



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



Leandra Carla Aparecida Cordeiro

Desenvolvimento de sensores orgânicos a partir do método de
deposição *in-situ*

Ouro Preto

2011

Leandra Carla Aparecida Cordeiro

Desenvolvimento de sensores orgânicos a partir do método de
deposição *in-situ*

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
curso de Física da Universidade Federal de Ouro
Preto como requisito parcial para obtenção do
título de Bacharel em Física Aplicada: Ciência
dos Materiais.

Orientador: Dr. Silmar Antônio Travain

Ouro Preto

2011

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

C794d Cordeiro, Leandra Carla Aparecida.

Desenvolvimento de sensores orgânicos a partir do método de deposição in-situ. [manuscrito] / Leandra Carla Aparecida Cordeiro. - 2011.

51 f.

Orientador: Prof. Dr. Silmar Antônio Travain.

Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Graduação em Física .

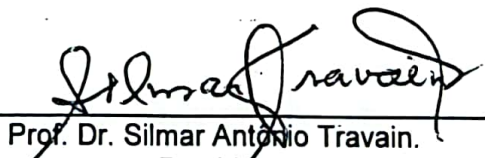
1. Sensores - Compostos orgânicos. 2. Polímeros condutores. 3. Polímeros. I. Travain, Silmar Antônio. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

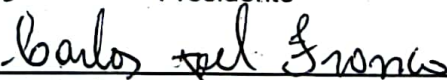
CDU 681.586

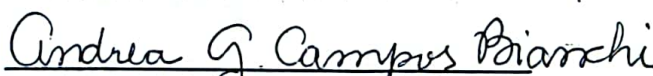
Bibliotecário(a) Responsável: Renata Mara de Almeida - CRB-6: 2507

Ata da sessão pública para julgamento da Monografia de Leandra Carla Aparecida Cordeiro, aluna do Curso de Física Aplicada: Ciência dos Materiais, do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas da Universidade Federal de Ouro Preto.

Aos vinte e cinco dias do mês de agosto de dois mil e onze, às 08h: 30min, na sala de Seminários da Física do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, reuniu-se a Comissão Julgadora, composta pelos Professores Silmar Antônio Travain, Carlos Joel Franco e Andrea Gomes Campos Bianchi, para defesa da Monografia da aluna Leandra Carla Aparecida Cordeiro, do Curso de Física Aplicada: Ciência dos Materiais, intitulada **“Estudo morfológico de filmes de polianilina para o desenvolvimento de eletrodos orgânicos a partir do método de deposição *in-situ*”**. A sessão pública foi aberta pelo Professor Silmar Antônio Travain, Presidente da Comissão Julgadora e orientador, que após formalidades de praxe passou a palavra à aluna para uma breve apresentação de seu trabalho para a Comissão Julgadora e para o público presente. A seguir, passou-se à arguição. Terminada a arguição, a Comissão reuniu-se em sessão secreta para elaborar o relatório individual de apreciação da Monografia e para atribuir à aluna a nota de julgamento. De acordo com a banca a aluna foi aprovada, tendo obtido a média 8,5. Encerrada a sessão secreta, o Prof. Silmar Antônio Travain, Presidente da Comissão Julgadora, proclamou o resultado do trabalho. Nada havendo mais a tratar, foi encerrada a sessão da qual lavrou-se a presente ata que vai assinada pela Comissão Julgadora. Ouro Preto, 25 de agosto de 2011.


Prof. Dr. Silmar Antônio Travain.
Presidente


Prof. Dr. Carlos Joel Franco


Prof.^a Dr.^a Andrea Gomes C. Bianchi

Aos meus pais, por me apoiarem em todos os meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me dar força e sabedoria para desenvolver este trabalho;

A minha família e meu namorado Leandro Fagundes Amaral por sempre me amparar nos momentos difíceis e união nos momentos felizes;

Ao Prof. Dr. Silmar Antonio Travain pela orientação e apoio;

Ao Prof. Dr Carlos Joel Franco pela colaboração na obtenção dos dados e pela grande atenção oferecida;

Ao Prof. Dr. Rodrigo Bianchi pela atenção e ajuda em relação ao trabalho feito;

A Prof^a. Dr^a Andrea Campos Bianchi pela atenção e colaboração no desempenho do trabalho;

Ao Ms. Sergio Luis da Silva Pithan pela obtenção dos resultados;

A UFMG;

Ao Lappem, laboratório em que foram realizadas as atividades;

Ao Maximiano, pela colaboração na obtenção dos dados;

Aos colegas da UFOP Josiane, Michelle, João Lucas e Gabriela pela amizade e apoio;

A todos os Professores que de forma indireta ajudaram no desenvolvimento deste trabalho oferecendo conhecimentos adquiridos durante a graduação.

*Educação não transforma o mundo.
Educação muda pessoas.
Pessoas transformam o mundo.
(Paulo Freire)*

RESUMO

Os polímeros têm um enorme potencial para aplicação tecnológica e comercial. Atualmente, ocorre uma revolução nas pesquisas de novos materiais, principalmente na interface da química de materiais orgânicos e inorgânicos. Entre os polímeros condutores em evidência a polianilina (PAni) se destaca por apresentar propriedades particulares, tais como facilidade de síntese, baixo custo, estabilidade quando submetida a sucessivos processos de oxidação e redução, condutividade adequada para ser utilizada como suporte para metais e possibilidade de variar sua morfologia pelo controle das condições de síntese. Atualmente, a fabricação de sensores poliméricos tem tido grande importância nas pesquisas tecnológicas, pois além destes sensores serem recicláveis, eles podem substituir sensores feitos à base de materiais inorgânicos como o alumínio e ouro. Nesse sentido, neste trabalho foram depositadas camadas de filmes de polianilina (PAni) sobre substratos rígidos utilizando o método de deposição química *in-situ*. Além disso, foram preparadas “máscaras” que serviram como moldes para trilhar as camadas de PAni depositadas nos substratos, sendo que os processos de limpeza e secagem dos substratos, assim como o controle da temperatura do meio reacional, interferem na qualidade das camadas adsorvidas na superfície dos filmes. Observou-se que durante a síntese convencional pequenos núcleos (grãos) cresceram na solução aquosa de HCl, aderindo nos substratos com a “máscara” que se encontram imersos na solução. Desta forma, visando obter filmes com controle da espessura das camadas, o crescimento destas camadas foi analisado em função do tempo de adsorção. Para isso, foram utilizadas as técnicas de Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Óptica, que possibilitaram analisar a topografia da superfície, e com o auxílio da técnica de Ultravioleta Visível (UV-Vis) foi possível analisar a espessura dos filmes obtidos.

Palavras-chave: sensores orgânicos, polianilina, polímeros.

ABSTRACT

Development of organic sensors using the in-situ deposition method

Polymers hold enormous potential for technological and commercial applications. A revolution in new materials research is currently underway, particularly at the interface of organic and inorganic materials chemistry. Among the prominent conductive polymers, polyaniline (PAni) stands out due to specific properties such as ease of synthesis, low cost, stability during successive oxidation-reduction cycles, conductivity suitable for use as a metal support, and the ability to vary morphology by controlling synthesis conditions. The fabrication of polymeric sensors has recently become a major focus of technological research; not only are these sensors recyclable, but they can also replace sensors based on inorganic materials like aluminum and gold. In this context, this study involved depositing polyaniline (PAni) film layers onto rigid substrates using an “*in situ*” chemical deposition method. Additionally, masks were prepared to serve as templates for patterning the PAni layers deposited on the substrates; factors such as substrate cleaning and drying processes, as well as control of the reaction medium temperature, influenced the quality of the layers adsorbed onto the film surfaces. It was observed that during conventional synthesis, small nuclei (grains) grew within the aqueous HCl solution and adhered to the masked substrates immersed in the solution. Thus, aiming to obtain films with controlled layer thickness, layer growth was analyzed as a function of adsorption time. Atomic Force Microscopy (AFM) and optical microscopy were used to analyze surface topography, while Ultraviolet-Visible (UV-Vis) spectroscopy enabled the analysis of the resulting film thickness.

Keywords: organic sensors, polyaniline, polymers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa com a localização da área de estudo	12
Figura 2 – Detalhe de uma parte da área degradada com acúmulo de material fino e estabelecimento espontâneo da vegetação nativa da região. (B) Detalhe de uma porção da área degradada com substrato íntegro e conseqüentemente sem vegetação	25
Figura 3 – Vista geral da área experimental (A). Detalhe de uma parcela antes do preenchimento com o substrato (B), preenchida com <i>Topsoil</i> e com uma muda de candeia (C), e com laterita fina (D) observa-se uma muda de <i>E. erythropappus</i> no centro das parcelas.....	33
Figura 4 – Esquema do programa de aquecimento utilizado no Micro-ondas Milestone/Ethos one para auxílio na digestão das amostras vegetais.....	45
Figura 5 – (A) Detalhe de uma parcela contendo um sensor de resistência elétrica para determinação do potencial mátrico do substrato. (B) Datalogger utilizador para converter as leituras de resistência elétrica em valores de potencial mátrico e para armazenar os dados.....	52

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1 – Porcentagem de massa seca dos diferentes órgãos dos indivíduos de *E. erythropappus* após um ano de crescimento nos substratos avaliados. TS = *Topsoil*, LF= laterita fina e LG = Laterita grossa. Letras diferentes ao lado dos valores de cada um dos órgãos nos diferentes tratamentos representam diferenças significativas entre os valores..... 25
- Gráfico 2 – Taxa de crescimento relativo em altura de *E. erythropappus* nos substratos avaliados. TS = *Topsoil*, LF = laterita fina, LG = laterita grossa.....35
- Gráfico 3 – Pluviosidade trimestral na área de estudo no período de dezembro de 2011 a novembro de 201256
- Gráfico 4 – Distribuição das diferentes amostras de laterita fina com base na concentração dos elementos químicos determinados pela etapa oxidável da extração sequencial72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Média das concentrações (mg/kg) de macronutrientes, micronutrientes e elementos não essenciais determinados na etapa redutível da extração sequencial nos substratos <i>Topsoil</i> , laterita fina e laterita grossa antes do início dos experimentos em campo. Média $\pm$ desvio padrão.....	25
Tabela 2 – Concentração média (mg kg) dos elementos químicos nas raízes das plantas de <i>E. erythropappus</i> que se desenvolveram por um ano nos substratos: <i>Topsoil</i> , laterita fina e laterita grossa. Média $\pm$ desvio padrão.....	34
Tabela 3 – Média do coeficiente de translocação das plantas de <i>E. erythropappus</i> nos diferentes substratos avaliados: <i>Topsoil</i> , laterita fina e laterita grossa	54
Tabela 2 – Concentração média (mg kg) dos elementos químicos nas folhas das plantas de <i>E. erythropappus</i> que se desenvolveram por um ano nos substratos: <i>Topsoil</i> , laterita fina e laterita grossa. Média $\pm$ desvio padrão	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVS	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APPCC	Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle
BP	Boas Práticas
BPF	Boas Práticas de Fabricação
DTA	Doenças Transmitidas por Alimentos
FAO	Food and Agriculture Organization
HACCP	Hazard Analysis and Critical Control Points
ISO	International Organization for Standardization
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
PC	Ponto de Controle
PCC	Ponto Crítico de Controle
POP	Procedimento Operacional Padronizado
PPHO	Procedimento Padrão de Higiene Operacional
PPR	Programas de Pré-Requisitos
PRRO	Programas de Pré-Requisitos Operacionais
RDA	Recommended Dietary Allowance
SGQ	Sistema de Gestão da Qualidade
SIF	Serviço de Inspeção Federal
UAN	Unidade de Alimentação e Nutrição

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Apresentação	15
1.2 Conceitos Iniciais	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	19
3. MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1 Área de Estudo	21
3.1.1 Vias de acesso e relação das coordenadas geográficas dos vértices da área de estudo	22
3.1.2 Pontos de amostragem	22
4. RESULTADOS.....	30
4.1 Número de indivíduos	31
5. DISCUSSÃO.....	42
6. REFERÊNCIAS.....	51
7. ANEXOS.....	60
8. APÊNDICES.....	64

1. INTRODUÇÃO

Nossos descendentes, no futuro, talvez se refiram a nossa época como sendo a era dos plásticos. Embora o primeiro polímero sintético só tenha sido obtido em 1907, hoje os plásticos já estão onipresentes em nosso cotidiano, onde muitos utensílios domésticos, automóveis, embalagens e até mesmo roupas, são feitas com polímeros¹. Os polímeros, por sua vez, são macromoléculas constituídas por *meros* (monômeros) que são unidades menores que se repetem ao longo da cadeia polimérica². Alguns exemplos de polímeros são utilizados pelo homem desde os tempos mais remotos como o amido, a celulose e a seda, cujo processo de polimerização se trata de um fenômeno natural. Atualmente tem-se usado com grande escala os polímeros sintéticos tanto na indústria quanto no nosso dia-a-dia.

Tabela 1.1 Alguns polímeros de grande importância e suas aplicações³.

POLÍMERO	MONÔMERO(S)	APLICAÇÃO
Polietileno	etileno	balões, sacos de lixo, sacos de embalagens
Polipropileno	propileno	cadeiras, poltronas, pára-choques de automóveis
PVC	cloro de vinila	tubos para encanamentos hidráulicos
Isopor	estireno	isolante térmico
Orlon	acrilnitrilo	lã sintética, agasalhos, cobertores, tapetes.
Plexiglas "Vidro plástico" Acrílicos	metilacrilato de metila	plástico transparente muito resistente usado em portas e janelas, lentes de óculos.
Teflon	tetrafluoretileno	revestimento interno de panelas
Borracha fria	isobuteno	
Borracha natural	isopreno	pneus, câmaras de ar, objetos de borracha em geral
Neopreno ou duopreno	cloropreno	
Buna	1,3-butadieno	

Os polímeros sintéticos estão muito presentes em nosso cotidiano devido a fatores tais como baixo custo, facilidade de processamento e por possuírem propriedades que podem ser modificadas para atender a algum tipo aplicação. Estas características, dentre outras, contribuem para que os polímeros sejam usados em diferentes stores como engenharia, indústrias e outros, substituindo peças metálicas e de madeira⁴.

