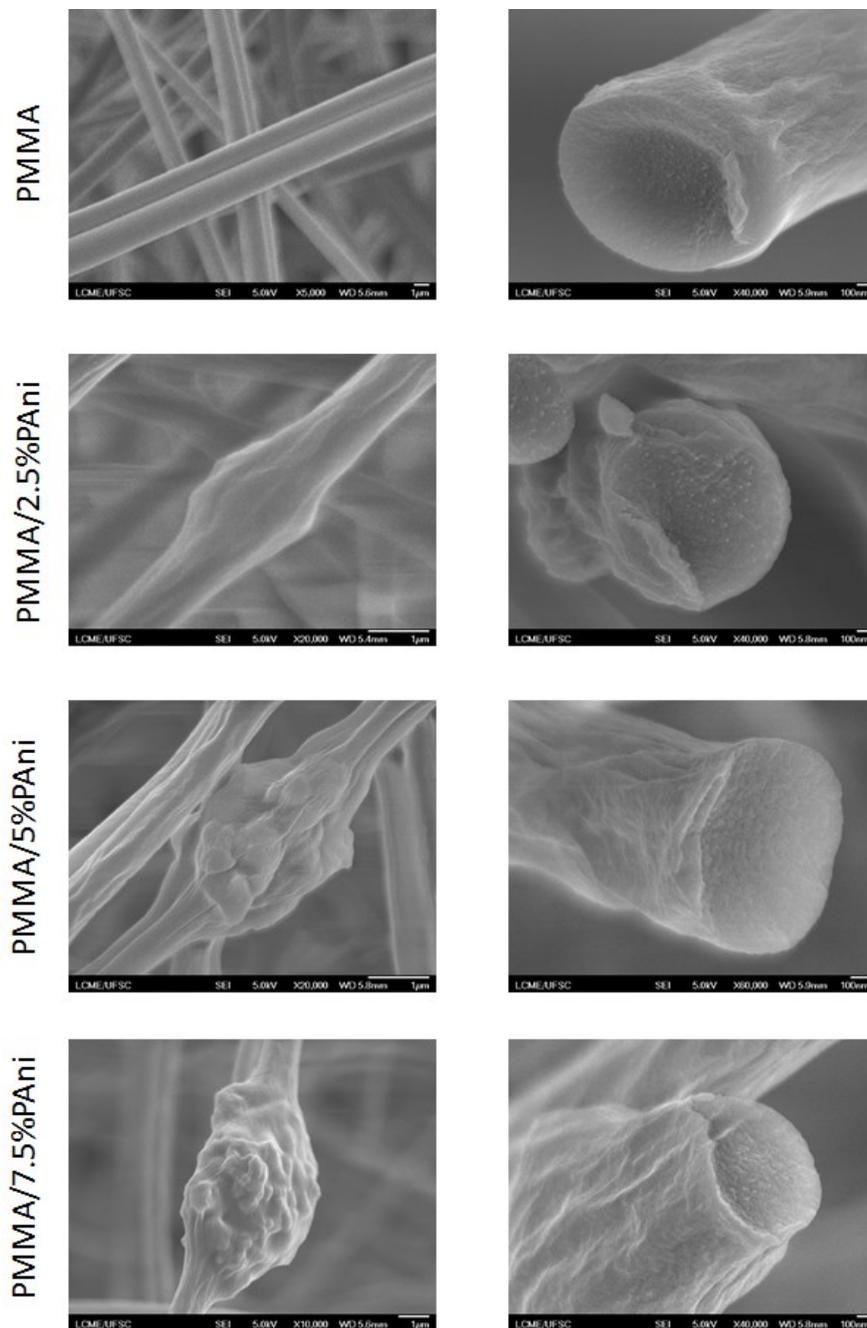
puro e PMMA com diferentes frações de PANi. Existe uma tendência sutil à redução do diâmetro médio após a PANi ser eletrofiada junto ao PMMA. A diminuição do diâmetro das fibras pode estar relacionada ao aumento da condutividade iônica da solução (Apêndice A), devido a que o transporte iônico é acelerado/reforçado pela corrente elétrica, o que induz um maior alongamento das fibras durante o processo. O aumento da condutividade iônica pode estar relacionado tanto à condutividade da PANi quanto à presença do surfactante (DBSA), o qual foi utilizado durante a polimerização in situ.

Figura 44– Micrografias das membranas eletrofiadas a partir das soluções poliméricas de PMMA, PMMA/2,5%PANi, PMMA/5%PANi e PMMA/7,5%PANi. Os histogramas com a distribuição do diâmetro das fibras também são apresentados.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Figura 45– Micrografias de FEG das membranas eletrofiadas a partir das soluções poliméricas de PMMA, PMMA/2,5%PAni, PMMA/5%PAni e PMMA/7,5%PAni. A linha (a) mostra a superfície da fibra e a linha (b) a imagem de um corte transversal da fibra.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Tabela 4: Diâmetro das fibras e porosidade das membranas eletrofiadas de PMMA e PMMA/PAni.

Membrana	Diâmetro médio (μm)	Porosidade (%)
PMMA puro	$1,48 \pm 0,32$	$84,70 \pm 4,00$
PMMA/2,5 wt.% PAni	$0,99 \pm 0,20$	$87,88 \pm 3,00$
PMMA/5 wt.% PAni	$1,11 \pm 0,23$	$91,60 \pm 2,00$
PMMA/7,5 wt.% PAni	$1,04 \pm 0,38$	$93,60 \pm 2,00$

Fonte: Desenvolvido pela Autora

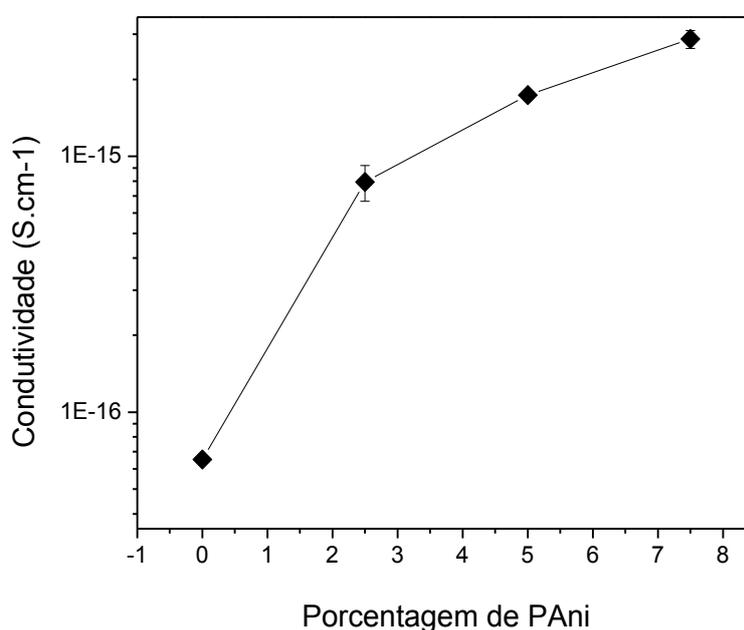
A porosidade percentual variou de $84,70 \pm 4 \%$ para o PMMA puro para $93,60 \pm 2 \%$ para o PMMA com 7,5% de PAni. Segundo a literatura, uma porosidade acima de 60% é considerada favorável, já que a alta porosidade permite a difusão de fluidos e gases através da membrana [155]. Com base nos resultados obtidos, todas as membranas seriam apropriadas para o uso pretendido.

A Figura 46 apresenta a condutividade elétrica como função da percentagem de PAni presente na solução utilizada para a eletrofição. Pode-se notar que a condutividade elétrica aumenta com o aumento da concentração de PAni, resultado previamente esperado devido ao fato da PAni ser um polímero condutor. Mesmo assim, as membranas eletrofiadas de PMMA/PAni mostraram-se como materiais isolantes, isto indica que o limiar de percolação não foi atingido, mesmo para as membranas com 7,5% de PAni. Esse comportamento pode ser associado à microestrutura das membranas, já que são constituídas por fibras aleatoriamente distribuídas que apresentam pouco contato entre si, o que dificulta a formação de caminhos condutores. Resultados similares foram reportados para membranas eletrofiadas de PVDF/PPy [123], PVDF/PANI [159].

As curvas termogravimétricas (TG) e da derivada primeira da variação de massa (DrTG) do PMMA puro, do PMMA com 2,5, 5 e 7,5 % de PAni e da PAni pura são mostradas na Figura 47. As membranas eletrofiadas de PMMA puro apresentam uma única variação de massa em $370,1 \text{ }^\circ\text{C}$ (ponto máximo da DTG) que é atribuída à decomposição da cadeia polimérica, com um resíduo de 1,2 a $596,4 \text{ }^\circ\text{C}$. A PAni/DBSA apresenta três etapas de

decomposição: a primeira ocorre aproximadamente aos 100 °C e pode ser atribuída à perda de água ou de oligômeros de baixo peso molecular, a segunda decomposição ocorre aproximadamente aos 200 °C e pode estar associada à degradação térmica do DBSA e a partir dos 240 °C ocorre a degradação da cadeia principal da polianilina [160], apresentando um resíduo final aos 600 °C de 3,8%.

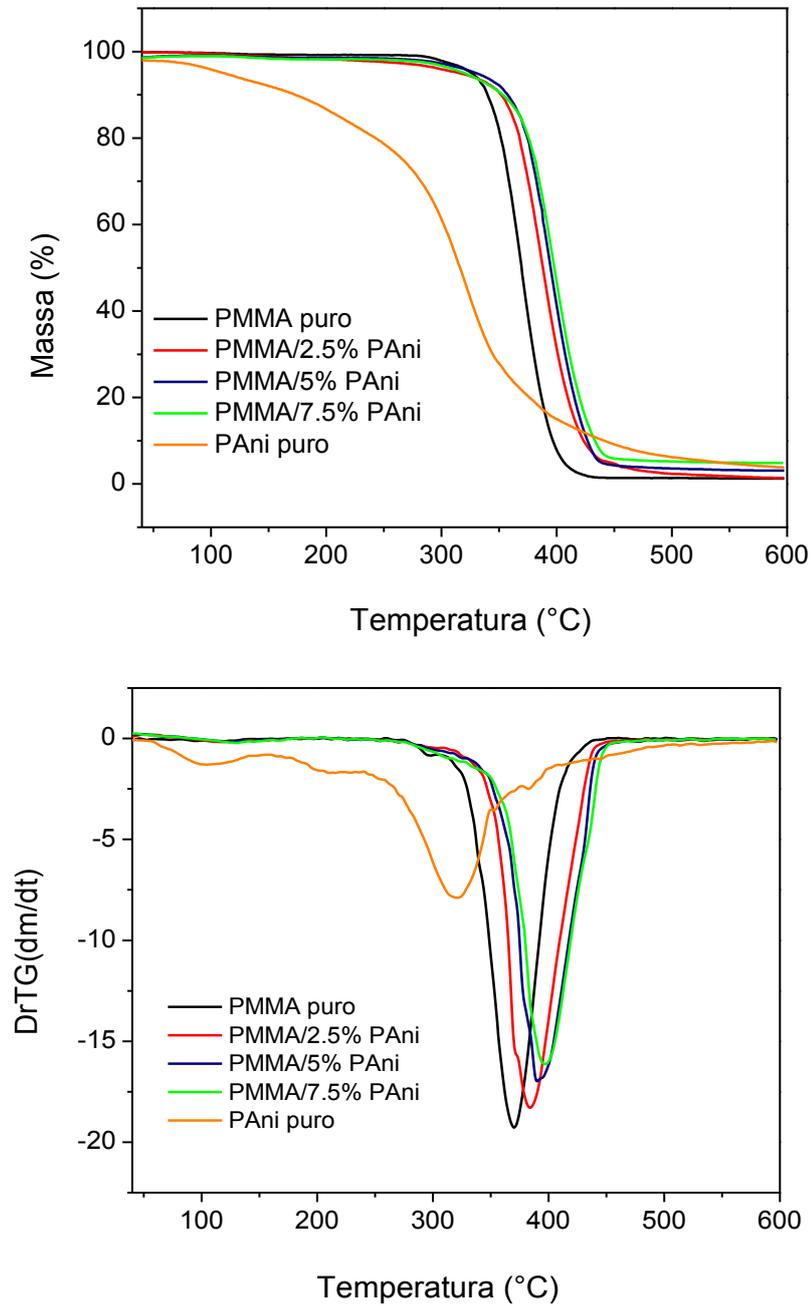
Figura 46– Condutividade elétrica das membranas constituídas por fibras de PMMA com diferentes concentrações de PANi (0, 2,5, 5 e 7,5 %).