Os polímeros são geralmente materiais isolantes por serem formados por ligações covalentes, sendo que estas possuem elétrons na camada de valência fortemente ligados, o que

não possibilita a presença de elétrons livres⁵. Mas com a descoberta dos polímeros condutores na década de 70 por Hideki Shirakawa, MacDiarmid e Heeger, também presenciamos a utilização dos polímeros em aplicações que necessitam de materiais que possuam condutividade elétrica, papel até então exercido por materiais metálicos. Além disso, a condutividade elétrica nos polímeros pode ser obtida através de um processo de dopagem.



Figura 1.1 Esquema mostrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores, em função de suas propriedades⁶.

O grande interesse das áreas industriais e acadêmicas nos polímeros condutores se deve ao fato deles possuírem diferentes propriedades físico-químicas, fácil processabilidade do material, baixo custo e menor agressão ao meio ambiente por ser um material reciclável. Uma das aplicações importantes está na fabricação de sensores orgânicos, os quais são empregados em diversos segmentos industriais como os agrícolas, alimentícios, farmacêuticos e no controle ambiental⁷. Podemos citar alguns exemplos de aplicações de polímeros condutores como: sensores de grandeza mecânica (dispositivos com camada espessa de polímero), células fotovoltaicas, junção *pn*, membrana de troca iônica (utilizado na purificação da água de indústrias e processamento de metais e alimentos) e outros. A energia de gap variável nos materiais poliméricos (a qual está relacionada com o estado de dopagem do material) e o baixo custo os tornam favoráveis como substituintes dos materiais inorgânicos.

Dentre os materiais poliméricos a PANi é um dos polímeros condutores que pode ser empregado na fabricação de dispositivos plásticos tais como Transistores e Diodos Emissores de Luz possuindo algumas vantagens para este tipo de aplicação como fácil obtenção, baixo custo do monômero e estabilidade química⁸.

Nesse sentido, a PANi é o objeto de estudo deste trabalho onde foram obtidos filmes poliméricos através da técnica de deposição *in-situ* (imersão do substrato no meio reacional) que permite obter filmes de forma simples e rápida, o que é de grande interesse para a produção industrial. Nesse estudo, a deposição da PANi foi conduzida sobre substratos de vidro. Além disso, foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia de Ultravioleta Visível (UV-VIS) com o intuito de monitorar o crescimento do filme; Microscopia de Força Atômica (AFM) para analisar a morfologia da camada do polímero depositada nos substratos e Microscopia Óptica para analisar o tamanho de partículas ao longo do crescimento do filme. O estudo da deposição (obtenção de filmes com camadas controladas) e caracterização de filmes poliméricos é de grande importância para que possam ser empregados no desenvolvimento de eletrodos para aplicações em sensores.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é utilizar as características condutoras já conhecidas da polianilina e analisar a morfologia dos filmes de PANi para o desenvolvimento de “*fingers*” orgânicos. Assim, almeja-se criar um dispositivo de caracterização elétrica de baixo custo e de fácil produção, para que no futuro possa servir como substituto para aqueles utilizados hoje, feitos com materiais inorgânicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sensores orgânicos

Características como sensibilidade, seletividade, estabilidade, precisão, resposta rápida, facilidade de uso, custo baixo e robustez são almejadas no desenvolvimento de sensores, onde baixo custo e facilidade de uso são determinantes no desenvolvimento de versões comercializáveis para o público em geral.

Na prática, eletrodos sólidos são os mais adequados para fins comerciais. No entanto, enquanto por um lado as infinitas possibilidades de modificação de eletrodos sólidos permitem visualizar o desenvolvimento dos mais variados sensores para atender à crescente demanda, principalmente nas áreas médica, industrial e ambiental⁹, por outro lado, a regeneração da superfície após o uso é o maior entrave para o desenvolvimento de eletrodos sólidos comerciais. Desta forma, tratamentos físico e químico-eletoquímico, capazes de regenerar eficazmente a superfície, não são apropriados para sensores comerciais, uma vez que dependem fortemente da “mão do operador”. A solução para este problema seria o desenvolvimento de eletrodos descartáveis, que eliminaria a necessidade de regeneração de superfície. Para este fim, o desenvolvimento de membranas descartáveis e eletrodos de pasta de carbono se apresentaram nas últimas décadas como alternativas. No entanto, algumas limitações destas tecnologias, como aquelas relacionadas à lixiviação de componentes da pasta de carbono modificada, com consequente perda de atividade e estabilidade do sensor, e a forma artesanal peculiar dos eletrodos de pasta de carbono e de membrana, desfavorecem o emprego destas tecnologias em eletrodos comerciais¹⁰.

A tecnologia de “*screen-printing*”, mais conhecida como “*silk-screen*”, tem sido empregada com grande sucesso na fabricação de eletrodos nesta última década. No entanto, ao mesmo tempo em que essa técnica possibilita a produção em massa de eletrodos a um custo extremamente baixo, ela também é muito simples e pode ser praticada em qualquer laboratório, sendo, pois, apropriada para produção de eletrodos descartáveis.

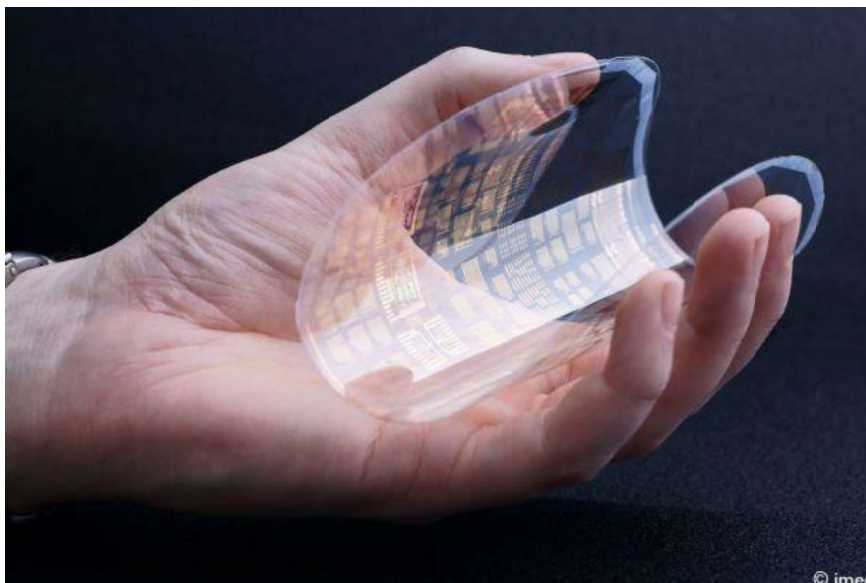


Figura 3.1: Sensores flexíveis e descartáveis¹⁴.

3.2 Polímeros condutores

Por muito tempo as tentativas para obter um polímero condutor foram frustradas. Somente no início da década de 70, uma classe de polímeros foi preparada com significativa capacidade de conduzir eletricidade. A descoberta dos polímeros condutores teve início acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno (um pó preto), um estudante de Shirakawa produziu um lustroso filme prateado, parecido com uma folha de alumínio. Revendo a metodologia, o estudante verificou que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária⁸.

Em 1977, Shirakawa, trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificou que após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme prateado flexível tornou-se uma folha metálica dourada, cuja condutividade elétrica era sensivelmente aumentada. Na década de 80, os pesquisadores Naarmann e Theophilou da BASF AG, em Ludwingshafen, Alemanha, conseguiram incrementar ainda mais a condutividade no poliacetileno. Isso foi possível com o uso de um novo catalisador e orientando o filme por estiramento, onde conseguiram, após dopagem, uma condutividade semelhante ao do cobre metálico a temperatura ambiente (10^6 S m^{-1})¹¹. A descoberta do poliacetileno condutor mostrou que não havia nenhuma razão para que um polímero orgânico não pudesse ser um bom condutor de eletricidade. Desta forma, outros polímeros condutores foram preparados¹².

Os polímeros condutores são geralmente chamados de “metais sintéticos” por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores. O mais adequado é chamá-los de polímeros conjugados porque são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas. Esta conjugação permite que seja criado um fluxo de elétrons⁹. Na tabela 1.2 temos as estruturas de alguns polímeros condutores.

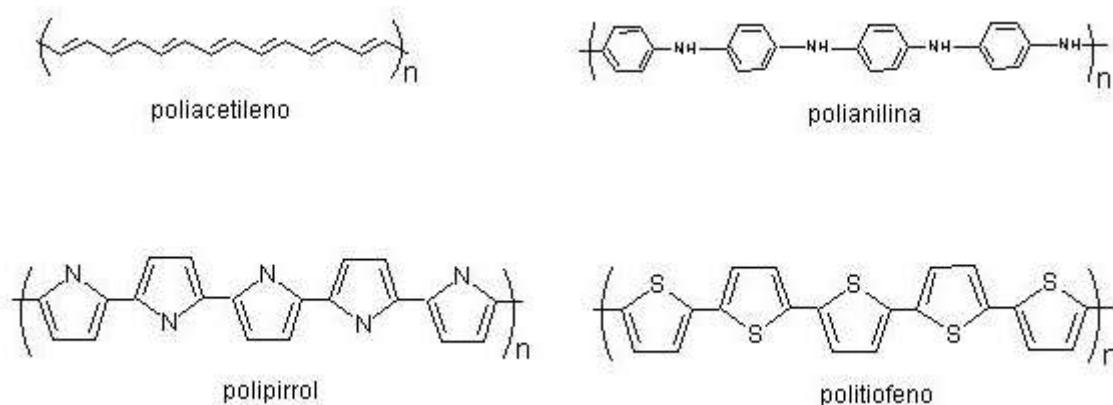


Figura 3.2: Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores¹².

Os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon, neste caso polimérico. A oxidação/redução da cadeia polimérica é efetuada por agentes de transferência de carga (doadores de elétrons), convertendo o polímero, até então, em condutor ou semicondutor. Esses agentes são chamados de “dopantes”, em analogia com a dopagem dos semicondutores, são adicionados em quantidades muito superiores onde a massa do dopante pode chegar a até 50% da massa total do composto¹³. Nos semicondutores inorgânicos, a condutividade só é alcançada pela inserção de elementos (dopantes) que possam doar ou receber elétrons a fim de proporcionar um fluxo de elétrons e assim gerar portadores de corrente elétrica.

A condutividade elétrica dos polímeros foi primeiramente explicada com base no “modelo de bandas”, semelhante aos semicondutores inorgânicos. Num cristal, como em um polímero, a interação da cela unitária com todos os seus vizinhos leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de maior energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de menor energia, a banda de condução (BC). Estes estão separados por uma faixa de energia proibida chamada de band-gap, cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material⁷.

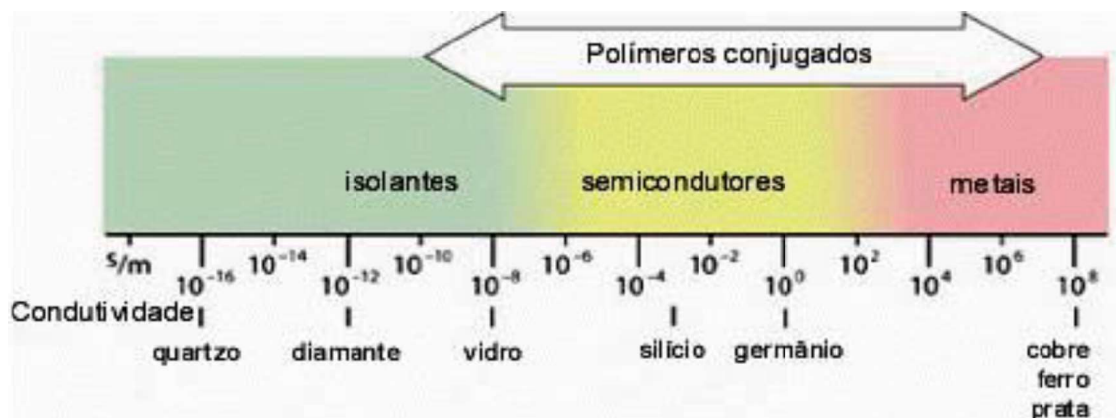


Figura 3.3: Variação da condutividade dos polímeros condutores¹⁴.

3.3 Polianilina

A polianilina (PAni) é o produto obtido da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido e foi primeiramente relatada em 1862, como negro de anilina. A partir desta data, iniciaram-se estudos para caracterizar este produto e seus intermediários¹⁵. Em 1910, Green e Woodhead¹⁶ publicaram um dos primeiros estudos sobre a polimerização da anilina. Estes autores relataram a polimerização oxidativa da PAni utilizando ácidos minerais e diversos oxidantes, como persulfatos, dicromatos e cloratos e determinaram o estado de oxidação da cadeia formada através de titulação redox com cloreto de titânio. Embora conhecida durante muitos anos, as propriedades condutoras da PAni só foram descobertas quando se aplicou o conceito de dopagem estabelecido para semicondutores inorgânicos aos polímeros.

O poliacetileno foi o primeiro polímero a ser dopado, seguido por outras estruturas conjugadas como o polipirrol, o poliofeno e a polianilina¹⁷. A dopagem destes polímeros é feita através de redução ou oxidação da cadeia polimérica (dopagem do tipo n ou p). Já a PAni possui uma dopagem diferenciada, do tipo não-redox, obtida através da protonação da cadeia. Este processo coloca a PAni num lugar de destaque entre os polímeros condutores, aliados a facilidade de síntese, estabilidade química e térmica¹⁸, sendo por isso, o polímero condutor mais explorado. A estrutura da polianilina, representada na figura 1.4, possui unidades reduzidas (1-y) e oxidadas (y), onde y pode variar entre zero e um.

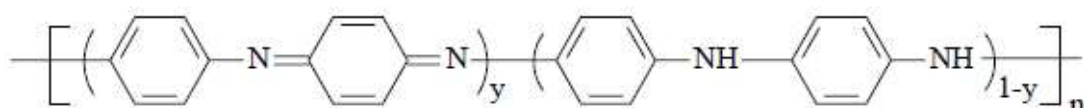


Figura 3.4: Estrutura da polianilina em diversos estados de oxidação¹⁹.