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Para as membranas de PMMA/PAni pode-se verificar que a temperatura de degradação máxima das membranas foi deslocada para valores maiores, o que demonstra que a estabilidade térmica das membranas é melhorada. O comportamento obtido pode ser atribuído à existência de uma possível interação entre os componentes, resultados similares foram encontrados por Tomar A. K. et. al. [161]. A massa residual a 600 °C foi maior na medida que a quantidade de PANi nas membranas era mais elevada. Na Tabela 5 são apresentados de forma resumida os dados anteriormente mencionados.

Figura 47 - Curvas de (a) TG e (b) DrTG das membranas de PMMA puro, PMMA/PAni e PAni puro com diferentes frações mássicas de PAni.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

Tabela 5: Intervalo de degradação térmica, temperatura de degradação máxima e massa residual das membranas eletrofiadas de PMMA e PMMA/PAni.

Membrana	Intervalo de degradação térmica (°C)	Temperatura de degradação máxima (°C)	Massa residual (%)
PMMA puro	262,4 - 454,8	370,1	1,2
PMMA/2,5 wt.% PAni	272,0 – 515,1	383,8	1,1
PMMA/5 wt.% PAni	269,3 – 514,7	390,0	3,1
PMMA/7,5 wt.% PAni	241,5 – 531,5	396,9	4,8

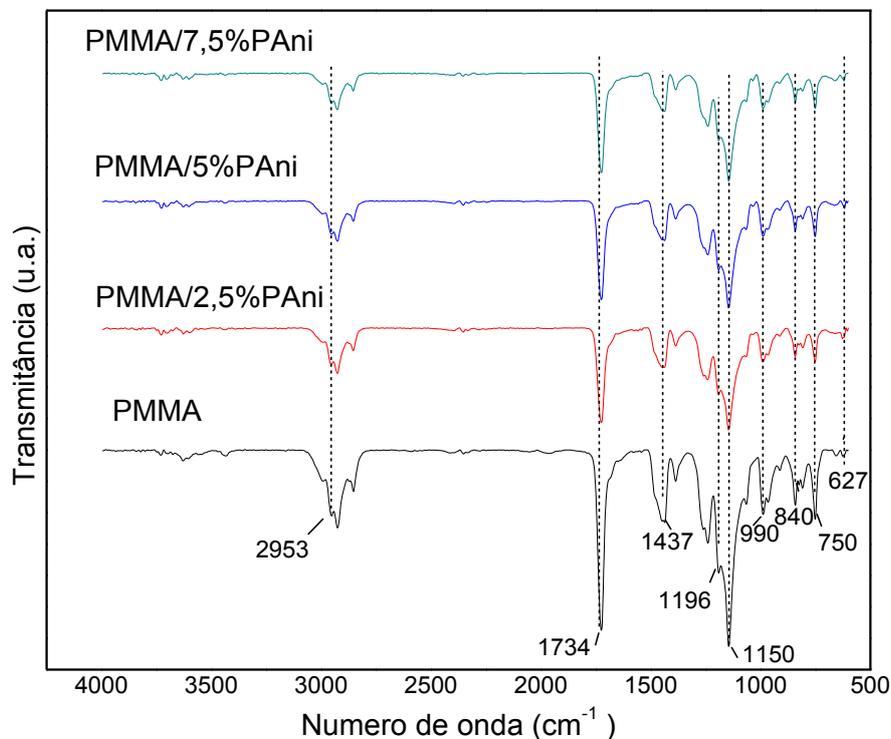
Fonte: Desenvolvido pela Autora

O espectro de FTIR das membranas de PMMA puro e das membranas constituídas por PMMA e diferentes concentrações de PAni é apresentado na Figura 48 em uma faixa de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} . O espectro detalhado para a PAni-DBSA pode ser observado no apêndice C. Todas as bandas identificadas foram atribuídas, de acordo com os dados apresentados na Tabela 6. A estrutura do PMMA puro é caracterizada principalmente pela banda de 1736 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento da ligação C=O [162]. O pico em 2953 cm^{-1} e os picos de 990 – 627 cm^{-1} correspondem ao alongamento e flexão simétricos do CH₃ respectivamente, o pico em 1437 cm^{-1} é atribuído à deformação do O-CH₃ e os picos em 1196 e 1150 cm^{-1} às vibrações de estiramento C-O [163].

Tabela 6: Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho das membranas eletrofiadas de PMMA e PMMA/PAni.

Banda de absorção (cm⁻¹)	Atribuições
2953	Alongamento simétrico do grupo CH ₃
1736	Estiramento C=O
1437	Deformação O-CH ₃
1196	Estiramento vibracional do C-O
1150	Estiramento vibracional do C-O
990 - 627	Flexão simétrica do grupo CH ₃

Figura 48: Espectro de FTIR para as amostras de PMMA, PMMA/2,5%PAni, PMMA/5%PAni e PMMA/7,5%PAni.



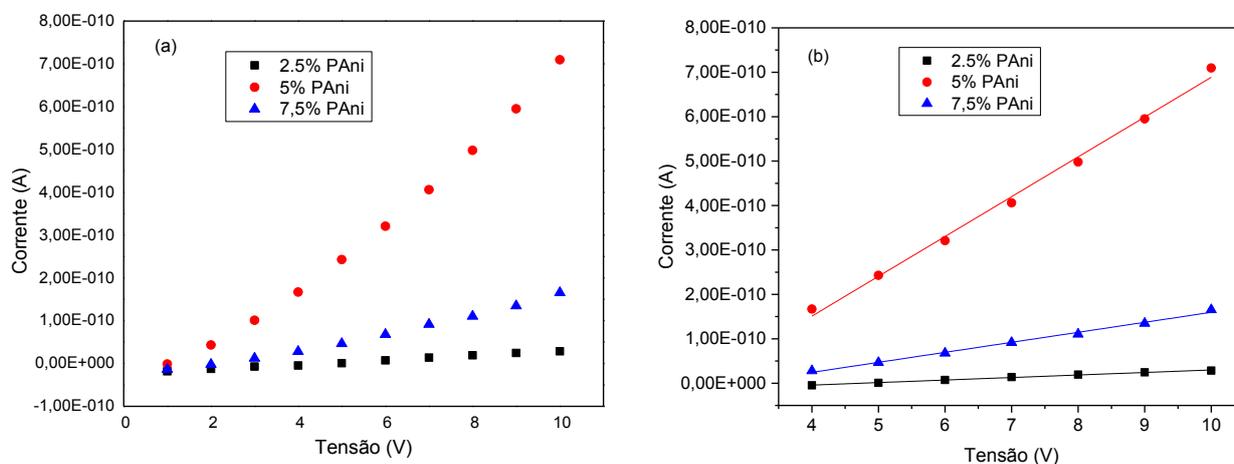
Fonte: Desenvolvido pela Autora

Nas membranas PMMA/PAni, observa-se apenas uma redução na intensidade da banda C-O de alguns picos, que pode estar relacionada ao estiramento da ligação, devido às vibrações da PAni [164]. Os espectros das membranas eletrofiadas de PMMA/PAni apresentam bandas similares ao PMMA puro, sem qualquer deslocamento, motivo pelo qual não pode-se concluir a existência de uma interação química entre o PMMA e a PAni.

6.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA EM CORRENTE CONTÍNUA (DC)

Foram realizadas medidas de corrente elétrica vs. tensão (I vs V) nas membranas com 2,5, 5 e 7,5 % de PAni, cujos resultados são mostrados na Figura 49.

Figura 49: (a) Corrente elétrica vs tensão para as membranas com diferentes frações de PANi. (b) Corrente elétrica vs tensão para cada porcentagem de PANi na região quase ôhmica (zoom da figura a).



Fonte: Desenvolvido pela Autora

O gráfico mostrado na Figura 49 (b) corresponde ao intervalo de tensão aplicada entre 4 e 10 volts, onde foi realizado um ajuste com o método de regressão linear ($y = a + bx$, onde a representa a intercepção da reta com o eixo vertical e b a sua inclinação). Os parâmetros do ajuste são apresentados na Tabela 7, sendo R^2 , conhecido como coeficiente de determinação, uma medida estatística de quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada. Valores próximos de zero indicam que o ajuste não é preciso e valores próximos de um mostra que os dados satisfazem a regressão linear. Observa-se que as curvas apresentam um comportamento aproximadamente linear, indicando um caráter quase ôhmico, pelo que o resultado da sensibilidade pode ser atribuído à interação do material com o gás e não a um comportamento não- ôhmico do mesmo.

Tabela 7: Dados do ajuste realizado pelo método de regressão linear ($y = a + bx$) para as membranas em estudo.

Membranas	a	b	R ²
2,5% PAni	$-2,61 \times 10^{-11} \pm 1,81 \times 10^{-12}$	$5,59 \times 10^{-12} \pm 2,36 \times 10^{-13}$	$0,991 \pm 3,895 \times 10^{-24}$
5% PAni	$-2,34 \times 10^{-10} \pm 2,34 \times 10^{-11}$	$9,28 \times 10^{-11} \pm 3,05 \times 10^{-12}$	$0,995 \pm 6,499 \times 10^{-22}$
7,5% PAni	$-7,18 \times 10^{-11} \pm 6,46 \times 10^{-12}$	$2,33 \times 10^{-11} \pm 8,40 \times 10^{-13}$	$0,993 \pm 4,943 \times 10^{-23}$

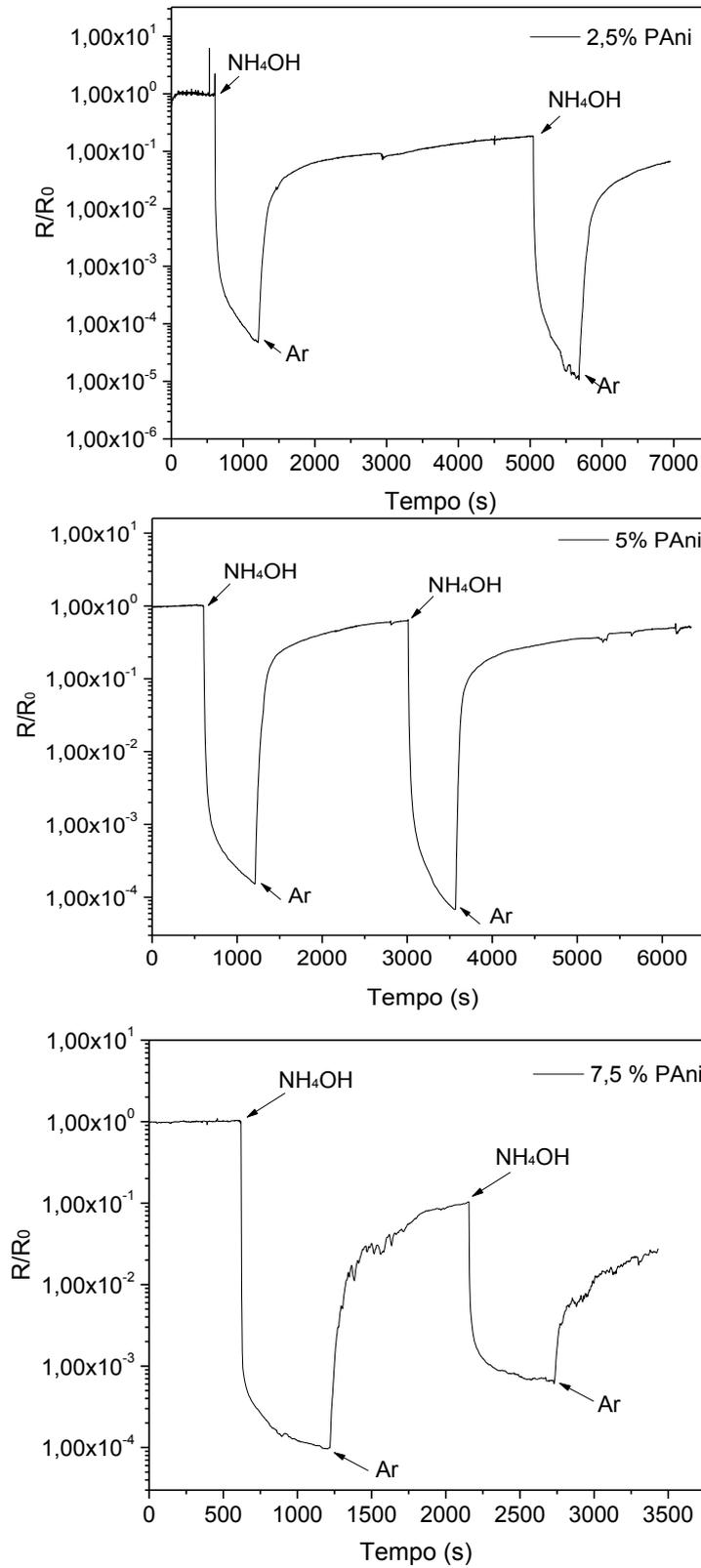
Fonte: Desenvolvido pela Autora

6.4 SENSOR DE GÁS

Para a realização dos testes de sensibilidade das membranas à exposição do gás, a corrente elétrica foi monitorada em relação ao tempo durante a exposição ao gás em estudo, sendo a tensão atuante sobre as fibras ajustada para 8V. Todas as medidas foram realizadas aproximadamente a uma temperatura de 25 °C e uma umidade relativa de 46%. O gás em estudo foi deixado atuar sobre o material por 10 minutos e após isso a amostra foi mantida em contato com o ar até o valor da corrente elétrica voltar a um valor próximo do valor inicial (valor antes do contato com o gás de estudo). A resposta relativa é definida como R/R_0 , sendo R_0 o valor da resistência inicial da amostra exposta ao ar e R o valor da resistência medido em contato com o gás em estudo.

Observando-se os gráficos da Figura 50, nota-se que os dispositivos são sensíveis ao gás NH_4OH ao qual foram submetidos. A membrana de 2,5% apresentou um aumento da sensibilidade ciclo após ciclo, porém, devido a sua condutividade inicial ser baixa, se manteve menos estável nas medidas iniciais de corrente elétrica e mostrou-se muito sensível a ruídos externos. A membrana de 5% de PAni apresentou também um aumento na sensibilidade ciclo após ciclo, mostrando-se mais estável nas medidas de corrente elétrica. No caso da membrana de 7,5%, ocorreu uma diminuição da sensibilidade após o primeiro ciclo. Sendo assim, pela representação gráfica, a membrana que se mostrou mais satisfatória para o uso pretendido foi a de PMMA/5%PAni.

Figura 50: Resposta das membranas quando expostas ao hidróxido de amônia (NH_4OH).



Fonte: Desenvolvido pela Autora

A Tabela 8 mostra a resistência elétrica inicial (R_0), o valor da resistência máxima alcançada pelo sensor quando o mesmo interatua com o gás (R_M) e a sensibilidade calculada utilizando a equação (4) para o estudo referente ao gás NH_4OH . Apresenta-se também o valor da sensibilidade relativa (S_R), calculado pela equação (5). Após os cálculos realizados, reafirma-se que a membrana com 5% de PANi foi a que apresentou melhores resultados. Observa-se na Tabela que o valor de sensibilidade de todas as membranas foi semelhante, porém o valor da S_R da membrana de 5% PANi foi o mais próximo de 1 quando comparado com a membrana de 2,5% de PANi e a de 7,5% PANi, o que mostra que foi o dispositivo que manteve a sensibilidade mais estável ciclo após ciclo.

Tabela 8: Resposta do sensor perante o gás NH_4OH para membranas eletrofiadas com diferentes porcentagens de PANi.

Membranas	1º Ciclo			2º Ciclo			S_R
	R_0 (Ω)	R_M (Ω)	R_M / R_0	R_0 (Ω)	R_M (Ω)	R_M / R_0	
PMMA/2,5%PANi	$1,88 \times 10^{11}$	$8,92 \times 10^6$	$4,74 \times 10^{-5}$	$2,05 \times 10^{10}$	$2,00 \times 10^6$	$9,76 \times 10^{-5}$	2,06
PMMA/5%PANi	$1,31 \times 10^{10}$	$1,98 \times 10^6$	$1,51 \times 10^{-4}$	$5,72 \times 10^9$	$1,00 \times 10^6$	$1,75 \times 10^{-4}$	1,16
PMMA/7,5%PANi	$1,53 \times 10^{10}$	$1,47 \times 10^6$	$9,61 \times 10^{-5}$	$1,33 \times 10^9$	$9,20 \times 10^6$	$6,92 \times 10^{-3}$	72,00

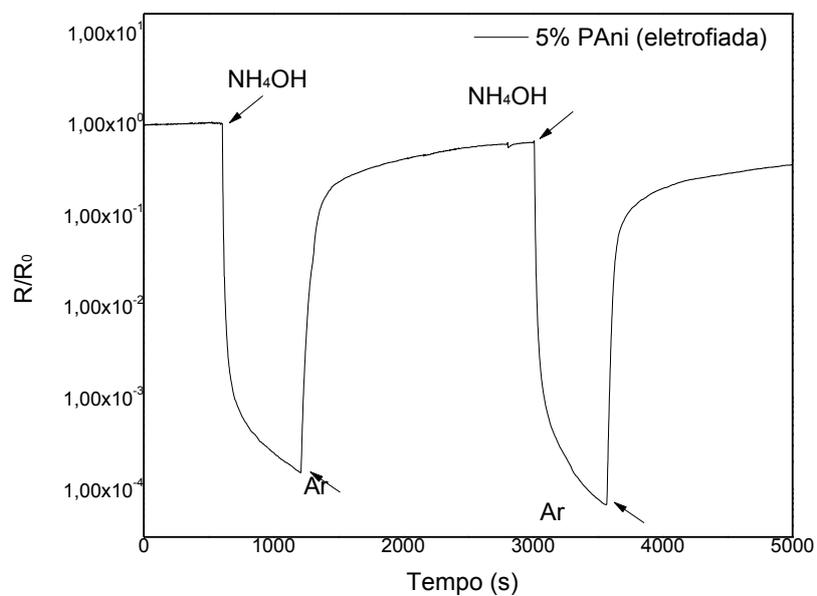
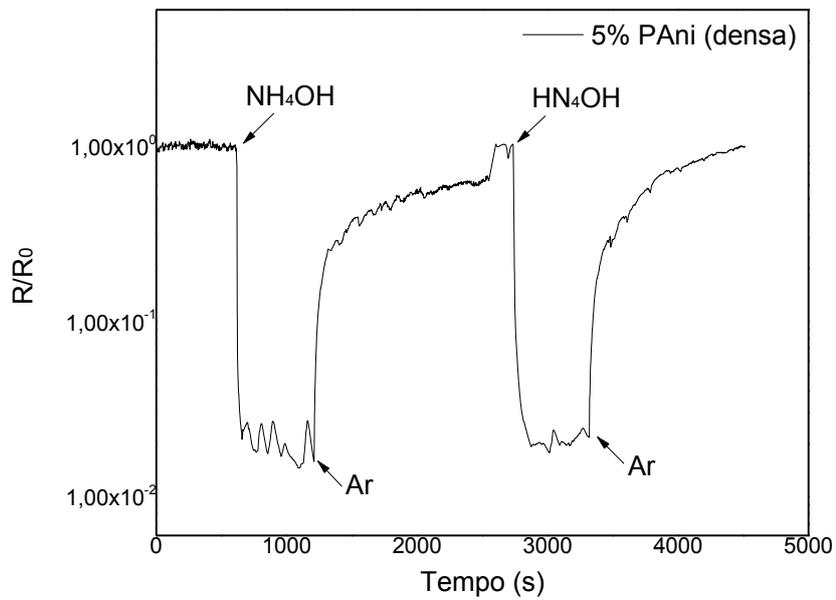
Fonte: Desenvolvido pela Autora

Pode-se notar que, para todas as concentrações de PANi o sensor de gás funcionou com imediata detecção, fato atribuído à elevada área superficial apresentada pelas membranas, o que facilita a difusão do gás.

Como mencionado na seção dedicada à polianilina, a sensibilidade da PANi à amônia é esperada, mas o comportamento esperado é o aumento da resistência elétrica e com isso a diminuição da corrente, devido a ocorrer a desprotonação da PANi dopada como foi reportado por vários trabalhos da literatura [150], [151]. Nos gráficos apresentados pode-se notar que ocorreu o efeito inverso, onde verifica-se uma diminuição da resistência elétrica quando o dispositivo entrou em contato com o gás NH_4OH . Essa resposta pode ser explicada devido à não utilização de NH_3 pura e sim, uma solução aquosa de dosagem 28-30 % e massa molar 35,05 g/mol, com a denominação de hidróxido de amônia (NH_4OH) ou amoníaco [165]. Sendo assim, a resposta da PANi à umidade acabou dominando. Esse efeito foi também abordado na seção dedicada à polianilina e como mencionado, a interação da umidade com a PANi provoca

uma diminuição na resistência elétrica devido à protonação causada pela presença da água nos átomos de nitrogênio que resulta na formação de policação positivamente carregado ($-N^+H=$).

Figura 51: Comparação entre a resposta da membrana com 5% PANi eletrofiada e a membrana com 5% PANi densa quando expostas ao hidróxido de amônia (NH_4OH).