A polianilina pode ocorrer em diferentes estados de oxidação, dos quais a forma esmeraldina, 50% oxidada, é a mais estável. A forma base (isolante) do polímero pode reagir com ácidos (HCl) resultando na forma sal esmeraldina (condutora). A reação de protonação ocorre principalmente nos nitrogênios imínicos da polianilina ($-N=$). Este estado contém duas unidades repetitivas, a amina-fenileno e a iminaquinona. Além da elevada condutividade elétrica, que chega à ordem de 10^2 S cm^{-1} , outra propriedade interessante da polianilina é exibir diferentes colorações quando se variam as condições de pH ou o potencial elétrico²⁰.

Tabela 3.1: Os três estados de oxidação mais importantes da polianilina: esmeraldina, leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina²⁰.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		amarela 310	isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		verde 320, 420, 800	condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		azul 320, 620	isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		púrpura 320, 530	isolante completamente oxidada

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

Cada um desses estados de oxidação pode existir tanto na forma base (não condutora) como na forma de sal (condutora). Essa reversibilidade possibilita a PANi ser um material isolante elétrico ou condutor, condição definida a partir da protonação da base com um ácido de Brönsted²¹.

3.4 Dopagem por protonação

A PANi pode ser facilmente dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica, o que a diferencia dos outros polímeros condutores¹⁸. Logo, os nitrogênios imínicos e amínicos destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, dependendo do pH da solução ao qual o polímero foi exposto, obtendo-

se o polímero na forma de sal (forma dopada). A protonação da base esmeraldina em solução aquosa de HCl produz um aumento da condutividade em 10 ordens de grandeza, levando a formação do sal hidrocloreto de esmeraldina²⁰. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica. O sal esmeraldina é a forma estrutural na qual a PANi alcança os maiores valores de condutividade²². Por meio de reações de oxidação e redução, bem como de tratamentos com ácidos e bases, é possível converter reversivelmente, a PANi em suas diferentes formas, o que confere a este polímero um grande potencial de aplicações tecnológicas²³. Além da alta condutividade elétrica, outra propriedade interessante da PANi é exibir diferentes colorações (que variam entre amarelo, azul e verde) quando se variam as condições de pH ou potencial elétrico, garantindo sua aplicação em dispositivos eletrônicos²⁴.

O processo de dopagem por protonação ocorre da seguinte forma: com a adição de ácido, os íons H^+ em solução interagem com átomos de nitrogênio formando estrutura de um bipólaron (Fig 3.4b). Esta estrutura é estável devido a presença das cargas positivas nos átomos de que estão muito próximas. Através de uma reação interna redox, na qual o número total de elétrons associado ao polímero não é alterado, forma-se a estrutura representada pela Figura 3.4c. Por ressonância na cadeia polimérica, um elétron da dupla ligação entre o átomo de nitrogênio e o anel benzênico pode migrar para o anel. Quando os elétrons das ligações π externas aos anéis benzênicos migram para dentro dos mesmos, ocorre a quebra das duplas ligações externas completando as ligações dos anéis, formando uma estrutura mais estável com dois pólarons separados (Fig 3.4d). Assim ocorre a formação de um radical (que é o elétron próximo a cada átomo de nitrogênio), no qual a dupla ligação externa ao anel benzênico foi rompida. Novamente, por ressonância, ocorre a movimentação do defeito (carga positiva) através da deslocalização dos elétrons livres. Com a formação destes níveis de energia polarônicos, há a mobilidade de portadores de carga na cadeia polimérica, dando origem a uma banda de condução polarônica com cargas positivas residindo nos átomos de nitrogênio. A carga H^+ é compensada (neutralizada) pelo contra-íon (A) do ácido dopante em solução²¹.

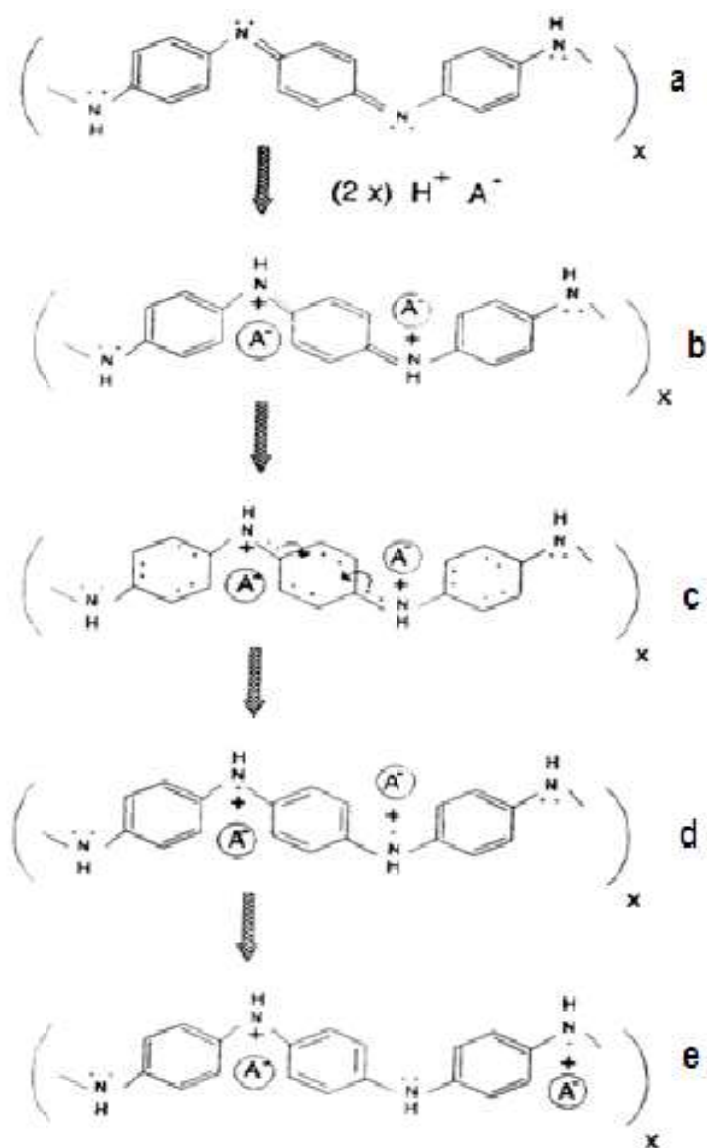


Figura 3.5: Esquema da dopagem por protonação da polianilina²¹.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para síntese da PAni foram utilizados anilina, peroxidissulfato de amônio, ácido clorídrico e água destilada (Milli-Q). Os substratos utilizados foram lâminas de vidro BK7 (de dimensão 35x11x1 mm). Para a confecção dos eletrodos utilizamos o método de “*silk-screen*” com o auxílio de uma prensa aquecedora e para impressão dos fingers utilizamos papel “*transfer*”, que no qual foram impressas as imagens através de uma impressora a laser. Para

retirar a tinta de impressão, no final do processo de confecção dos eletrodos, usamos acetona e um aparelho de ultra-som.

4.2 Procedimento para limpeza dos substratos

Para a limpeza dos substratos foi utilizado o método RCA (Radio Corporation of America), nome da empresa americana que produzia discos de vinil, utilizando este método de limpeza. Na Figura 4.1 encontra-se exposto um fluxograma representativo do método de limpeza utilizado.

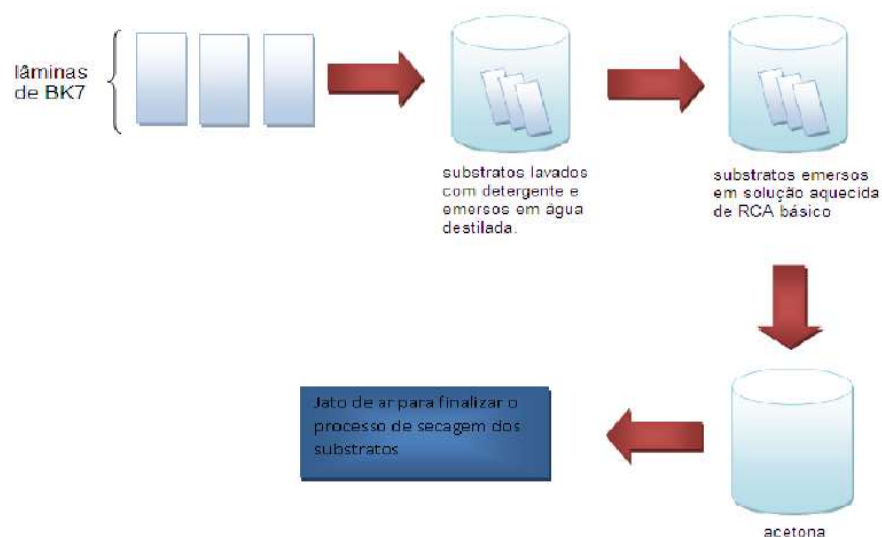


Figura 4.1: Fluxograma representativo do método RCA para a limpeza dos substratos.

Nesta metodologia, os substratos receberam uma pré-lavagem com detergente e água. Posteriormente, foram emersos por 10 minutos na solução aquecida a 80°C de RCA básico, que é composta de 100 ml de água destilada, 20 ml de hidróxido de amônio e 20 ml de peróxido de hidrogênio. Em seguida os substratos foram enxaguados e novamente emersos, mas desta vez em água destilada por mais 10 minutos. Após todo esse processo, mergulharam-se os substratos em acetona e depois aplicou-se um jato de ar sobre os substratos para finalizar o processo de secagem.

4.3 Deposição dos *fingers* nos substratos

Primeiramente foi feito um desenho dos trilhos, que é o material que será posteriormente removido, no computador. O programa usado para obter esta imagem foi o *Opendocument*, sendo que os trilhos obtidos possuem dimensões de 0,83cm de largura, 0,04cm de espaçamento entre os trilhos e 3,35cm de altura. Posteriormente, foi feita a impressão desta imagem no papel

de transferência que se encontra representada na figura 1.5. Depois foram fixadas as impressões sobre os substratos de vidro e com o auxílio de uma prensa aquecedora a imagem do papel foi transferida para os substratos, como ilustrado na figura 1.6. O tempo necessário para transferir o filme de impressão para o vidro foi, aproximadamente, 18 segundos e com a temperatura da prensa ajustada a 100°C.



Figura 4.2: Desenho da imagem impressa nos substratos.

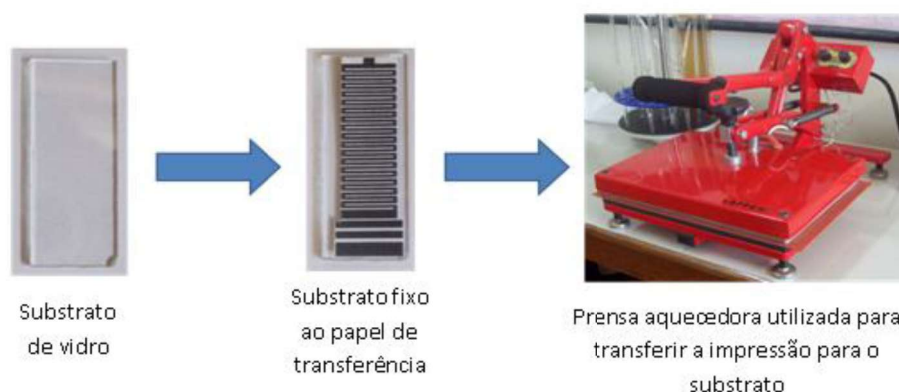


Figura 4.3: Fluxo do processo de fixação da impressão no substrato de vidro

4.4 Síntese da PAni e deposição sobre os substratos

Existem várias técnicas para deposição de filmes poliméricos sobre o substrato como, por exemplo, a técnica *spin-coating*, automontagem, *casting* e *in-situ* (deposição que ocorre com a imersão do substrato no meio reacional), as quais apresentam dificuldades inerentes em cada técnica. Neste trabalho optou-se pelo método de deposição *in-situ* por ser um método rápido, de fácil processamento e sem desperdício de material. A síntese da PAni ocorreu em três etapas: purificação da anilina, preparação das soluções necessárias para a síntese e deposição da PAni nos substratos com os *fingers*. Cada uma dessas etapas serão discutidas detalhadamente neste capítulo.

4.5 Purificação da anilina

Para melhores resultados foi realizado um processo de purificação da anilina que consiste na sua destilação. O processo de destilação foi realizado a vácuo e, para evitar a degradação do monômero, evitou-se sua exposição à luz. Depois de efetuada a destilação, a anilina pura obtida foi incolor e, posteriormente, armazenada ao abrigo da luz.

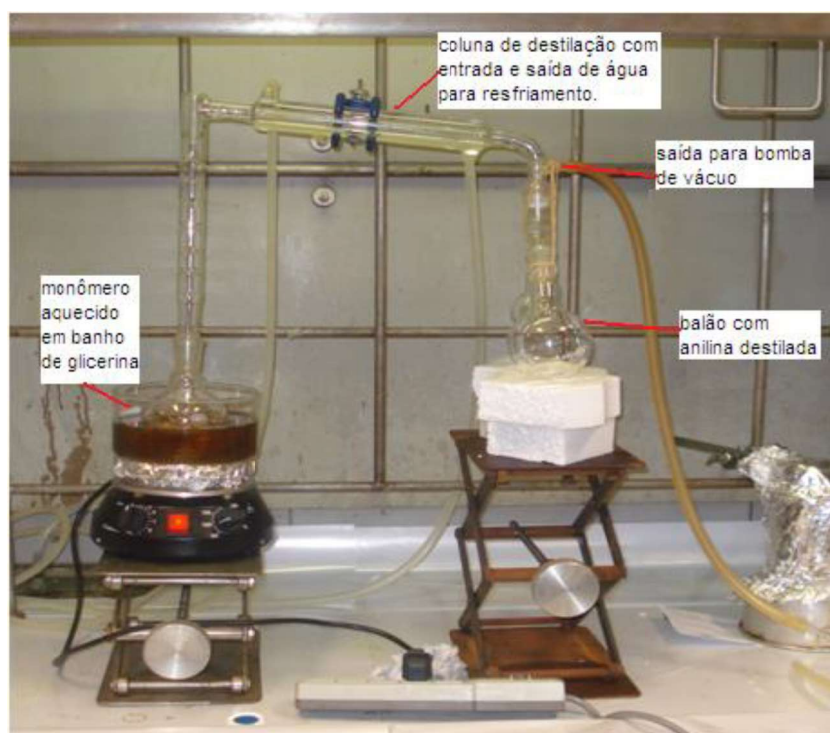


Figura 4.4: Esquema de destilação da anilina.