Fonte: Desenvolvido pela autora

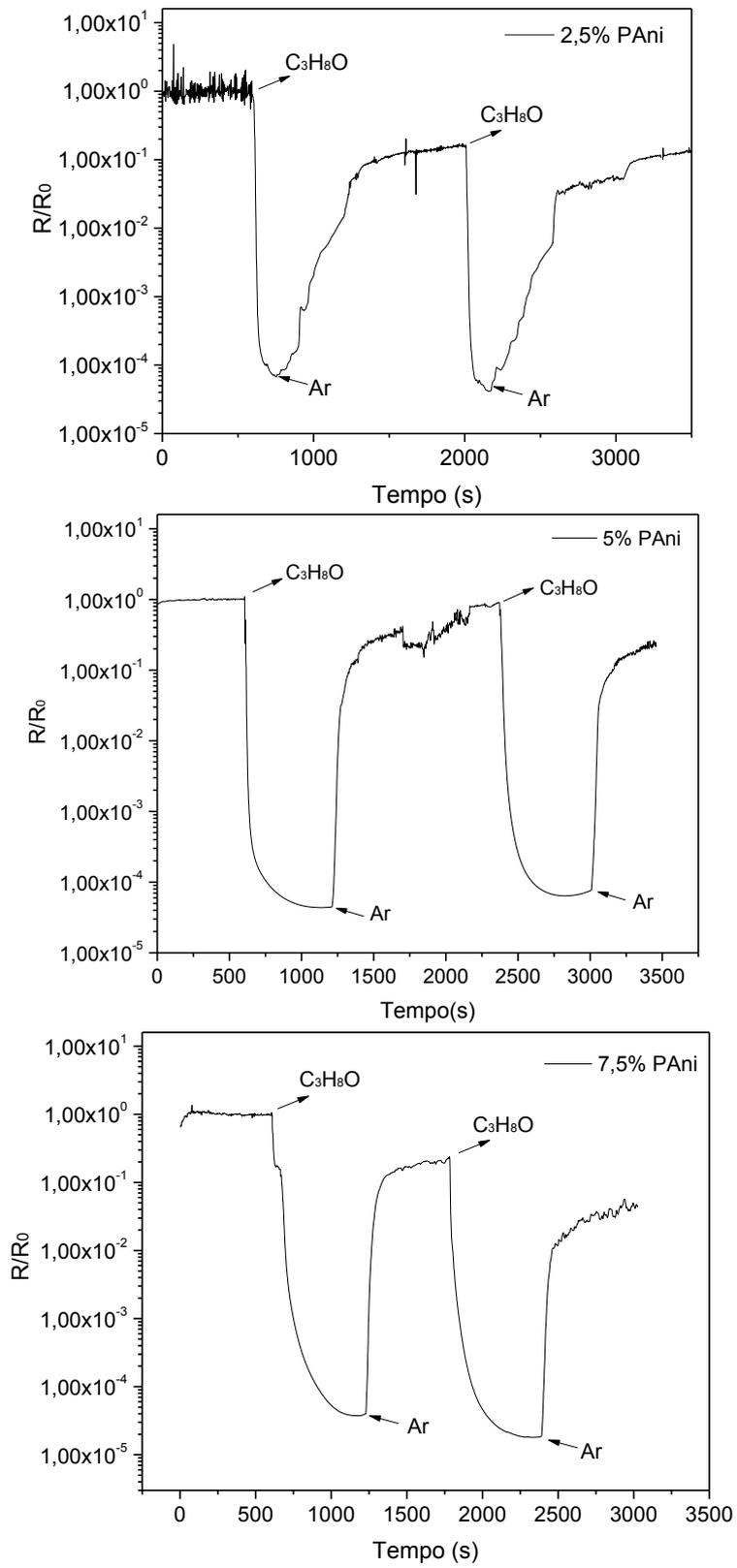
O gráfico da Figura 51 mostra uma comparação entre a membrana de PMMA/5%PAni fabricada por eletrofição e a membrana PMMA/5%PAni densa. Pode-se observar no gráfico que o valor de R/R_0 no caso da membrana eletrofiada variou em quatro ordens de grandeza quando a membrana entrou em contato com o gás NH_4OH , sendo que, na membrana densa a variação foi de duas ordens de grandeza quando a membrana entrou em contato com o mesmo gás. A Tabela 9 mostra os dados de sensibilidade e sensibilidade relativa para ambas membranas. Pode-se confirmar pelos dados numéricos que a sensibilidade da membrana eletrofiada é maior. Com os resultados apresentados pode-se concluir que, quando membranas porosas são comparadas com filmes densos, a alta área superficial, os pequenos diâmetros das fibras e a porosidade das membranas eletrofiadas fazem com que sua sensibilidade seja significativamente maior. Resultados similares foram evidenciados por Virji et al. [153]. O tempo de resposta em ambas membranas não teve uma diferença significativa.

Tabela 9: Resposta do sensor perante o gás NH_4OH para a membrana PMMA/5%PAni eletrofiada (I) e a membrana PMMA/5%PAni densa (II).

Membranas	1º Ciclo			2º Ciclo			S_R
	R_0 (Ω)	R_M (Ω)	R_M / R_0	R_0 (Ω)	R_M (Ω)	R_M / R_0	
PMMA/5%PAni (I)	$1,31 \times 10^{10}$	$1,98 \times 10^6$	$1,51 \times 10^{-4}$	$5,72 \times 10^9$	$1,00 \times 10^6$	$1,75 \times 10^{-4}$	1,16
PMMA/5%PAni (II)	$1,52 \times 10^9$	$2,22 \times 10^7$	$1,46 \times 10^{-2}$	$1,49 \times 10^9$	$2,71 \times 10^7$	$1,82 \times 10^{-2}$	1,25

A Figura 52 mostra que quando os dispositivos sensoriais fabricados entram em contato com o isopropanol (C_3H_8O) também apresentam uma resposta significativa, sofrendo uma mudança no valor de R/R_0 . A membrana com 2,5% de PAni apresentou um aumento da sensibilidade ciclo após ciclo, porém, como no caso do NH_4OH , se mostrou muito sensível a ruídos externos e instável nas medidas de corrente iniciais. A membrana de 5% de PAni, mostrou uma sensibilidade estável, ou seja, a estabilidade do pico de resposta quando a membrana é submetida ao gás C_3H_8O é mantida. Por outro lado, no caso da membrana com 7,5% de PAni, a sensibilidade é mantida, porém, os valores de corrente elétrica para o começo do segundo ciclo ficaram mais longe dos valores de corrente elétrica obtidos no início da medida do que na membrana com 5% de PAni.

Figura 52: Resposta das membranas quando expostas ao isopropanol (C_3H_8O).



Fonte: Desenvolvido pela autora

A Tabela 10 mostra novamente os valores de sensibilidade e sensibilidade relativa para cada membrana eletrofiada, mas nesse caso para a interação delas com o gás C_3H_8O . Após os cálculos realizados, reafirma-se que a membrana com 5% de PANi foi a que apresentou melhores resultados, devido ao valor da S_R estar mais próximo de 1, quando comparada com a membrana de PMMA/2,5%PANi e a membrana de PMMA/7,5%PANi. Esse resultado mostra que o sensor fabricado com a membrana de PMMA/5%PANi foi o dispositivo que manteve a sensibilidade mais estável ciclo após ciclo.

Tabela 10: Resposta do sensor perante o gás C_3H_8O para as membranas eletrofiadas com diferentes porcentagens de PANi.

Membranas	1º Ciclo			2º Ciclo			S_R
	R_0 (Ω)	R_M (Ω)	R_M / R_0	R_0 (Ω)	R_M (Ω)	R_M / R_0	
PMMA/2,5%PANi	$5,93 \times 10^{11}$	$3,77 \times 10^7$	$6,36 \times 10^{-5}$	$8,56 \times 10^{10}$	$2,33 \times 10^7$	$2,72 \times 10^{-4}$	4,28
PMMA/5%PANi	$1,18 \times 10^{10}$	$4,42 \times 10^5$	$2,26 \times 10^{-4}$	$9,00 \times 10^9$	$7,64 \times 10^5$	$8,49 \times 10^{-5}$	2,66
PMMA/7,5%PANi	$6,19 \times 10^{10}$	$2,31 \times 10^6$	$3,73 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^9$	$1,11 \times 10^6$	$9,91 \times 10^{-4}$	26,57

Fonte: Desenvolvido pela autora

Como apresentado por A. Athawale et. al. [166], a resistência diminui na presença de álcoois de cadeia pequena, pois as moléculas podem interagir e se difundir com mais eficácia na matriz polimérica, o que pode explicar o aumento na condutividade elétrica apresentado.

A reprodutibilidade das medidas foi também monitorada. Verificou-se, com a realização de medidas em diferentes dias, que medições com as mesmas membranas e iguais condições (temperatura, umidade e tensão aplicada) apresentam resultados similares. A Figura 53 mostra o gráfico do teste do sensor com a membrana de PMMA/2,5%PANi, onde foram realizados vários ciclos. Observa-se que a resposta do material é mantida ciclo após ciclo e que a sensibilidade do dispositivo não teve variações consideráveis, o que pode ser ratificado observando os dados apresentados na Tabela 11.

O presente trabalho realizou a fabricação de membranas de PMMA/PAni eletrofiadas aleatoriamente. As membranas foram eletrofiadas por uma hora, mostrando espessuras de aproximadamente 0,1 mm e a PANi foi eletrofiada juntamente com a matriz de PMMA. Quando monitorada a resposta do sensor, percebe-se uma diminuição da resistência quando comparada à resistência inicial de aproximadamente quatro ordens de grandeza. Em estudos prévios [23], [151], [167], as membranas são fabricadas de forma alinhada, onde o processo de eletrofiação ocorre por 3 minutos e a grande maioria faz revestimento da membrana com PANi via polimerização in situ. A variação nos valores de resistência encontrados, nesses casos, varia

entre 1 e 3 ordens de grandeza. Assim, é possível concluir que as membranas fabricadas e utilizadas nesse trabalho apresentaram uma sensibilidade maior da que tinha sido reportada anteriormente.

Figura 53: Resposta da membrana PMMA/2,5%PAni quando exposta ao isopropanol (C_3H_8O).

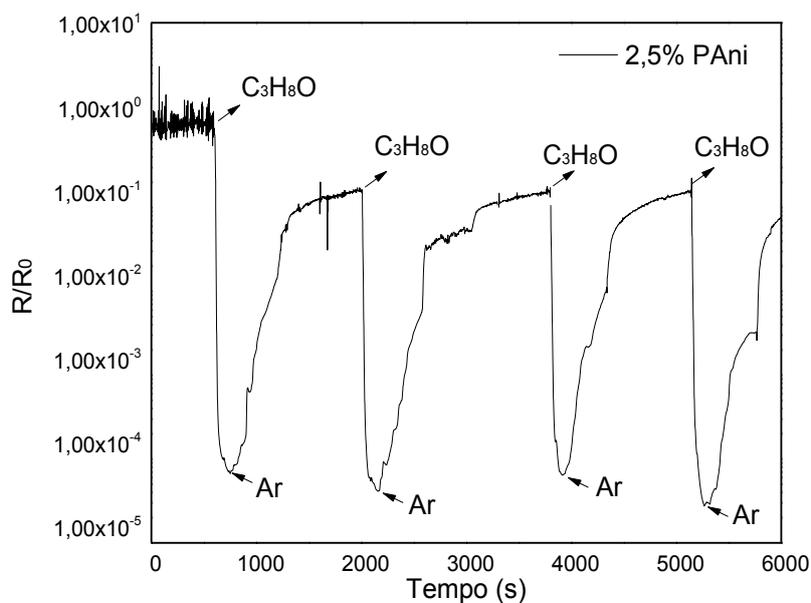


Tabela 11: Resposta da membrana PMMA/2,5%PAni quando exposta ao isopropanol (C_3H_8O).