4.6 Preparação do HCl (1 molar)

Para a preparação do HCl (1 mol L^{-1}) foi utilizado um balão de 500 mL, água destilada na proporção de 458,55 mL e 41,45 mL de HCl concentrado (Figura 4.5). Em seguida, o HCl foi adicionada na água, obrigatoriamente nesta ordem pois, caso contrário, poderia ocorrer uma reação exotérmica.

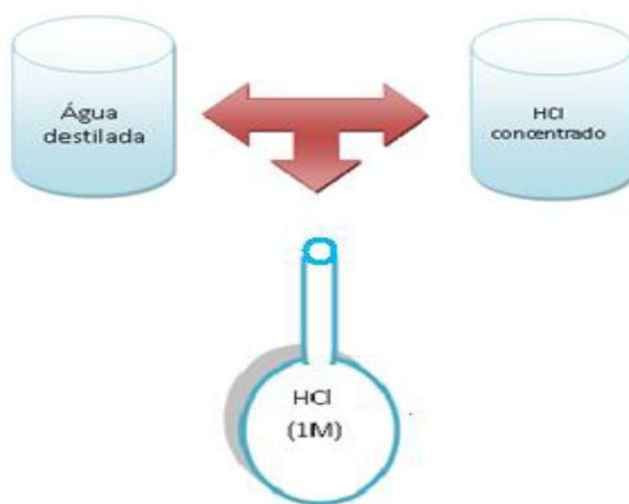


Figura 4.5: Esquema de preparação do HCl (1 molar).

4.7 Preparação das soluções

Esta etapa consiste na preparação das soluções A e B para o processo de polimerização, conforme ilustrado na Figura 4.6. Para a síntese da PANi preparou-se a solução A adicionando 0,5 ml de anilina em 30 ml de HCl (1 molar). A solução B foi preparada adicionando 0,288 g de peroxidissulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ em 20 ml de HCl (1 molar). Todas as soluções são preparadas a 0°C.

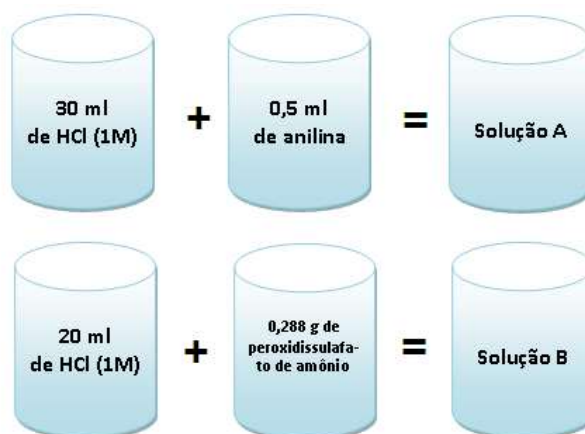


Figura 4.6: Esquema de preparação das soluções A e B.

4.8 Deposição da PANi sobre os substratos com os *fingers*

Esta etapa consiste a deposição da PANi nos substratos que contém os *fingers*, conforme ilustrado na Figura 4.7. A solução B foi lentamente adicionada à solução A e os substratos foram mergulhados no béquer com as soluções, sob agitação constante, mantendo a temperatura

a 0°C. O tempo de deposição foi controlado de acordo para obter filmes mais finos ou mais grossos. Logo após a deposição, os substratos foram retirados e lavados com uma solução de HCl (1 molar) e depois receberam um jato de ar para finalização da secagem.

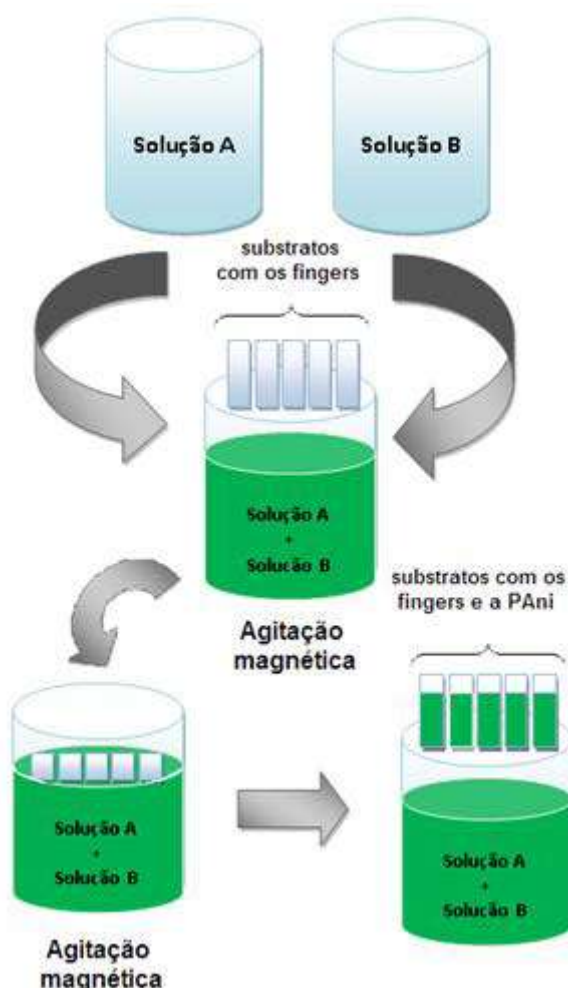


Figura 4.7: Fluxograma do processo de deposição da PANi nos substratos com os *fingers*.

4.8 Limpeza dos substratos para a retirada do filme de impressão

Após a deposição da PANi nos substratos tornou-se necessário a retirada do filme de impressão para obter os caminhos para o percurso de corrente elétrica. Este processo de limpeza foi realizado mergulhando os substratos em um béquer com acetona e levados em um aparelho de ultra-som. Na figura 4.8 encontra-se exposto o resultado final obtido após o processo de limpeza.

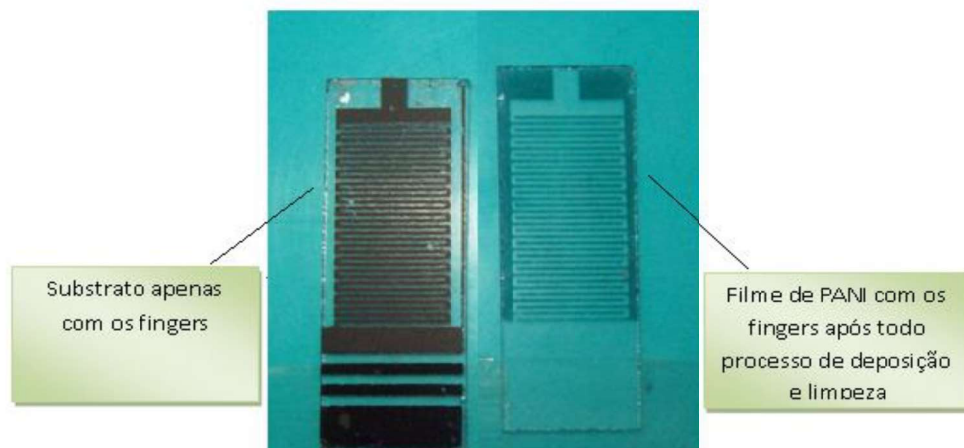


Figura 4.8: Imagem do substrato apenas com os fingers e do substrato com os fingers após todo o processo de deposição e limpeza.

4.9 Medidas para caracterização das amostras

Para a caracterização dos filmes poliméricos produzidos foram utilizadas as técnicas de absorção no UV-Vis, Microscopia Óptica (MO) e Microscopia de Força Atômica (AFM) para análise morfológica da superfície dos filmes.

4.9.1 Medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis

A espectroscopia de absorção no UV-Vis baseia-se na energia de excitação necessária para transição de elétrons entre orbitais moleculares. Quando dois átomos formam uma molécula, seus orbitais moleculares combinam-se dando lugar a novos orbitais moleculares que alojarão os elétrons. A espectroscopia de absorção UV-Vis envolve a absorção de luz UV/Vis por uma molécula promovendo o passo de um elétron desde um orbital molecular fundamental a um orbital excitado²⁵. A absorção da radiação UV/Vis tem por consequências a excitação dos elétrons e transições eletrônicas. As medidas de absorção no UV-Vis são obtidas por meio da incidência de uma luz monocromática na amostra, obtendo uma rede de difração que é identificada com o auxílio de um detector. A Figura 4.10 ilustra um esquema de uma análise de absorção no UV-Vis. Através desta técnica de caracterização é possível identificar compostos presentes nas moléculas presentes na amostra e o resultado é coletado na forma de gráfico em que temos intensidade de absorção *versus* o comprimento de onda da luz.

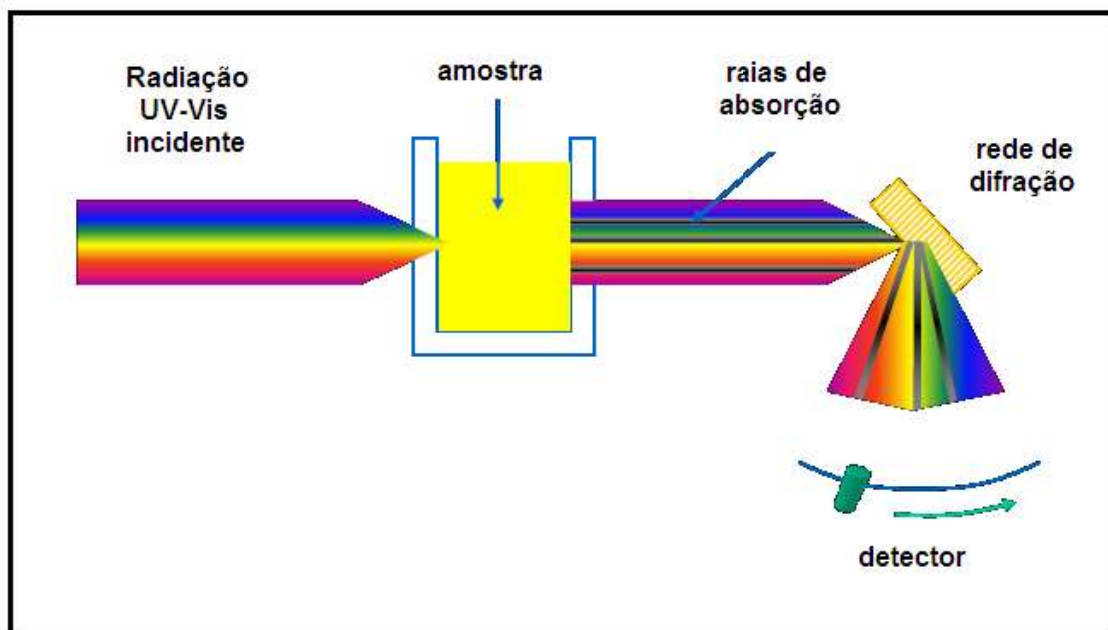


Figura 4.10: Esquema de análise através de absorção no UV-Vis.

As medidas de espectroscopia UV-Vis foram realizadas no Laboratório de Polímeros e das Propriedades Eletrônicas de Materiais (LAPPEM/UFOP). Os espectros de absorção na região UV-VIS dos filmes foram obtidos em temperatura ambiente, utilizando-se o espectrômetro UV-VIS SHIMADZU série 1650 que possui faixa de operação de 190-1100 nm, acoplado a um computador para aquisição de sinais.

4.9.2 Medidas de Microscopia Óptica

O microscópio óptico foi inventado por Antony Van Leeuwenhoek (1632 – 1713), aprimorado por Giovanni Faber em 1925 e por Hooke em 1665²⁴. Os microscópios ópticos modernos são descendentes sofisticados do microscópio composto de Hooke e muito mais poderosos do que os pequenos instrumentos usados pelos cientistas no início do século XVII. Eles são dotados de 2 sistemas de lentes de cristal (oculares e objetivas) que produzem ampliações de imagem que vão em geral de 100 a 1000 vezes²⁷, deste modo revelando detalhes, até então invisíveis para nossa visão.

No microscópio óptico, a luz que chega aos nossos olhos para formar a imagem, atravessa primeiro o objeto em estudo. Essa luz é gerada por uma fonte (lâmpada + espelho parabólico, em geral) é “colimada” por lentes condensadoras e passa através de aberturas variáveis, chamadas diafragmas, por filtros e depois, na microscopia por luz transmitida, atravessa a amostra que nestes casos deve ser preparada como uma lâmina fina o suficiente e

de faces paralelas, para que seja transparente²⁷. Na Figura 4.11, encontra-se ilustrado um desenho representativo de um microscópio óptico.

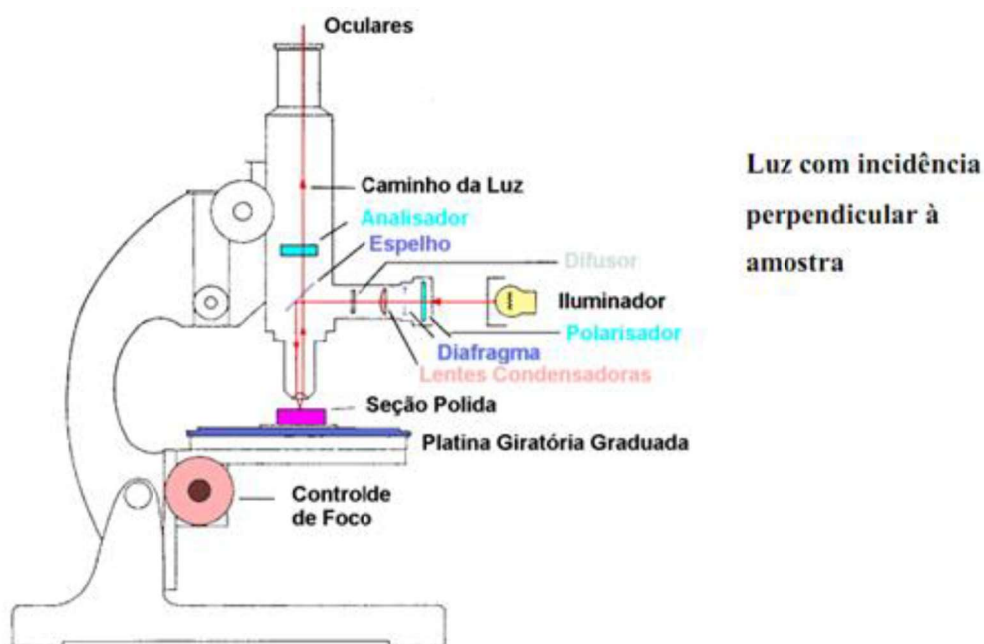


Figura 4.11: Desenho representativo de um microscópio óptico²⁷.