Membrana	1º Ciclo			2º Ciclo		
	R_0 (Ω)	R_M (Ω)	R_M / R_0	R_0 (Ω)	R_M (Ω)	R_M / R_0
PMMA/2,5%PAni	$5,93 \times 10^{11}$	$3,77 \times 10^7$	$6,36 \times 10^{-5}$	$8,56 \times 10^{10}$	$2,33 \times 10^7$	$2,72 \times 10^{-4}$

Membrana	3º Ciclo			4º Ciclo		
	R_0 (Ω)	R_M (Ω)	R_M / R_0	R_0 (Ω)	R_M (Ω)	R_M / R_0
PMMA/2,5%PAni	$7,73 \times 10^{10}$	$3,60 \times 10^7$	$4,66 \times 10^{-4}$	$7,67 \times 10^{10}$	$1,55 \times 10^7$	$2,02 \times 10^{-4}$

Fonte: Desenvolvido pela autora

7 CONCLUSÕES

A partir do estudo realizado nesse trabalho foi possível determinar a concentração mássica polimérica e os parâmetros mais adequados para a obtenção das membranas eletrofiadas de PMMA. Obteve-se membranas uniformes e livres de defeitos quando utilizados os seguintes parâmetros: concentração de PMMA de 2,5 %m, tensão de 24 kV, distância agulha/coletor de 25,5 cm e vazão de alimentação de 2,5 ml.h⁻¹, com umidade relativa do ar de 50 ± 7 % e temperatura de 15 ± 5 °C. Para essas condições, as membranas apresentaram diâmetros médios de 1,48 ± 0,32 µm. A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a microestrutura das membranas eletrofiadas é fortemente influenciada pela concentração da solução e a distância agulha coletor, pois obteve-se uma maior diferença nos valores do diâmetro médio das fibras quando pequenas mudanças nesses parâmetros foram realizadas.

Diferentes porcentagens de PAni foram incorporados à solução, o que acarretou num aumento considerável da viscosidade e a condutividade iônica da solução, podendo-se concluir que esses parâmetros são dependentes da fração mássica de PAni-DBSA. Fibras de PMMA podem ser eletrofiadas em conjunto com PAni, resultando em membranas que apresentam um comportamento isolante, com condutividade elétrica variando de 10⁻¹⁶ a 10⁻¹⁵ S.cm⁻¹. A temperatura de degradação máxima das membranas foi deslocada para valores maiores quando porcentagens maiores de PAni foram adicionados, o que demonstra que a estabilidade térmica das membranas é melhorada.

Sensores de NH₄OH e C₃H₈O baseados em membranas eletrofiadas de PMMA/PAni foram confeccionados e mostraram-se sensíveis, com baixos tempos de respostas. Os testes de corrente elétrica versus tensão aplicada indicam o carácter quase ôhmico dos dispositivos na faixa de tensões entre 4 e 10 volts. No caso da sensibilidade dos dispositivos ao NH₄OH, percebe-se que todos os dispositivos apresentaram uma variação da resistência de aproximadamente quatro ordens de grandeza quando em contato com o gás no primeiro ciclo e de três a quatro ordens de grandeza no segundo ciclo. Comparando os valores de sensibilidade relativa, percebe-se que a membrana de PMMA/5%PAni foi a que, além de obter uma elevada variação de resistência, mostrou uma maior estabilidade da sensibilidade ciclo após ciclo. No caso da comparação dos dispositivos, quando utilizadas a membrana eletrofiada e a membrana densa com 5% de PAni, percebe-se que a membrana eletrofiada alcançou uma variação na resistência de quatro ordens de grandeza, enquanto a densa teve uma variação de dois ordens de grandeza, o que pode estar dado pela facilidade na difusão dos gases apresentada pela

membrana eletrofiada. Devido a esse resultado pode-se verificar a necessidade de ter-se uma elevada área superficial para obtermos maiores sensibilidades. Quando os dispositivos sensoriais entram em contato com o gás C_3H_8O , obtém-se variações na resistência de quatro e cinco ordens de grandeza no primeiro ciclo e de três e quatro ordens de grandeza no segundo ciclo. Os valores de sensibilidade relativa mostram que a membrana de PMMA/5%PAni, além de ter uma elevada variação no valor da resistência, mostrou-se com uma maior estabilidade da sensibilidade ciclo após ciclo, com detecção imediata e, além disso, pode trabalhar com valores de tensão mais baixos do que 8V.

Deve-se levar em consideração que todas as membranas mostraram-se sensíveis aos gases em estudo e apresentaram um excelente tempo de resposta. Verifica-se também a reprodutibilidade dos sensores, já que entre sistemas do mesmo tipo e com membranas de iguais porcentagens de PAni, obteve-se valores muito similares de corrente elétrica e respostas similares quando foram testadas no dispositivo sensorial.

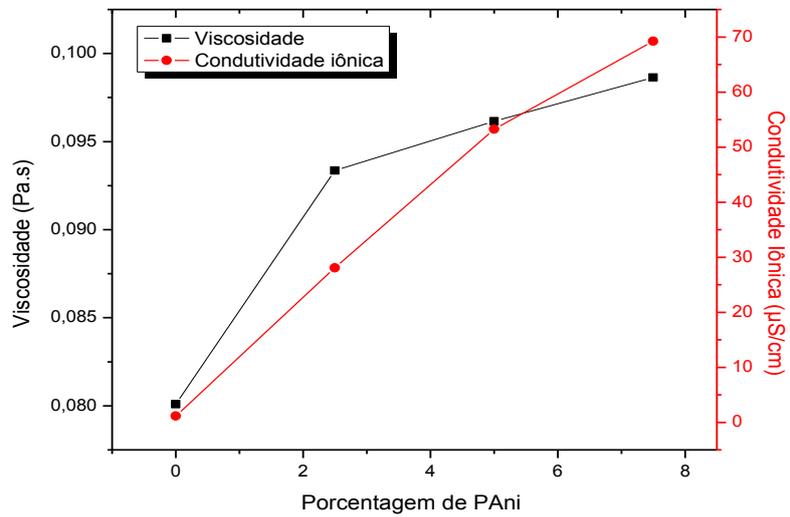
O presente trabalho mostrou o desenvolvimento de materiais com maior sensibilidade do que as que tinham sido reportadas anteriormente na literatura, o que pode estar relacionado ao fato das membranas apresentarem maior área de superfície e terem sido fabricadas aleatoriamente e ao maior tempo de eletrofição utilizado na fabricação das mesmas, o que resulta em membranas com maior espessura.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Utilizar outras matrizes poliméricas para eletrofiação conjunta com a PANi.
- ❖ Obter membranas eletrofiadas de PMMA/PAni constituídas por fibras orientadas e avaliar a resposta do sensor.
- ❖ Realizar o Ensaio de Determinação da Área Superficial Específica (BET) para verificar a área de superfície das membranas.
- ❖ Testar os sensores com gás de amônia puro e verificar a resposta.
- ❖ Revestir com PANi pelo método de polimerização in situ as membranas de PMMA, testá-las no sensor e comparar os resultados com os das membranas de PMMA/PAni.
- ❖ Utilizar eletrodos interdigitados para depositar as membranas e obter melhores respostas.
- ❖ Controlar a concentração dos diferentes gases utilizados e observar a resposta do material.
- ❖ Realizar testes com maior número de ciclos de modo a avaliar a reprodutibilidade do sistema.

9 APÊNDICE A

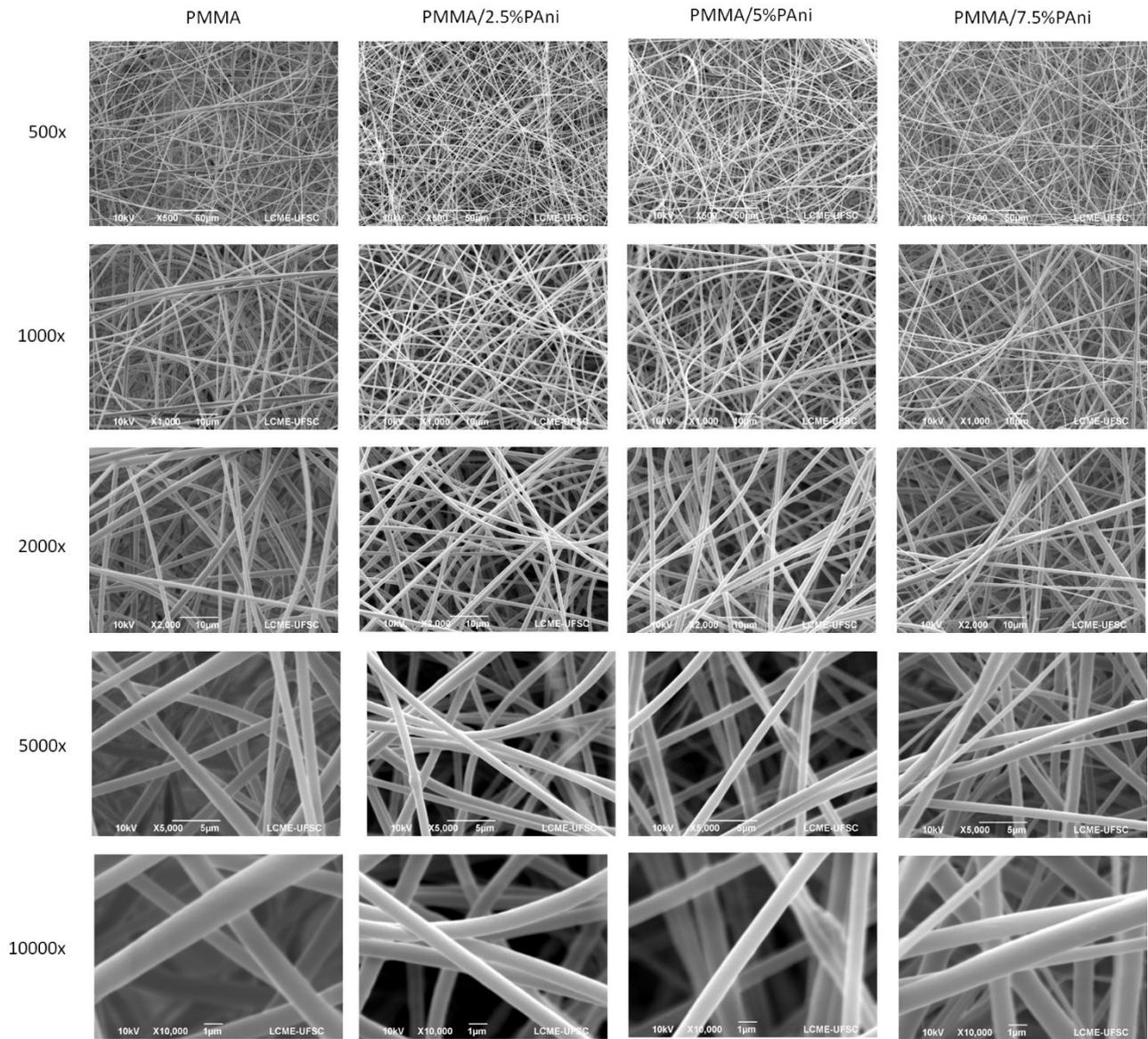
Figura 54: viscosidade e condutividade iônica para cada porcentagem de PANi.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

10 APÊNDICE B

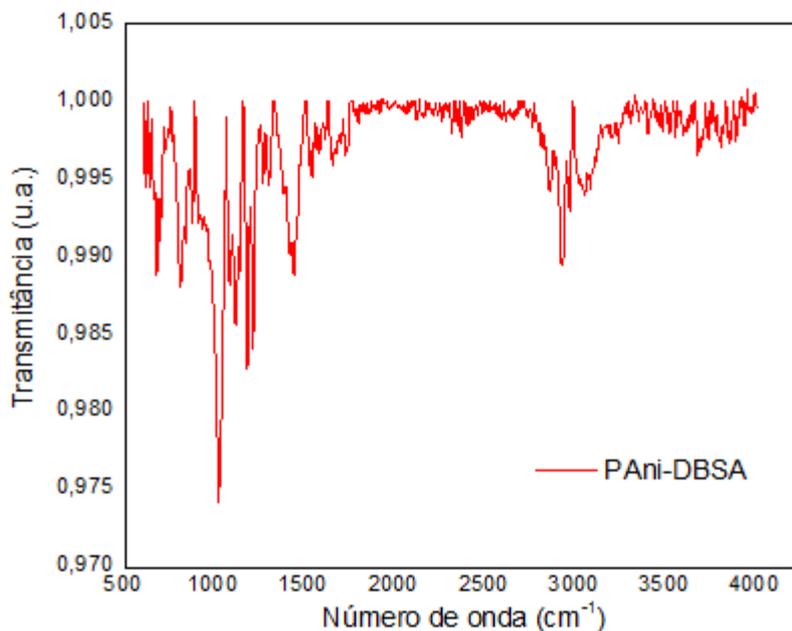
Figura 55: Micrografias das membranas a partir das soluções poliméricas de PMMA, PMMA/2,5%PAni, PMMA/5%PAni e PMMA/7,5%PAni.



Fonte: Desenvolvido pela Autora

11 APÊNDICE C

Figura 56: Espectro de FTIR para a PAni-DBSA.



Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho da PAni:

- 3500 a 3100 cm⁻¹ e de 3100 a 2800 cm⁻¹: atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da amina secundária e ao estiramento C-H do carbono aromático respectivamente.
- 1590 a 1500 cm⁻¹: atribuídas às vibrações de C-C referentes aos anéis benzeno e quinona.
- 1170 a 1100 cm⁻¹: atribuídas à deformação angular do C-H aromático.
- 1160 cm⁻¹: atribuída às vibrações do grupo N=C correspondentes ao anel quinoide.
- 1200 cm⁻¹: atribuída estiramentos dos grupos SO₃ presentes no contra íon.
- 830 cm⁻¹: atribuída às vibrações de deformação angular do C-H.

12 REFERÊNCIAS

- [1] C. W. Ritz, B. D. Fairchild, e M. P. Lacy, “Litter Quality and Broiler Performance”.
- [2] J. Kong *et al.*, “Nanotube molecular wires as chemical sensors”, *Science*, vol. 287, n° 5453, p. 622–5, jan. 2000.
- [3] W. Göpel e K. D. Schierbaum, “SnO₂ sensors: current status and future prospects”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 26, n° 1–3, p. 1–12, jan. 1995.
- [4] J. M. Slater, E. J. Watt, N. J. Freeman, I. P. May, e D. J. Weir, “Gas and vapour detection with poly(pyrrole) gas sensors”, *Analyst*, vol. 117, n° 8, p. 1265, jan. 1992.
- [5] J. M. Slater, J. Paynter, e E. J. Watt, “Multi-layer conducting polymer gas sensor arrays for olfactory sensing”, *Analyst*, vol. 118, n° 4, p. 379, jan. 1993.
- [6] K. D. Schierbaum, U. Weimar, e W. Göpel, “Comparison of ceramic, thick-film and thin-film chemical sensors based upon SnO₂”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 7, n° 1–3, p. 709–716, mar. 1992.
- [7] N. Elsevier Science (Firm), B. Chwieroth, A. Ginwalla, B. R. Patton, S. A. Akbar, e P. K. Dutta, *Sensors and actuators. B, Chemical.*, vol. 1, n° 79. Elsevier Science Pub. Co, 2001.
- [8] Mark C. Lonergan, Erik J. Severin, Brett J. Doleman, Sara A. Beaber, * and Robert H. Grubbs, e N. S. Lewis*, “Array-Based Vapor Sensing Using Chemically Sensitive, Carbon Black–Polymer Resistors”, 1996.
- [9] S. Unde, J. Ganu, e S. Radhakrishnan, “Conducting polymer-based chemical sensor: Characteristics and evaluation of polyaniline composite films”, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, vol. 6, n° 3, p. 151–157, maio 1996.
- [10] D. Lee, D.; Han, S.; Huh, J.; Lee, “Nitrogen oxides-sensing characteristics of WO₃-based nanocrystalline thick film gas sensor.”, *Sens. Actuat. B-Chem*, vol. 60, p. 57–63, 1999.
- [11] M. A. Carpenter, S. Mathur, e A. Kolmakov, *Metal oxide nanomaterials for chemical sensors*. Springer, 2013.
- [12] Z. Dong, L.; Cui, Z.; Zhang, “Gas sensing properties of nano-ZnO prepared by arc plasma method.”, *Nanostruct. Mater*, vol. 8, p. 815–823, 1997.
- [13] N. Matsumiya, M.; Shin, W.; Izu, N.; Murayama, “Nano-structured thin-film Pt catalyst for thermoelectric hydrogen gas sensor”, *Sens. Actuat. B-Chem*, vol. 93, p. 309–315, 2003.
- [14] T. A. Dickinson, J. White, J. S. Kauer, e D. R. Walt, “Current trends in ‘artificial-nose’ technology”, *Trends Biotechnol.*, vol. 16, n° 6, p. 250–258, jun. 1998.

- [15] J. P. Blanc, N. Derouiche, A. El Hadri, J. P. Germain, C. Maleysson, e H. Robert, “Study of the action of gases on a polypyrrole film”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 1, nº 1–6, p. 130–133, jan. 1990.
- [16] O. N. Timofeeva, B. Z. Lubentsov, Y. Z. Sudakova, D. N. Chernyshov, e M. L. Khidekel’, “Conducting polymer interaction with gaseous substances I. Water”, *Synth. Met.*, vol. 40, nº 1, p. 111–116, mar. 1991.
- [17] L. H. Mattoso, “Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades”, *Quim. Nova*, vol. 19, p. 388–399, 1996.
- [18] D. Li, Y. Jiang, Z. Wu, X. Chen, e Y. Li, “Self-assembly of polyaniline ultrathin films based on doping-induced deposition effect and applications for chemical sensors”, 2000.
- [19] H. Consortium, “Polymer films in sensor applications: A review of present uses and future possibilities”. [Online]. Available at: <https://hungary.pure.elsevier.com/en/publications/polymer-films-in-sensor-applications-a-review-of-present-uses-and>. [Acessado: 03-jan-2020].
- [20] N. E. Agbor, M. C. Petty, e A. P. Monkman, “Polyaniline thin films for gas sensing”, *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 28, nº 3, p. 173–179, 1995.
- [21] J. R. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Química., J. Carriazo, P. Corredor, R. Molina, e S. Moreno, *Revista colombiana de química.*, vol. 37, nº 3. Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química, 2008.
- [22] F. Kasapoglu, A. Onen, N. Bicak, e Y. Yagci, “Photoinitiated cationic polymerization using a novel phenacyl anilinium salt”, *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, nº 8, p. 2575–2579, abr. 2002.
- [23] C. C. Tang *et al.*, “Synthesis, Structural and Gas Sensing Properties of Nano-Branched Coaxial Polyaniline Fibers by Electrospinning”, *Adv. Mater. Res.*, vol. 562–564, p. 308–311, ago. 2012.
- [24] X.-S. Jia *et al.*, “Flexible Polyaniline/Poly(methyl methacrylate) Composite Fibers via Electrospinning and In Situ Polymerization for Ammonia Gas Sensing and Strain Sensing”, *J. Nanomater.*, vol. 2016, p. 1–8, dez. 2016.
- [25] H. Clevenson, P. Desjardins, X. Gan, e D. Englund, “High sensitivity gas sensor based on high-Q suspended polymer photonic crystal nanocavity”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, nº 24, p. 241108, jun. 2014.
- [26] J. Elizalde-Torres, H. Hu, e A. García-Valenzuela, “NO₂-induced optical absorbance changes in semiconductor polyaniline thin films”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 98, nº 2–3, p. 218–226, mar. 2004.
- [27] N. Graber, H. Lüdi, e H. M. Widmer, “The use of chemical sensors in industry”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 1, nº 1–6, p. 239–243, jan. 1990.
- [28] “UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ CARLOS EDUARDO CAVA

SENSORES DE GASES UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO E O ESTUDO ESTRUTURAL DO ÓXIDO DE FERRO HEMATITA CURITIBA 2012”.

- [29] A. K. Bakhshi e S. Kaul, “Strategies for Molecular Designing of Novel Low-Band-Gap Electrically Conducting Polymers”, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 96, nº 1–3, p. 125–134, 2001.
- [30] L. Ristić, *Sensor technology and devices*. Artech House, 1994.
- [31] B. R. Eggins, *Biosensors : an introduction*. Wiley, 1997.
- [32] A. P. F. Turner, I. Karube, G. S. Wilson, e P. J. Worsfold, “Biosensors: fundamentals and applications”, *Anal. Chim. Acta*, vol. 201, p. 363–364, 1987.
- [33] Luisa Yolanda Quiñones Montenegro, “DISEÑO DE UN SENSOR DE GAS DE ÓXIDO NITROSO QUIMICAMENTE RESISTIVO A PARTIR DE UNA BASE POLIMÉRICA”.
- [34] A. Hulanicki, S. Glab, e F. Ingman, “Chemical sensors: definitions and classification”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 63, nº 9, p. 1247–1250, jan. 1991.
- [35] C. Nylander, “Chemical and biological sensors”, *J. Phys. E.*, vol. 18, nº 9, p. 736–750, set. 1985.
- [36] Haiqing Liu, Jun Kameoka, and David A. Czaplewski, e H. G. Craighead*, “Polymeric Nanowire Chemical Sensor”, 2004.
- [37] E. Kriván, C. Visy, R. Dobay, G. Harsányi, e O. Berkesi, “Irregular Response of the Polypyrrole Films to H₂S”, *Electroanalysis*, vol. 12, nº 15, p. 1195–1200, out. 2000.
- [38] K. Ogura, T. Saino, M. Nakayama, e H. Shiigi, “The humidity dependence of the electrical conductivity of a soluble polyaniline–poly(vinyl alcohol) composite film”, *J. Mater. Chem.*, vol. 7, nº 12, p. 2363–2366, jan. 1997.
- [39] N. V Lavrik *et al.*, “Composite polyaniline/calixarene Langmuir - Blodgett films for gas sensing”, *Nanotechnology*, vol. 7, nº 4, p. 315–319, dez. 1996.
- [40] A. Bearzotti, V. Foglietti, G. Polzonetti, G. Iucci, A. Furlani, e M. V. Russo, “Investigations on the response to humidity of an interdigitated electrode structure coated with iodine doped polyphenylacetylene”, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 40, nº 1, p. 1–4, ago. 1996.
- [41] M. Penza, E. Milella, M. B. Alba, A. Quirini, e L. Vasanelli, “Selective NH₃ gas sensor based on Langmuir-Blodgett polypyrrole film”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 40, nº 2–3, p. 205–209, maio 1997.
- [42] R. Dobay, G. Harsányi, e C. Visy, “Conducting Polymer Based Electrochemical Sensors on Thick Film Substrate”, *Electroanalysis*, vol. 11, nº 10–11, p. 804–808, jul. 1999.
- [43] G. Jin, C. O. Too, J. Norrish, e G. G. Wallace, “Directed electrochemical deposition of