As medidas de microscopia óptica presentes neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Tratamentos Térmicos no Departamento de Física da UFOP. Para esta análise foi utilizado um microscópio Leica DM 4400P, sendo que as amostras analisadas foram preparadas na forma de filmes finos e os aumentos obtidos foram na ordem de 200X e 500X.

4.9.3 Medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de varredura de força (MVF SFM “*scanning force microscopy*”) também conhecida como microscopia de força atômica (MFA AFM “*atomic force microscopy*”), tem sido amplamente utilizada em estudos de polímeros devido a sua capacidade de fornecer informações que não são passíveis de se obter com o uso da microscopia eletrônica de varredura²⁸.

Desta forma, compreender o princípio de funcionamento do microscópio de força atômica é fundamental para entender sua gama de aplicações. Ele consiste de uma haste flexível, onde se encontra o cantiléver, em cuja parte inferior é crescida uma ponta com dimensão de poucos microns. Para percorrer a amostra de forma a se obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezoelétricas, capazes de realizar movimentos nas três direções (xyz), com precisão de angstroms (Å). Durante esta

varredura, é utilizado um sistema de alinhamento, onde um feixe de laser incide sobre o cantilever e refletindo em um sensor, de quatro quadrantes, que fornece informação de posição para o sistema de realimentação e controle. Este corrige a posição do cantilever de forma a manter o contato com a amostra, durante a varredura e permitir a obtenção da imagem²⁸. A figura 4.12 ilustra um esquema de funcionamento da microscopia de força atômica.

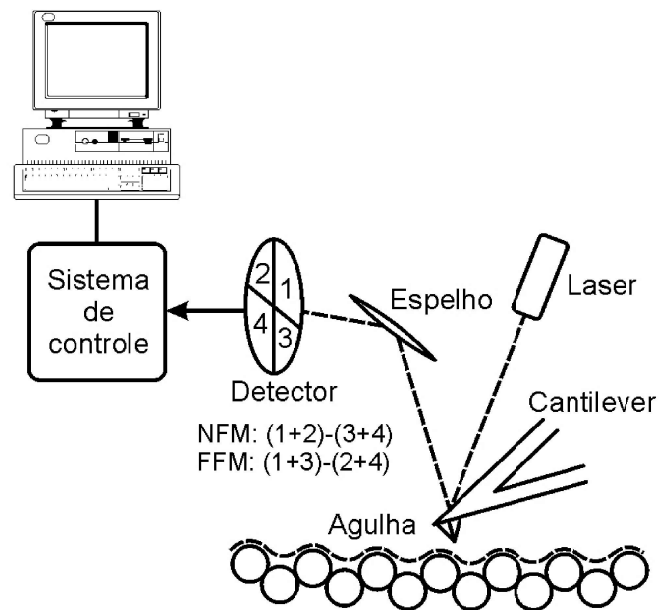


Figura 4.12: Esquema de funcionamento da microscopia de força atômica²⁸.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Medidas de microscopia óptica

As amostras utilizadas para a realização das medidas de microscopia óptica consiste em filmes poliméricos depositados nos substratos sem as máscaras, para que assim seja possível obter uma melhor análise dos filmes. As imagens obtidas de microscopia ópticas são referentes aos filmes mostrados na figura 5.1.

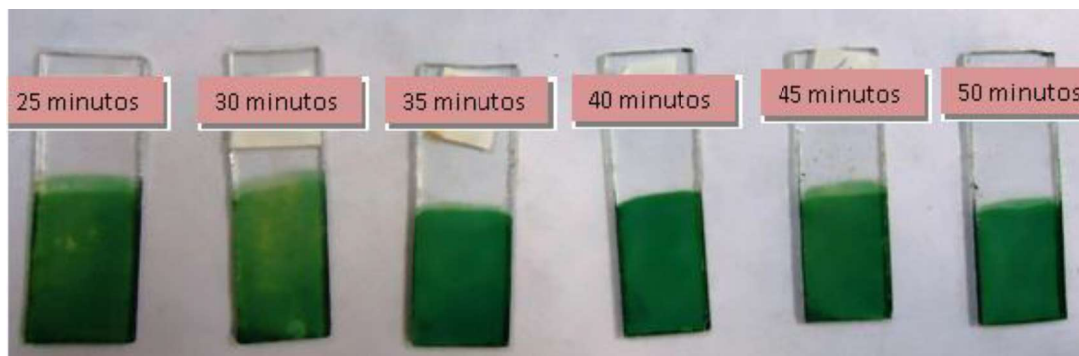


Figura 5.1: Filmes de polianilina.

Foram realizadas medidas com o aumento de 200X e de 500X, como mostra a figura 5.2 (a) e 5.2 (b).

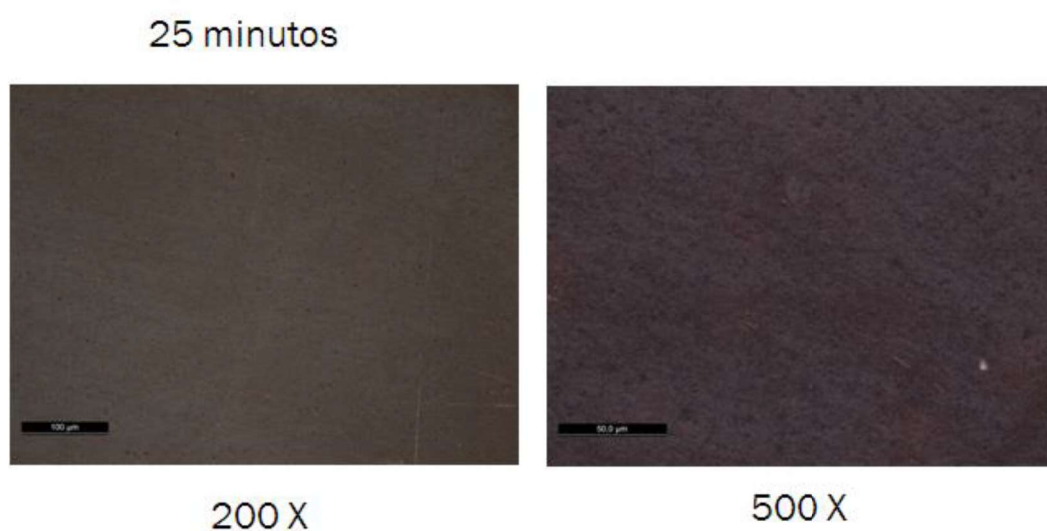


Figura 5.2: Medida de microscopia óptica do filme de PAni com 25 minutos de deposição.

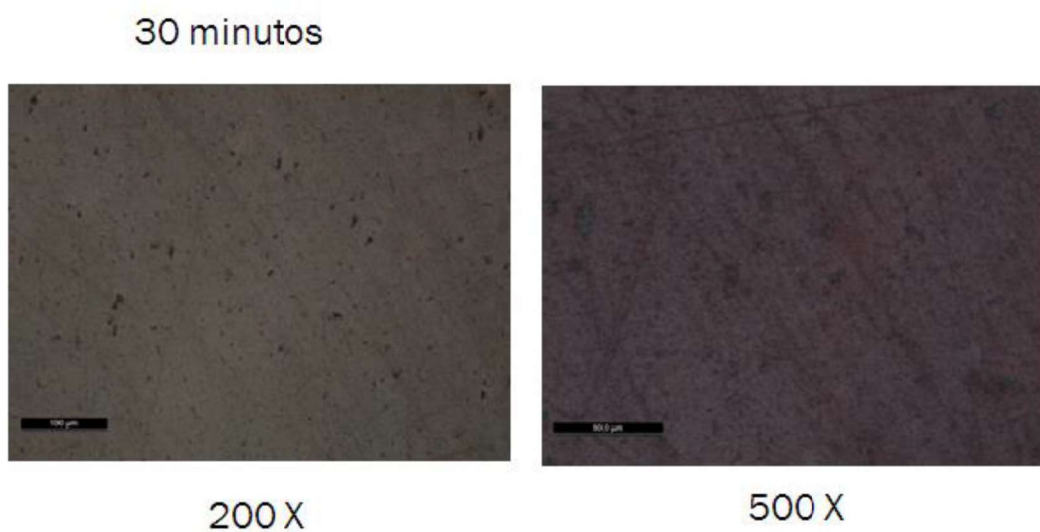
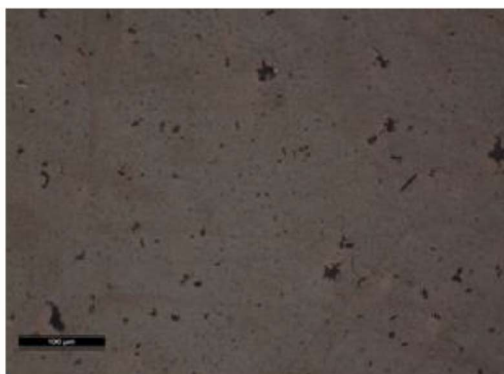


Figura 5.3: Medida de microscopia óptica do filme de PAni com 30 minutos de deposição.

35 minutos



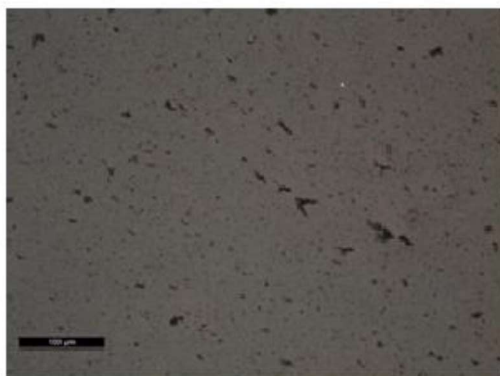
200 X



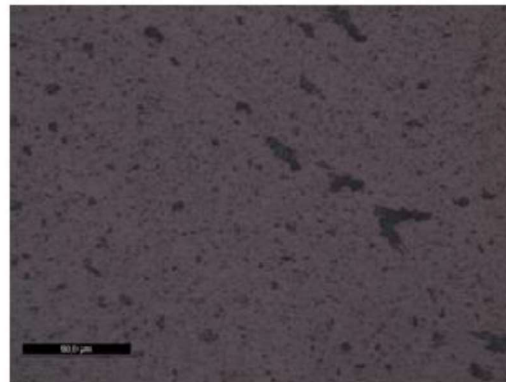
500 X

Figura 5.4: Medida de microscopia óptica do filme de PANi com 35 minutos de deposição.

40 minutos



200 X



500 X

Figura 5.5: Medida de microscopia óptica do filme de PANi com 40 minutos de deposição.

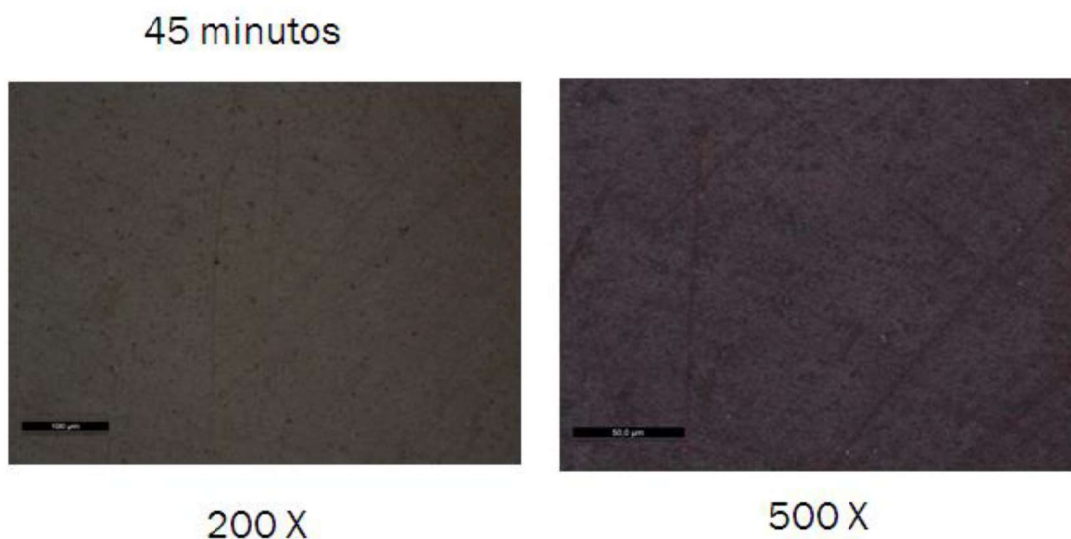


Figura 5.6: Medida de microscopia óptica do filme de PANi com 45 minutos de deposição.

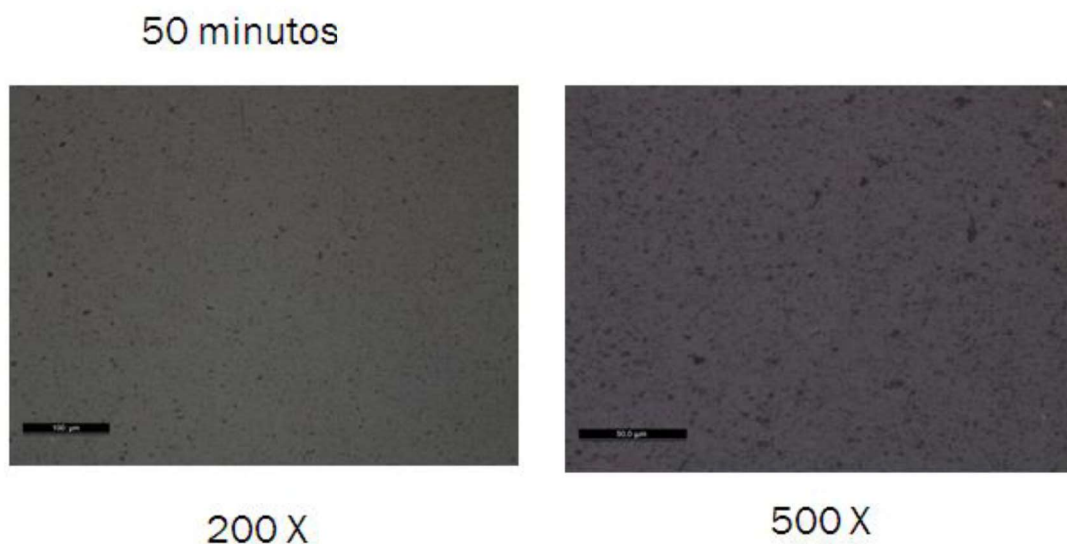


Figura 5.7: Medida de microscopia óptica do filme de PANi com 50 minutos de deposição.