- conducting polymer filament on screen-printed array”, *Synth. Met.*, vol. 135–136, p. 29–30, abr. 2003.
- [44] K. S. V. Santhanam, R. Sangoi, e L. Fuller, “A chemical sensor for chloromethanes using a nanocomposite of multiwalled carbon nanotubes with poly(3-methylthiophene)”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 106, n° 2, p. 766–771, maio 2005.
- [45] J. Janata e M. Josowicz, “Conducting polymers in electronic chemical sensors”, *Nat. Mater.*, vol. 2, n° 1, p. 19–24, jan. 2003.
- [46] N. E. Agbor, M. C. Petty, e A. P. Monkman, “Polyaniline thin films for gas sensing”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 28, n° 3, p. 173–179, out. 1995.
- [47] * Guofeng Li, and Carlos Martinez, e S. Semancik*, “Controlled Electrophoretic Patterning of Polyaniline from a Colloidal Suspension”, 2005.
- [48] Hyeonseok Yoon, and Mincheol Chang, e J. Jang*, “Sensing Behaviors of Polypyrrole Nanotubes Prepared in Reverse Microemulsions: Effects of Transducer Size and Transduction Mechanism”, 2006.
- [49] D. M. Liu, J. Aguilar-Hernandez, K. Potje-Kamloth, e H. D. Liess, “A new carbon monoxide sensor using a polypyrrole film grown on an interdigital-capacitor substrate”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 41, n° 1–3, p. 203–206, jun. 1997.
- [50] J. Janata, “Electrochemical microsensors”, *Proc. IEEE*, vol. 91, n° 6, p. 864–869, jun. 2003.
- [51] Hang Chen, and Mira Josowicz, J. Janata*, e K. Potje-Kamloth, “Chemical Effects in Organic Electronics”, 2004.
- [52] M. E. H. Amrani, K. C. Persaud, e P. A. Payne, “High-frequency measurements of conducting polymers: development of a new technique for sensing volatile chemicals”, *Meas. Sci. Technol.*, vol. 6, n° 10, p. 1500–1507, out. 1995.
- [53] M. E. H. Amrani e P. A. Payne, “Multi-frequency interrogation technique applied to conducting polymer gas and odour sensors”, *IEE Proc. - Sci. Meas. Technol.*, vol. 146, n° 2, p. 95, 1999.
- [54] I. Nylander, C.; Armgrath, M.; Lundstrom, “An ammonia detector based on a conducting polymer”, in *Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors, Fukuoka, Japan*, 1983, p. 203–207.
- [55] J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*. Boston, MA: Springer US, 2009.
- [56] M. A. Prochnow, “Monitoramento de gases: estudo comparativo das principais tecnologias de sensores e aspectos relacionados”, 2003.
- [57] “ammonia | Definition & Uses | Britannica.com”. [Online]. Available at: <https://www.britannica.com/science/ammonia>. [Acessado: 28-jul-2019].

- [58] M. M. Arafat, B. Dinan, S. A. Akbar, e A. S. M. A. Haseeb, “Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review.”, *Sensors (Basel)*., vol. 12, n° 6, p. 7207–58, 2012.
- [59] B. J. Munro, T. E. Campbell, G. G. Wallace, e J. R. Steele, “The intelligent knee sleeve: A wearable biofeedback device”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 131, n° 2, p. 541–547, maio 2008.
- [60] C. Cochrane, V. Koncar, M. Lewandowski, e C. Dufour, “Design and Development of a Flexible Strain Sensor for Textile Structures Based on a Conductive Polymer Composite”, *Sensors*, vol. 7, n° 4, p. 473–492, abr. 2007.
- [61] L. Maiolo *et al.*, “Flexible sensing systems based on polysilicon thin film transistors technology”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 179, p. 114–124, mar. 2013.
- [62] F. Martinez, G. Obieta, I. Uribe, T. Sikora, e E. Ochoteco, “Proceedings of the Eurosensors XXIII conference Polymer-Based Flexible Strain Sensor”, *PROCHE*, vol. 1, p. 915–918, 2009.
- [63] Y. Long *et al.*, “Electrical conductivity of a single conducting polyaniline nanotube”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 9, p. 1863–1865, set. 2003.
- [64] F. G. Souza, R. C. Michel, e B. G. Soares, “A methodology for studying the dependence of electrical resistivity with pressure in conducting composites”, *Polym. Test.*, vol. 24, n° 8, p. 998–1004, dez. 2005.
- [65] B. Adhikari e S. Majumdar, “Polymers in sensor applications”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, n° 7, p. 699–766, jul. 2004.
- [66] A. . Samui, A. . Patankar, J. Rangarajan, e P. . Deb, “Study of polyaniline containing paint for corrosion prevention”, *Prog. Org. Coatings*, vol. 47, n° 1, p. 1–7, jul. 2003.
- [67] N. K. Guimard, N. Gomez, e C. E. Schmidt, “Conducting polymers in biomedical engineering”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, n° 8–9, p. 876–921, ago. 2007.
- [68] S. Varis, M. Ak, C. Tanyeli, I. M. Akhmedov, e L. Toppare, “Synthesis and characterization of a new soluble conducting polymer and its electrochromic device”, *Solid State Sci.*, vol. 8, n° 12, p. 1477–1483, dez. 2006.
- [69] M. Mastragostino, C. Arbizzani, e F. Soavi, “Polymer-based supercapacitors”, *J. Power Sources*, vol. 97–98, p. 812–815, jul. 2001.
- [70] M. Skompska, “Hybrid conjugated polymer/semiconductor photovoltaic cells”, *Synth. Met.*, vol. 160, n° 1–2, p. 1–15, jan. 2010.
- [71] R. Balint, N. J. Cassidy, e S. H. Cartmell, “Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering”, *Acta Biomater.*, vol. 10, n° 6, p. 2341–2353, jun. 2014.
- [72] M. Wan e Meixiang, *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*. Berlin,

Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.

- [73] M. Zourob, S. Elwary, e A. Turner, *Principles of bacterial detection: biosensors, recognition receptors, and microsystems*. Springer, 2008.
- [74] A. G. Macdiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, e A. J. Epstein, “Polyaniline: a new concept in conducting polymers”, *Synth. Met.*, vol. 18, nº 1–3, p. 285–290, fev. 1987.
- [75] S. Palaniappan e A. John, “Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, nº 7, p. 732–758, jul. 2008.
- [76] P. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Química., P. Corredor, R. Molina, J. Rodríguez, J. Carriazo, e S. Moreno, *Revista colombiana de química.*, vol. 37, nº 3. Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química, 2008.
- [77] “ATUALIDADES EM QUÍMICA”, 1997.
- [78] S. Ashokan, V. Ponnuswamy, e P. Jayamurugan, “Comparative study of pure polyaniline with various oxidants by a template free method”, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 30, nº 30, p. 494–501, fev. 2015.
- [79] P. Bober, J. Stejskal, M. Trchová, J. Hromádková, e J. Prokeš, “Polyaniline-coated silver nanowires”, *React. Funct. Polym.*, vol. 70, nº 9, p. 656–662, set. 2010.
- [80] A. G. MacDiarmid e A. J. Epstein, “The concept of secondary doping as applied to polyaniline”, *Synth. Met.*, vol. 65, nº 2–3, p. 103–116, ago. 1994.
- [81] W.-S. Huang, B. D. Humphrey, e A. G. MacDiarmid, “Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 82, nº 8, p. 2385, jan. 1986.
- [82] L. Akcelrud, “Electroluminescent polymers”, 2000.
- [83] B. Wang, J. Tang, e F. Wang, “Electrochemical polymerization of aniline”, *Synth. Met.*, vol. 18, nº 1–3, p. 323–328, fev. 1987.
- [84] D. E. Stilwell e S. Park, “Electrochemistry of Conductive Polymers”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, nº 9, p. 2254, set. 1988.
- [85] J. A. Copado Hernández M. Á. Arroyo Ornelas. (2014). Desarrollo de un soporte basado en polímeros conductores para captura de anticuerpos asociados con tuberculosis para el uso en biosensores., “Síntesis y caracterización de películas delgadas de PANI, dopadas con ácido p-toluensulfónico para detección de gas de amoníaco”, 2014.
- [86] R. M. Torresi, S. I. C. de Torresi, C. Gabrielli, M. Keddám, e H. Takenouti, “Quartz crystal microbalance characterization of electrochemical doping of polyaniline films”, *Synth. Met.*, vol. 61, nº 3, p. 291–296, dez. 1993.
- [87] F. Yang, R. Murugan, S. Wang, e S. Ramakrishna, “Electrospinning of nano/micro scale

- poly(l-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering”, *Biomaterials*, vol. 26, n° 15, p. 2603–2610, maio 2005.
- [88] M. O. G. Barra, “Preparação e Caracterização de Polianilina e sua Mistura com Copolímeros de Etileno-acetato de Vinila”, 2001.
- [89] M. Canales, J. Torras, G. Fabregat, A. Meneguzzi, e C. Alemán, “Polyaniline Emeraldine Salt in the Amorphous Solid State: Polaron versus Bipolaron”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, n° 39, p. 11552–11562, out. 2014.
- [90] A. Arroyo Pieck, “Síntesis y caracterización de copolímeros de anilina y pirrol”, 2012.
- [91] M. Á. Arroyo Ornelas, “Desarrollo de un soporte basado en polímeros conductores para captura de anticuerpos asociados con tuberculosis para el uso en biosensores”, 2014.
- [92] J. L. Bredas e G. B. Street, “Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers”, *Acc. Chem. Res.*, vol. 18, n° 10, p. 309–315, out. 1985.
- [93] J. E. O. Fuente, “INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL”, 2011.
- [94] Y. Zhang e G. C. Rutledge, “Electrical Conductivity of Electrospun Polyaniline and Polyaniline-Blend Fibers and Mats”, *Macromolecules*, vol. 45, n° 10, p. 4238–4246, maio 2012.
- [95] and G. C. R. J.H. Yu, S. V. Fridrikh, “The role of elasticity in the formation of electrospun fibers”, *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, n° 13, p. 4789–4797, 2006.
- [96] A. Lanatà e E. P. Scilingo, “Smart Textiles: Technology and Wireless System Network Applications”, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, p. 127–158.
- [97] D. Nicolas-Debarnot e F. Poncin-Epaillard, “Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors”, *Analytica Chimica Acta*, vol. 475, n° 1–2. p. 1–15, 03-jan-2003.
- [98] M. G. Buchler e M. A. Ryan, “Temperature and Humidity Dependence of a Polymer-Based Gas Sensor”.
- [99] A. Alix, V. Lemoine, M. Nechtschein, J. P. Travers, e C. Menardo, “Water absorption study in polyaniline”, *Synth. Met.*, vol. 29, n° 1, p. 457–462, mar. 1989.
- [100] V. V. Chabukswar, S. Pethkar, e A. A. Athawale, “Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor”, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 77, n° 3, p. 657–663, jul. 2001.
- [101] E. S. Matveeva, R. Diaz Calleja, e V. P. Parkhutik, “Thermogravimetric and calorimetric studies of water absorbed in polyaniline”, *Synth. Met.*, vol. 72, n° 2, p. 105–110, 1995.
- [102] J. Hong, S. Lee, J. Seo, S. Pyo, J. Kim, e T. Lee, “A Highly Sensitive Hydrogen Sensor with Gas Selectivity Using a PMMA Membrane-Coated Pd Nanoparticle/Single-Layer Graphene Hybrid”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 6, p. 3554–3561, fev. 2015.
- [103] B. Philip, J. K. Abraham, A. Chandrasekhar, e V. K. Varadan, “Carbon nanotube/PMMA