De acordo com as imagens pode-se observar que em 25 minutos de imersão dos substratos no meio reacional começa a ocorrer o surgimento de pequenos grãos e que, a medida que o tempo aumenta, ocorre o surgimento de pequenas ilhas, que são aglomerados destes grãos. Estas medidas de microscopia óptica foram realizadas com o objetivo de colaborar com as demais análises realizadas para o estudo da superfície dos filmes. Desta forma, por meio das outras análises realizadas almeja-se obter um conjunto de resultados mais detalhados da microestrutura dos filmes onde, com o auxílio de modelos para crescimento de superfície, espera-se compreender a forma como esses filmes crescem, como será discutido nos próximos tópicos.

5.2 Medidas de absorção óptica no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

As amostras utilizadas para a realização das medidas de UV-Vis estão ilustradas na Figura 5.8.

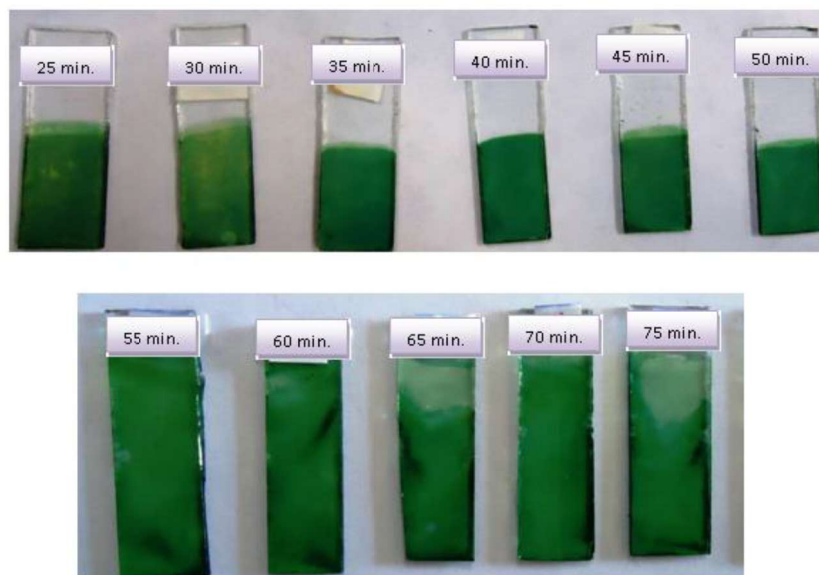


Figura 5.8: Amostras utilizadas para realizar as medidas de absorção no UV-Vis.

Através das medidas de absorção no UV-Vis podemos analisar a absorbância dos filmes de PANi em relação ao tempo de imersão dos substratos no meio reacional. A figura 5.9 mostra-se o espectro da absorbância dos filmes em função do comprimento de onda é possível observar, de acordo com o espectro obtido, que existem picos específicos de comprimento de onda para cada tempo, próximos de 840nm. A partir desta informação é possível realizar um controle de espessura de cada filme através do tempo de imersão do substrato no meio reacional.

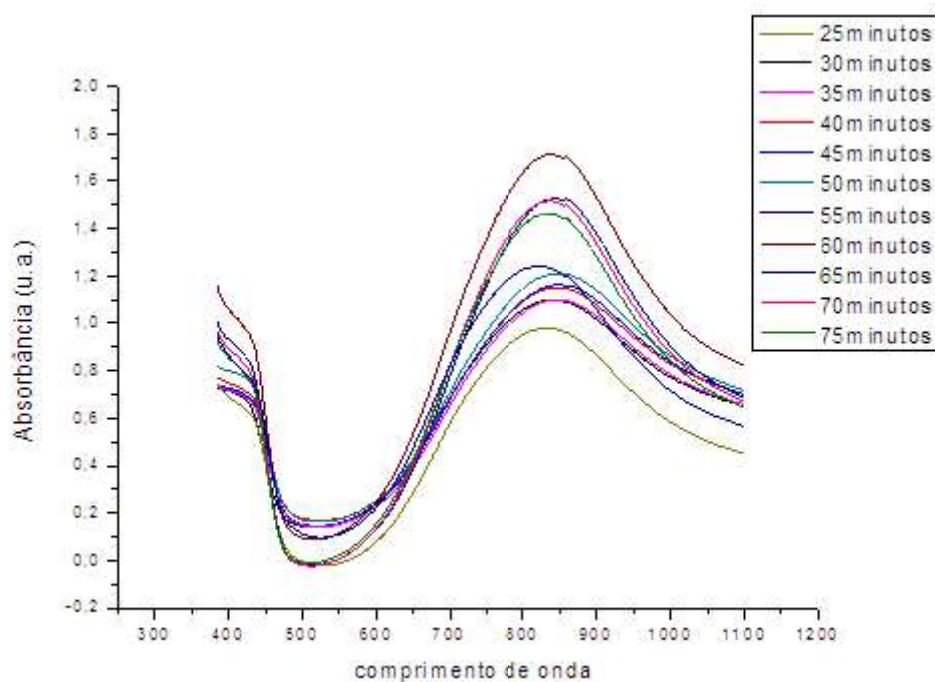


Figura 5.9: Espectro de absorvância da PANi em função do comprimento de onda.

Na tabela 5.1 encontram-se os valores da absorvância obtida em 850nm de comprimento de onda em cada tempo de deposição.

Tabela 5.1: Absorvância em 850nm obtida em cada tempo de deposição.

Tempo (min.)	Absorvância em 850nm
25	0,97
30	1,09
35	1,11
40	1,15
45	1,17
50	1,20
55	1,22
60	1,71
65	1,54
70	1,50
75	1,46

A partir destes dados foi obtido um gráfico da absorvância em 840nm versus o tempo de deposição para verificar o comportamento de absorção dos filmes de polianilina, à medida que se aumenta o tempo de deposição. O gráfico exposto na Figura 5.10 demonstra a absorvância obtida em torno de 840nm de comprimento de onda.

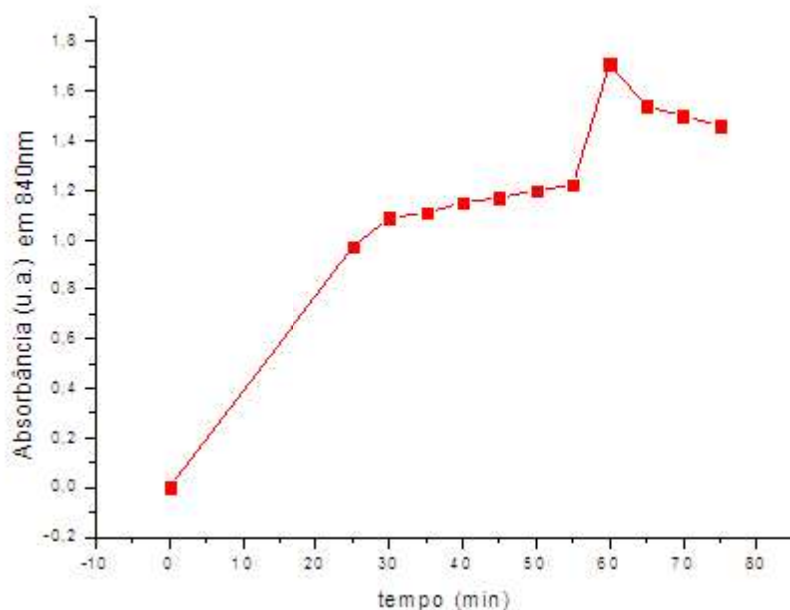


Figura 5.10: Absorbância observada em 840 nm de comprimento de onda em função do tempo de imersão do substrato no meio racional.

De acordo com o gráfico, pode-se observar um decaimento da absorbância a partir de 60 minutos de imersão do substrato no meio reacional. Isto se explica através do fato de que com o passar do tempo houve maior troca de massa polimérica entre o substrato e a solução reagente. A intensidade de luz absorvida pelo polímero é proporcional à quantidade de material adsorvido pela superfície que é proporcional a espessura do filme, portanto, em 60 minutos pode estar ocorrendo uma saturação no crescimento do filme e, conseqüentemente, a lavagem do filme dentro da solução.

5.3 Medidas de Microscopia de Força Atômica

Utilizando os mesmos filmes utilizados para realizar as outras medidas, foram feitas também medidas de AFM para realizar um estudo da topografia da superfície dos filmes de PANi. Foram obtidas imagens de AFM da superfície dos filmes de PANi nos tempos de 25, 35 e 50 minutos de imersão dos substratos no meio reacional.

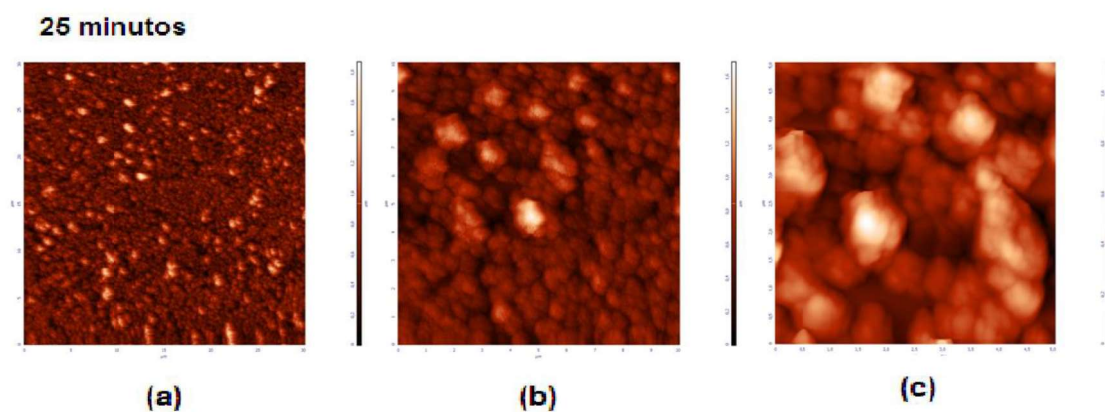


Figura 5.11: Imagens de AFM da superfície do filme de PANi no tempo 25 minutos de deposição. Em (a), (b) e (c) temos imagens de 30, 10 e 5 μm^2 de área, respectivamente.

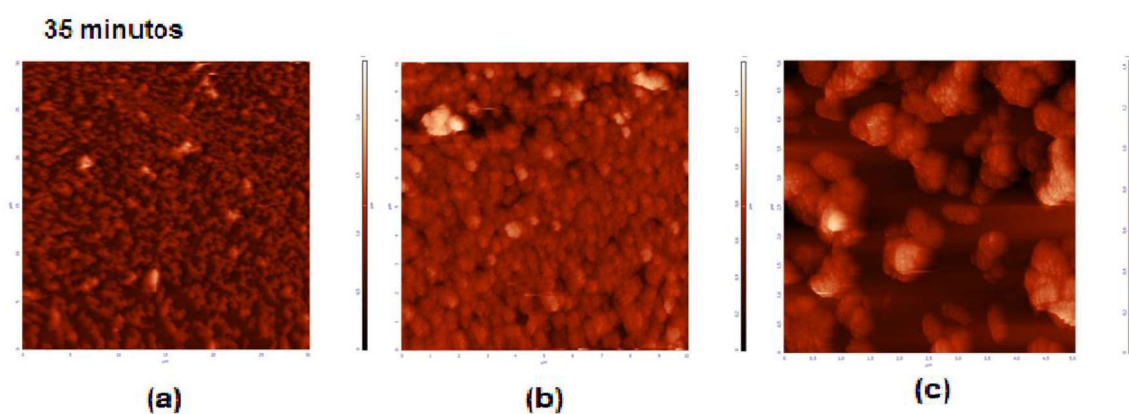


Figura 5.12: Imagens de AFM da superfície do filme de PANi no tempo 35 minutos de deposição. Em (a), (b) e (c) temos imagens de 30, 10 e 5 μm^2 de área, respectivamente

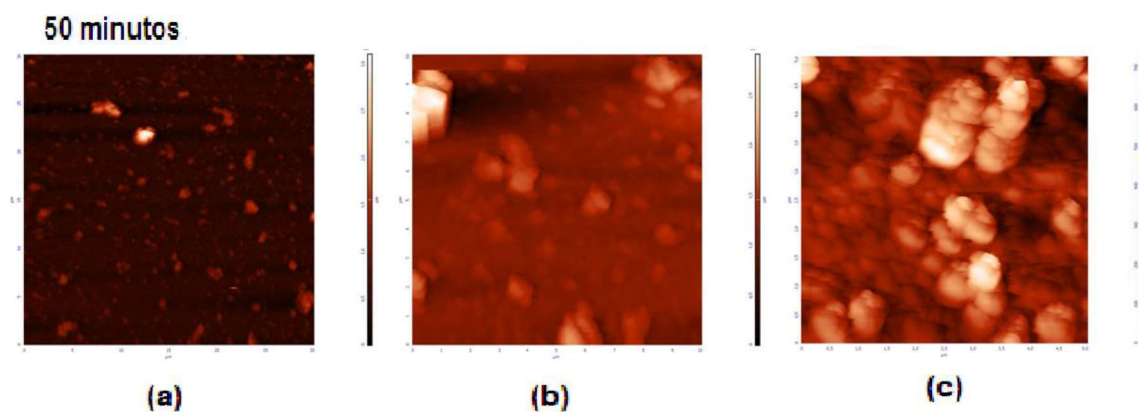


Figura 5.13: Imagens de AFM da superfície do filme de PANi no tempo 50 minutos de deposição. Em (a), (b) e (c) temos imagens de 30, 10 e 5 μm^2 de área, respectivamente.

Foram obtidas as imagens de AFM em 3D que auxilia em uma maior visualização da superfície, como é mostrado a seguir.

25 minutos

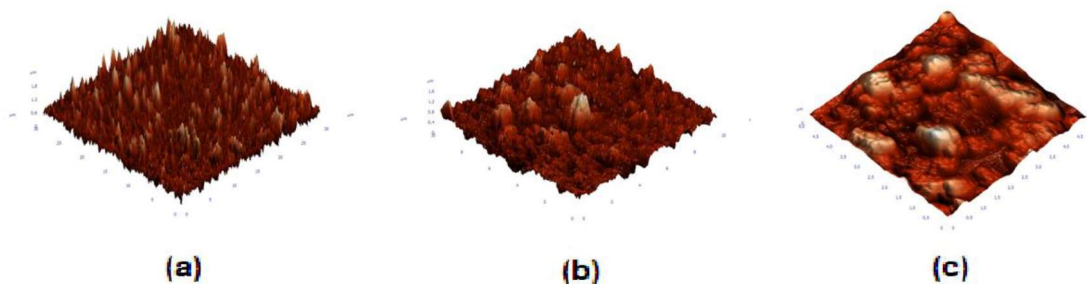


Figura 5.14: Imagens de AFM em 3D da superfície do filme de PANi no tempo 25 minutos de deposição. Em (a), (b) e (c) temos imagens de 30, 10 e 5 μm^2 de área, respectivamente.

35 minutos

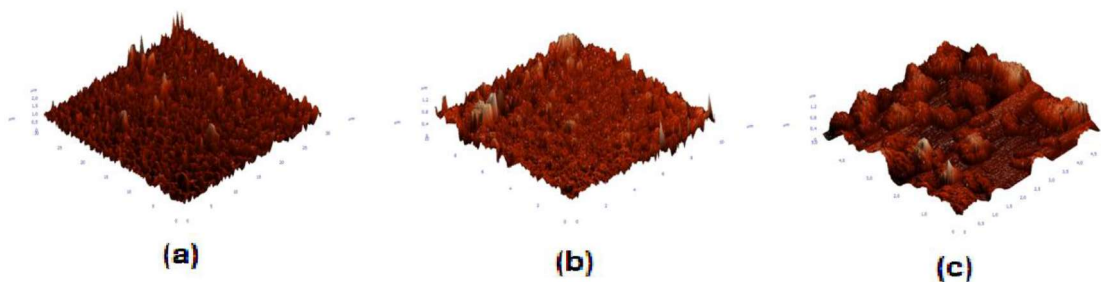


Figura 5.15: Imagens de AFM em 3D da superfície do filme de PANi no tempo 35 minutos de deposição. Em (a), (b) e (c) temos imagens de 30, 10 e 5 μm^2 de área, respectivamente.

50 minutos

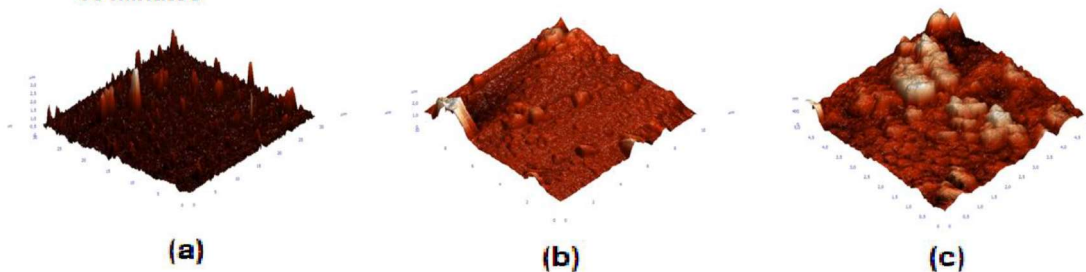


Figura 5.16: Imagens de AFM em 3D da superfície do filme de PANi no tempo 50 minutos de deposição. Em (a), (b) e (c) temos imagens de 30, 10 e 5 μm^2 de área, respectivamente.

Por meio das imagens de AFM mostradas neste trabalho pode-se observar que o crescimento dos filmes de PANi ocorre através de um processo de nucleação. O crescimento dos filmes de PANi no método de deposição in-situ se dá através do surgimento dos grãos durante a polimerização que se aderem a superfície do substrato. Ao decorrer do tempo de síntese, mais grãos tendem a surgir e aderirem à superfície do substrato, unindo-se aos outros grãos a fim de cobrir toda a superfície. Este processo de crescimento recebe o nome de “avalanche”.

Por meio de um tratamento nas imagens foi possível realizar um estudo sobre a rugosidade dos filmes de PANi. Este tratamento nas imagens foi realizado em função do tempo de deposição de 25, 35 e 50 minutos e em todas as dimensões. Para isso, foi utilizado o método W1D para obter resultados sobre a rugosidade dos filmes que será discutido no próximo tópico. Este processo de tratamento das imagens e os resultados sobre a rugosidade foram trabalhados e obtidos com a ajuda do Ms. Sérgio Luiz da Silva Pithan.

5.4 Largura de Interface Unidimensional – W1D

Neste método foi considerado um vetor $V_n(l \times l_n)$, sendo l_n o comprimento lateral em função do nº de pixels n , que é calculado da seguinte forma:

$$l_n = \frac{n}{N} L \text{ Eq. 5.1}$$

onde N é a dimensão total em numero de pixels (nº de colunas da matriz), L a dimensão da amostra em nm e n varia no intervalo $\{1,2,3, \dots, N\}$. O calculo de l_n corrige as escalas diferentes, em consequência do número de pixels diferentes que compõem algumas imagens.

O vetor V_n percorre as linhas da matriz imagem do modo a incluir todos os seus pontos, sem superposição (“*sliding rule*”) para uma mesma largura, $W(l_n)$, dado pela equação 5.2, é calculado para vetores de lado $l_n = 4$ (vetor de 1×4) até $l_n = L$, onde o expoente de Hurst H corresponde à inclinação da curva $\log W(l_n)$, vs $\log l_n$. A largura da interface W_s é o vetor $W(l_n)$ na região de saturação, o comprimento l_c marca a transição para a região de W saturado e $\bar{h} = (i, j, l_n)$ é a altura média de cada valor calculado através da equação 5.3. O valor do expoente de Hurst é proporcional a rugosidade da superfície analisada.

$$W1D(l_n) = \left\langle \left\{ \frac{1}{n+1} \sum_{k=0}^n [h(i, j+k) - \bar{h}(i, j, l_n)]^2 \right\}^{1/2} \right\rangle_{i,j} \text{ Eq. 5.2}$$

onde $\langle \dots \rangle_{i,j}$ representa a média aritmética de todos os valores obtidos dos vetores $V_n 1 \times (n + 1)$ ²⁹.

$$\bar{h} = (i, j, l_n) = \frac{1}{n+1} \sum_{k=0}^n h(i, j + k) \text{ Eq. 5.3}$$

Portanto utilizando o modelo W1D obteve-se, a partir do tratamento das imagens (Figura 5.17), o gráfico do $\log(W)$ em função do $\log(l_n)$ (Figura 5.18) para obtenção do expoente de Hurst para cada filme obtido em diferentes tempos de deposição.

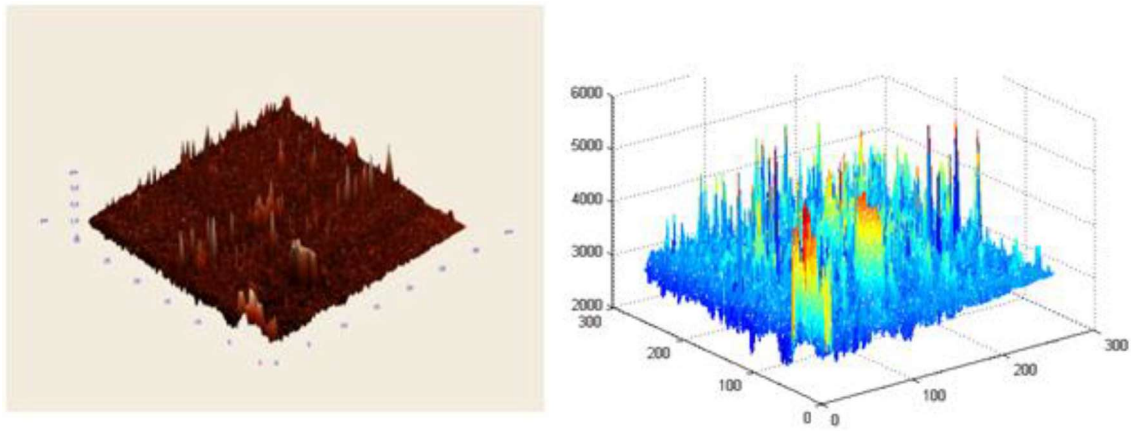
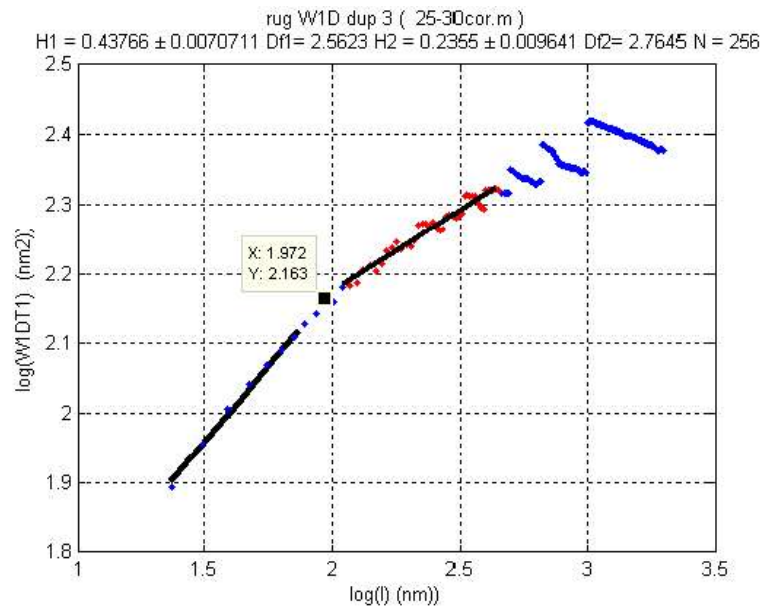


Figura 5.17: Imagens de AFM trabalhadas, referente a 25 minutos de deposição na escala de 30 μ m.



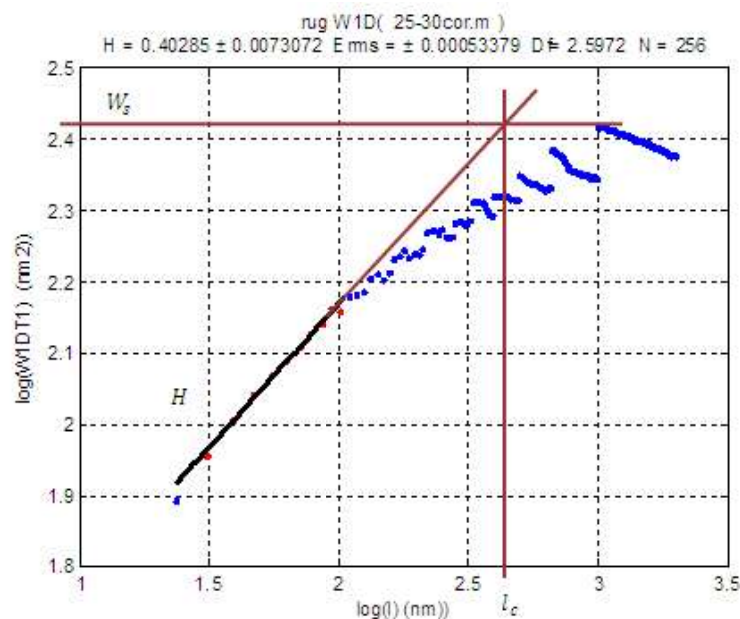


Figura 5.18: Gráficos do $\log(W)$ em função do $\log(l_n)$ para obtenção do expoente de Hurst, referente à imagem do filme com 25 minutos de deposição com dimensão de $30\mu\text{m}$.

Na Fiura 5. 17 encontra-se os resultados obtidos por meio deste método quando aplicado ao filme referente a 25 minutos de deposição, para demonstrar a forma como foi obtido os resultados sobre a rugosidade para todos os filmes. Portanto, utilizando o método W1D obteve-se os dados sobre a rugosidade dos filmes de PANi, como mostra a tabela 5.2.

Tabela 5.2: Expoente de Hurst dos filmes de PANi.

Filme de PANi	Expoente de Hurst (H)
25 minutos	$0,403 \pm 0,007$
35 minutos	$0,519 \pm 0,004$
50 minutos	$0,448 \pm 0,008$

Os dados expostos na Tabela 5.2 são referentes às imagens que possuem a dimensão de $30\mu\text{m}$. Como nas imagens de menor dimensão observa-se a presença de picos isolados nestas áreas, sendo este um fato este que interfere na medida da rugosidade. Desta forma, serão levados em consideração os resultados obtidos nas imagens de maior dimensão. Com base nos dados da tabela 5.2 observa-se que o valor do expoente de Hurst apresenta menor valor para o filme relativo a 25 minutos de imersão, indicando uma menor rugosidade. Em 35 minutos de imersão observamos que valor do expoente aumenta e decai em 50 minutos. Como vimos nos resultados de absorção no Ultravioleta Visível, a partir dos 50 minutos de imersão dos substratos no meio reacional começa ocorrer uma estabilização no crescimento, seguido de um pico em 60 minutos

e voltando a uma estabilização. Portanto a partir dos 50 minutos se inicia a saturação no crescimento destes filmes, fato que se explica o decaimento da rugosidade na imagem referente aos 50 minutos de imersão do substrato no meio reacional, conforme observado nos resultados de AFM.

5.5 Resultados obtidos no desenvolvimento dos eletrodos

Por meio da metodologia empregada neste estudo, foram desenvolvidos os eletrodos sobre os substratos rígidos. Os resultados obtidos estão ilustrados como mostra a Figura 5.19.