- composite thin films for gas-sensing applications”, *Smart Mater. Struct.*, vol. 12, n° 6, p. 935–939, dez. 2003.
- [104] Y. Li, H. Wang, e M. Yang, “n-Type gas sensing characteristics of chemically modified multi-walled carbon nanotubes and PMMA composite”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 121, n° 2, p. 496–500, fev. 2007.
- [105] M. Tetz e M. R. Jorgensen, “New Hydrophobic IOL Materials and Understanding the Science of Glistenings”, *Current Eye Research*, vol. 40, n° 10. Taylor and Francis Ltd, p. 969–981, 03-out-2015.
- [106] C. Merlini *et al.*, “Polyaniline-coated coconut fibers: Structure, properties and their use as conductive additives in matrix of polyurethane derived from castor oil”, 2014.
- [107] D. H. Reneker e I. Chun, “Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning”, 1996.
- [108] J. Doshi e D. H. Reneker, “Electrospinning process and applications of electrospun fibers”, *J. Electrostat.*, vol. 35, n° 2–3, p. 151–160, ago. 1995.
- [109] H. Fong, I. Chun, e D. H. Reneker, “Beaded nanofibers formed during electrospinning”.
- [110] W. Gilbert, *De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure (On the Magnet and Magnetic Bodies, and on That Great Magnet the Earth)*. 1628.
- [111] A. Jaworek e A. T. Sobczyk, “Electrospraying route to nanotechnology: An overview”, *J. Electrostat.*, vol. 66, n° 3–4, p. 197–219, mar. 2008.
- [112] J. . Cooley, “Improved methods of and apparatus for electrically separating the relatively volatile liquid component from the component of relatively fixed substances of composite fluids”, 1900.
- [113] J. F. Cooley, “Apparatus for electrically dispersing fluids.”, 1902.
- [114] W. J. Morton, “Method of dispersing fluids.”, 1902.
- [115] A. Formhals, “Process and apparatus for preparing artificial threads”, 1934.
- [116] A. Formhals, “Method and apparatus for spinning”, 1944.
- [117] G. Taylor, “Disintegration of Water Drops in an Electric Field”, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 280, n° 1382, p. 383–397, jul. 1964.
- [118] G. Taylor, “The Force Exerted by an Electric Field on a Long Cylindrical Conductor”, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 291, n° 1425, p. 145–158, abr. 1966.
- [119] G. Taylor e M. D. Van Dyke, “Electrically driven jets With an appendix by”, 1969.
- [120] D. Li e Y. Xia, “Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?”, *Adv. Mater.*, vol. 16, n° 14, p. 1151–1170, jul. 2004.

- [121] D. Haas, S. Heinrich, e P. Greil, “Solvent control of cellulose acetate nanofibre felt structure produced by electrospinning”, *J. Mater. Sci.*, vol. 45, n° 5, p. 1299–1306, mar. 2010.
- [122] S. V. Fridrikh, J. H. Yu, M. P. Brenner, e G. C. Rutledge, “Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, n° 14, p. 144502, abr. 2003.
- [123] C. Merlini, G. M. O. Barra, T. Medeiros Araujo, e A. Pegoretti, “Electrically pressure sensitive poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole electrospun mats”, *RSC Adv.*, vol. 4, n° 30, p. 15749–15758, mar. 2014.
- [124] I. S. Chronakis, “Micro-/Nano-Fibers by Electrospinning Technology”, in *Micro-Manufacturing Engineering and Technology*, Elsevier, 2010, p. 264–286.
- [125] W.-E. Teo, R. Inai, e S. Ramakrishna, “Technological advances in electrospinning of nanofibers.”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 12, n° 1, p. 013002, fev. 2011.
- [126] D. H. Reneker e I. Chun, “Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning”, *Nanotechnology*, vol. 7, n° 3, p. 216–223, set. 1996.
- [127] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, e G. C. Rutledge, “Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, n° 8, p. 1149–1151, fev. 2001.
- [128] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, e G. C. Rutledge, “Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities”.
- [129] C. Burger, B. S. Hsiao, e B. Chu, “NANOFIBROUS MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 36, n° 1, p. 333–368, ago. 2006.
- [130] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, e S. Ramakrishna, “A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites”.
- [131] G. Collins, J. Federici, Y. Imura, e L. H. Catalani, “Charge generation, charge transport, and residual charge in the electrospinning of polymers: A review of issues and complications”, *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 4, p. 044701, fev. 2012.
- [132] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, e Z. Ma, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. WORLD SCIENTIFIC, 2005.
- [133] T. Alfrey, “The influence of solvent composition on the specific viscosities of polymer solutions”, *J. Colloid Sci.*, vol. 2, n° 1, p. 99–114, fev. 1947.
- [134] A. Frenot e I. S. Chronakis, *Current opinion in colloid and interface science.*, vol. 8, n° 1. Elsevier Science, 2003.
- [135] S. L. Shenoy, W. D. Bates, H. L. Frisch, e G. E. Wnek, “Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit”, *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, n° 10, p. 3372–3384,

abr. 2005.

- [136] J. Kameoka *et al.*, “A scanning tip electrospinning source for deposition of oriented nanofibres”, *Nanotechnology*, vol. 14, n° 10, p. 1124–1129, out. 2003.
- [137] X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao, e B. Chu, “Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes”, *Polymer (Guildf)*., vol. 43, n° 16, p. 4403–4412, jul. 2002.
- [138] N. Bhardwaj e S. C. Kundu, “Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique”, *Biotechnol. Adv.*, vol. 28, n° 3, p. 325–347, maio 2010.
- [139] W. K. Son, J. H. Youk, T. S. Lee, e W. H. Park, “Electrospinning of ultrafine cellulose acetate fibers: Studies of a new solvent system and deacetylation of ultrafine cellulose acetate fibers”, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, n° 1, p. 5–11, jan. 2004.
- [140] W. He, Z. Ma, T. Yong, W. E. Teo, e S. Ramakrishna, “Fabrication of collagen-coated biodegradable polymer nanofiber mesh and its potential for endothelial cells growth”, *Biomaterials*, vol. 26, n° 36, p. 7606–7615, dez. 2005.
- [141] P. Miguel e D. Portela, “Universidade do Minho”, 2010.
- [142] J. S. Choi *et al.*, “Effect of organosoluble salts on the nanofibrous structure of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)”, *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 34, n° 4, p. 249–256, ago. 2004.
- [143] X. GENG, O. KWON, e J. JANG, “Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution”, *Biomaterials*, vol. 26, n° 27, p. 5427–5432, set. 2005.
- [144] B. J. Papenburg *et al.*, “Designing porosity and topography of poly(1,3-trimethylene carbonate) scaffolds”, *Acta Biomater.*, vol. 5, n° 9, p. 3281–3294, nov. 2009.
- [145] C. J. Buchko, L. C. Chen, Y. Shen, e D. C. Martin, “Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films”, *Polymer (Guildf)*., vol. 40, n° 26, p. 7397–7407, dez. 1999.
- [146] J. M. Deitzel, J. D. Kleinmeyer, J. K. Hirvonen, e N. C. Beck Tan, “Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers”, *Polymer (Guildf)*., vol. 42, n° 19, p. 8163–8170, set. 2001.
- [147] S. Zhao, X. Wu, L. Wang, e Y. Huang, “Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, n° 1, p. 242–246, jan. 2004.
- [148] X. Yuan, Y. Zhang, C. Dong, e J. Sheng, “Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning”, *Polym. Int.*, vol. 53, n° 11, p. 1704–1710, nov. 2004.
- [149] S. Pandey, “Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review”, *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 1, n° 4, p. 431–453, dez. 2016.

- [150] B. Ding, J. Kim, Y. Miyazaki, e S. Shiratori, “Electrospun nanofibrous membranes coated quartz crystal microbalance as gas sensor for NH₃ detection”, *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 101, n° 3, p. 373–380, jul. 2004.
- [151] H.-D. Zhang *et al.*, “High-sensitivity gas sensors based on arranged polyaniline/PMMA composite fibers”, *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 219, n° [1] H.-D. Zhang *et al.*, “High-sensitivity gas sensors based on arranged polyaniline/PMMA composite fibers,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 219, p. 123–127, Nov. 2014., p. 123–127, nov. 2014.
- [152] S. Ji, Y. Li, e M. Yang, “Gas sensing properties of a composite composed of electrospun poly(methyl methacrylate) nanofibers and in situ polymerized polyaniline”, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 133, n° 2, p. 644–649, ago. 2008.
- [153] S. Virji, J. Huang, R. B. Kaner, e B. H. Weiller, “Polyaniline Nanofiber Gas Sensors: Examination of Response Mechanisms”, *Nano Lett.*, vol. 4, n° 3, p. 491–496, mar. 2004.
- [154] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, N. L. D. Somasiri, e A. J. Epstein, “Polyaniline: Synthesis and Characterization of the Emeraldine Oxidation State by Elemental Analysis”, in *Conducting Polymers*, Springer Netherlands, 1987, p. 105–120.
- [155] E. CHONG *et al.*, “Evaluation of electrospun PCL/gelatin nanofibrous scaffold for wound healing and layered dermal reconstitution☆”, *Acta Biomater.*, vol. 3, n° 3, p. 321–330, maio 2007.
- [156] S. Devikala, P. Kamaraj, e M. Arthanareeswari, “Sensing of acetone vapours using PMMA/ Al₂O₃ composite”, in *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 14, p. 271–278.
- [157] L. Liverani e A. Boccaccini, “Versatile Production of Poly(Epsilon-Caprolactone) Fibers by Electrospinning Using Benign Solvents”, *Nanomaterials*, vol. 6, n° 4, p. 75, abr. 2016.
- [158] C. Merlini, “Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poli (fluoreto de vinilideno) com polipirrol para aplicação em sensores de compressão”, 2014.
- [159] C. Merlini, A. Pegoretti, T. M. Araujo, S. D. A. S. Ramoa, W. H. Schreiner, e G. M. De Oliveira Barra, “Electrospinning of doped and undoped-polyaniline/poly(vinylidene fluoride) blends”, *Synth. Met.*, vol. 213, p. 34–41, mar. 2016.
- [160] M. Babazadeh, “Aqueous dispersions of DBSA-doped polyaniline: One-pot preparation, characterization, and properties study”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, n° 6, p. 3980–3984, set. 2009.
- [161] A. K. Tomar, S. Mahendia, R. P. Chahal, e S. Kumar, “Thermal properties of PMMA doped with polyaniline”, in *AIP Conference Proceedings*, 2011, vol. 1393, p. 145–146.
- [162] J. Laska, “Conformations of polyaniline in polymer blends”, *J. Mol. Struct.*, vol. 701, n° 1–3, p. 13–18, set. 2004.

- [163] V. Sankar, T. Suresh Kumar, e K. P. Rao, “2 4 PREPARATION, CHARACTERISATION AND FABRICATION OF INTRAOCULAR LENS FROM PHOTO INITIATED POLYMERISED POLY (METHYL METHACRYLATE)”.
- [164] D. W. O. de Medeiros *et al.*, “Preparation and characterization of PANi-PMMA dispersions”, *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 26, nº 3, p. 267–273, 2005.
- [165] E. Pereira Felix e A. Alves Cardoso, “AMÔNIA (NH₃) ATMOSFÉRICA: FONTES, TRANSFORMAÇÃO, SORVEDOUROS E MÉTODOS DE ANÁLISE”, 2004.
- [166] A. A. Athawale e M. V. Kulkarni, “Polyaniline and its substituted derivatives as sensor for aliphatic alcohols”, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 67, nº 1, p. 173–177, ago. 2000.
- [167] J. C. Bittencourt, “Fabricação e Caracterização de nanofibras condutoras de Poli(álcool vinílico) com Polianilina (PVA/PANI) para a utilização em sensores de gás amônia”, 2017.