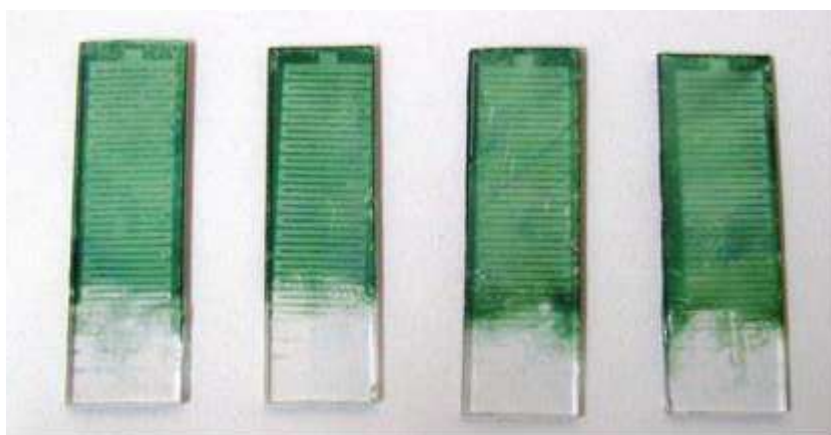


Figura 5.19: Eletrodos obtidos sobre os substratos rígidos.

Pode-se observar que o método *in-situ* proporciona a deposição da PANi sobre os substratos com os *fingers* impressos e que através da tecnologia “*silk-screen*” pode-se transferir a impressão do papel para os substratos. Estes resultados são importantes para o desempenho deste trabalho, porém foram encontrados alguns problemas na obtenção das trilhas dos eletrodos que serão discutidos no próximo tópico.

5.6 Problemas encontrados no desenvolvimento dos eletrodos

Como discutido no tópico anterior, obteve-se os resultados esperados em relação às técnicas usadas para a transferência dos *fingers* para os substratos e também em relação ao método de deposição da PANi, que é o método *in-situ*. Mas existem ainda alguns problemas na obtenção e na impressão das trilhas. No entanto, ainda torna-se necessário aperfeiçoar a técnica em relação ao papel utilizado, onde foram utilizados diversos papéis para a realização da transferência como o papel fotográfico e outros papéis para transferência de imagens. Para o papel fotográfico não foram obtidos bons resultados, pois este ao ser aquecido não proporciona a transferência desejada da imagem para o substrato.

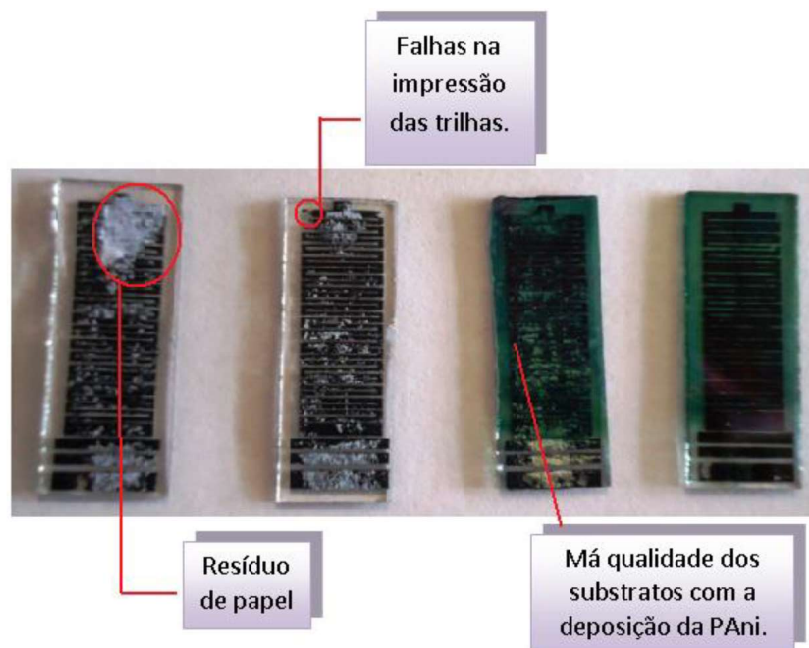


Figura 5.20: Problemas encontrados na obtenção dos eletrodos.

Como exposto na figura 5.20, ao utilizar-se o papel fotográfico ele derretia ao ser aquecido aderindo totalmente ao substrato dificultando a retirada do mesmo e quando foram ajustados a temperatura e o tempo, ao retirar o papel as trilhas obtidas tinham falhas, o que torna o uso deste tipo de papel inadequado para esta aplicação. Ao utilizar outros papéis de transferência, também foram observados problemas em relação a qualidade da impressão das trilhas e não foram obtidos bons resultados com a deposição da PANi sobre os substratos. Como observado na Figura 5.21, os resultados obtidos com outros papeis de transferência não foram satisfatórios, pois ao fim da transferência da impressão para o substrato ainda havia resíduo de papel no vidro e falhas nas trilhas. Ao depositar-se a PANi sobre estes substratos obteve-se eletrodos de má qualidade.

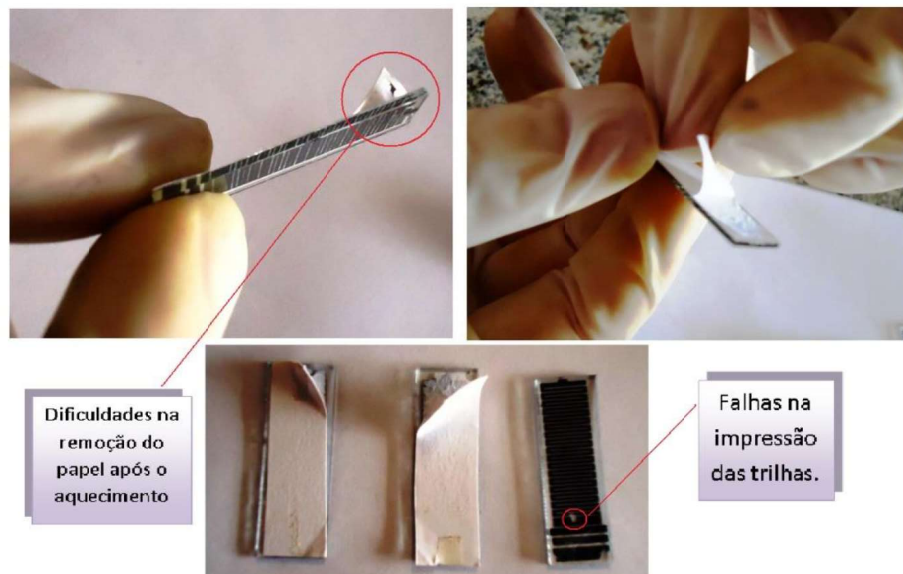


Figura 5.21: Resultados obtidos com a deposição da PANi sobre trilhas de má qualidade.

Sendo assim, observou-se que o resultado final obtido exposto na figura 5.19 foram os melhores encontrados, onde estes foram obtidos com a utilização do papel *transfer* e deixando na prensa aquecedora em torno de 18 segundos e sob uma temperatura de 100°C.

7- CONCLUSÕES

Através da metodologia empregada neste estudo foi possível sintetizar os eletrodos de PANi utilizando o método “*silk-screen*” para transferir os a imagem impressa no papel *transfer* para o substrato rígido, onde por meio do método *in-situ* é possível realizar a síntese do polímero e ao mesmo tempo aderi-lo ao substrato. Foram realizadas medidas de caracterização para avaliar a morfologia dos filmes obtidos e através dos dados de Microscopia Óptica verificou-se o crescimento dos grãos a medida de se aumenta o tempo de deposição. Posteriormente, foram realizadas medidas de absorção no Ultravioleta Visível que possibilita analisar a absorbância dos filmes de PANi a medida que se aumenta o tempo de absorção. Através dos dados de absorção verificou-se que ocorre uma saturação no crescimento dos filmes a partir dos 50 minutos de imersão do substrato no meio reacional, seguido de um pico de absorbância em 60 minutos. Estes dados mostram que o melhor tempo para sintetizar os eletrodos se encontra antes dos 60 minutos, pois a partir deste tempo começa ocorrer uma adsorção dos filmes, ou seja, começa ocorrer à lavagem dos filmes dentro da solução retirando propriedades importantes para o desempenho dos eletrodos. Por fim, foram realizadas medidas de AFM com o objetivo de investigar de forma mais detalhada a superfície dos filmes de PANi e a rugosidade dos mesmos. Através das medidas de AFM verificou-se uma variação da rugosidade dos filmes à medida que aumentou-se o tempo de deposição dos filmes e em 50 minutos um decaimento na rugosidade. Os resultados de AFM corresponderam com os resultados das outras análise realizadas, fato este muito importante para o desenvolvimento dos eletrodos.

Portanto verificou-se que o método “*silk-screen*” é viável para a produção dos eletrodos, embora ainda torna-se necessário aperfeiçoar mais a técnica. Observou-se também que o método *in-situ* é eficaz para a produção dos eletrodos, pois além de ser um método de baixo custo ainda proporciona a síntese e adsorção do polímero no substrato ao mesmo tempo. E a fim de saber qual o melhor tempo de deposição do polímero, as medidas realizadas sobre a estrutura dos filmes demonstram que o tempo máximo para se obter um bom filme é, aproximadamente, 60 minutos. Lembrando que o tempo de deposição varia de acordo com o tipo de aplicação do dispositivo.

Perspectivas para trabalhos futuros

Neste trabalho foi realizado um estudo morfológico da superfície dos filmes de PANi para que possam ser empregados na confecção de eletrodos descartáveis e foi elaborada uma metodologia para o desenvolvimento deste novo material. Neste estudo foi utilizado substratos rígidos para a deposição dos filmes de PANi e uma das perspectivas para trabalhos futuros é a utilização de substratos flexíveis. Em relação à técnica de confecção dos eletrodos, torna-se necessário aperfeiçoar alguns pontos como o papel a ser utilizado, para que assim seja possível obter melhores resultados. Todos estes resultados apresentados no estudo agem como base para o desenvolvimento dos eletrodos de PANi para que futuramente seja possível obter com sucesso um novo material.

REFERÊNCIAS

- 1 – Revista eletrônica do Departamento de Química – UFSC (acessado em 16/03/2011).
- 2 - MANO, ELOÍSA B., Introdução a polímeros, cap.1, Editora Edgard Blucher, SãoPaulo , Brasil 1999.
- 2 - www.grupoescolar.com, A Importância das Propriedades Físicas dos Polímeros. (acessado em 16/03/2011).
- 4 - WILLIAN D. CALLISTER, JR.; tradução SERGIO MURILO STAMILE SOARES. Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução. Rio de Janeiro: Editora LTC, sétima edição, 365 p., 2008.
- 5 - ZOPPI, R. A., DE PAOLI M. A.; Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente condutores: Perspectivas Atuais, Química Nova, 1993.
- 6 - MAIA, DALTAMIR J. , DE PAOLI, MARCO. A. E ALVES, OSWALDO L.. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. Instituto de Química – UNICAMP.
- 7 - TRAVAIN S. A., GIACOMETTI J. A., Preparação e Caracterização de Filmes de Polianilina pelo Método de Deposição “in situ”, Dissertação de Mestrado, IFSC-USP, (2001).
- 8 - SIMIELLI, E.R. Aspectos históricos de ciência e tecnologia de polímeros no Brasil. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 8, n. 4, p. 6-8, 1998.
- 9 - HART, J. P.; WRING, S. A.; *Electroanalysis* 1994.
- 10 - NASCIMENTO, VALBERES B. Eletrodos fabricados por “silk-screen” Departamento de química - UFRPE ANGNES, LÚCIO Instituto de química – USP.
- 11 - ZOPPI, R.A. e DE PAOLI, M.-A. Aplicações tecnológicas de polímeros condutores: perspectivas atuais. *Química Nova*, v. 16, n. 6, p. 560-569, 1993.
- 12 - www.quimica.ufpr.br (acessado em 05/04/2011).

13 - TOMA, H.E. Ligação química: abordagem clássica ou quântica. *Química Nova na Escola*, n. 6, p. 8-12, 1997.

14 - Ciência Hoje: Polímeros condutores de eletricidade.

15 - RODRIGUES P. C., Síntese, caracterização e correlações estrutura/propriedades de redes mistas de polianilina/poliuretano com arquitetura molecular pré-desenhada.

16 - GREEN, A. G.; WOODHEAD, A. E. Aniline-black and allied compounds. Part I. J. Chem. Soc. (Trans) 97 (1910) 2388-2403.

17 - SCOTT, J.C Conducting polymers: from novel science to new technology.

18 - MATTOSO, L.H.C. Polianilina: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*.

19 - MACDIARMID, A G. Nobel Prize 2000 Lecture – “Synthetic materials”: a novel role for organic polymer.

20 - FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S. ; KOSIMA, O. K. ; RUGGER, G E DE PAOLI, M. A. Polímeros condutores.

21 - TRAVAIN S.A; Caracterização elétrica, óptica e morfológica de filmes de polianilina para aplicação em dispositivos. Tese de Doutorado em Ciências: Física aplicada-IFSC-USP, São Carlos, 2006.

22 - HUANG, W. S.; MACDIARMID, A. G & EPSTEIN, A. J. “Polyaniline – nonoxidative doping of the emeraldine base form to the metallic regime”.

23 - SYED, A. A. & DIESAN, M. K. “Review: Polyaniline – o novel polymer material”. *Talanta*, 38: 815, 1991.

24 - FAEZ, R.; REIS, C. SCANDIUCI, P., KOSIMA, O.; RUGGERI, G. & DE PAOLI, M. “Polímeros Condutores”. *Quim. Nova na Escola*, 11:13, 2000.

25 - SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.

26 - KINGSLAKE, RUDOLF "Applied Optics and Optical Engineering", Volume IV.

27 - PADILHA, A. F. E AMBRÓSIO FILHO F., “Técnicas de caracterização em Ciências dos Materiais”. Editora Hemus, 1986.

28 - FILHO, R. B.; MATTOSO, L. H. C., “Estudo de Polímeros por Microscopia de Força Atômica”.

29 – PITHAN, S. L. S.; “Caracterização de imagens de microscopia de força atômica utilizando processamento de imagens”.