

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, TÉRMICA E ELÉTRICA DE MISTURAS DE POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA E POLI (O-METOXIANILINA) PARA AVALIAÇÃO NA APLICAÇÃO COMO SENSORES PARA LÍNGUA ELETRÔNICA.”**

**William Ferreira Alves\***

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador:** Prof. Dr. Luiz Henrique C. Mattoso  
**Co-orientador:** Prof. Dr. José Antonio Malmonge

\*bolsista CAPES

**São Carlos – SP  
2010**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A474pc

Alves, William Ferreira.

Preparação e caracterização mecânica, térmica e elétrica de misturas de poliuretano derivado do óleo de mamona e poli (o-metoxianilina) para avaliação na aplicação como sensores para língua eletrônica/ William Ferreira Alves. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

122 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Química. 2. Misturas poliméricas. 3. Sensores poliméricos. 4. Análise térmica. 5. Spin-coating. I. Título.

CDD: 540 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

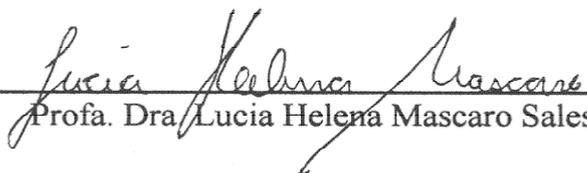
---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **William Ferreira Alves**, realizada em 28 de julho de 2010:*



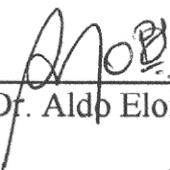
---

Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso



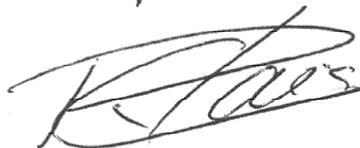
---

Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales



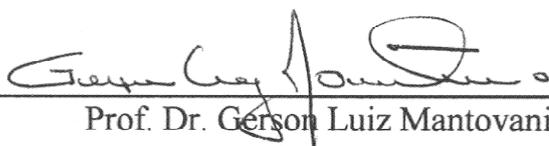
---

Prof. Dr. Aldo Eloizo Job



---

Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria



---

Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani

*"Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente  
você estará fazendo o impossível".*

**São Francisco de Assis**

*Dedico esta tese aos meus pais, José Alves Filho e Gloria Ferreira e aos meus irmãos, Patrícia e Wederson, e meu sobrinho E. Gabriel... pelo incentivo, dedicação e carinho. Obrigado por vocês existirem em minha vida!*

## AGRADECIMENTOS

Aos familiares e amigos, que, mesmo à distância, contribuíram para o sucesso aqui conquistado,

Aos professores, Dr. Luiz Henrique C. Mattoso e Prof. Dr. José Antonio Malmonge, pelas orientações (na pesquisa e na vida) e enorme paciência nesta jornada.

A professora Dra. Darcy H. F. Kanda, pela amizade e carinho.

Aos professores, Nelson e Marcilene, pela ajuda e amizade até no Acre, muito obrigado,

A Alexandra Manzoli e Gustavo (Guga) pela companherismo, pela ajuda, pela amizade presente em todos os momentos,

Aos alunos de graduação e pós-graduação, Tassiane, Juliana, Gabriela, Gabizinha, Carol, Luiza, Profa. Dra. Andréia, Fauze, Marcia, Lili, Maria Alice, Elisangela, Eliangela, Vivi, Rodrigo, Martinha, Roberta, Clarice, Rafaela, Fernanda, Francieli, Jessica, Larissa, Poliana, Patrini, Fabio Leite, Fabio (são paulino), Juliano, Paulo, Fabiana, Rogerio M, e a todos as pessoas da embrapa e tambem, Roberto, Leandro, Geizer, Bruno Andre Afonso e todas as pessoas UFSCar.

Aos membros da republica **republicação1996** Humberto, Giann, Leonardo, Fernando, Antonio, Matheus, Vinicius, Taurus, Cristiane, Lili, Fabiane, Adriano, Daniel, a todos muito obrigado!

Aos pesquisadores, tecnicos e pessoal da administração pelas dicas e orientações na execução do trabalho,

Aos Professores e tecnicos da UFAC Cruzeiro do Sul, pela ajuda e carinho nesta distancia, obrigado!

Agradeço a CAPES, FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

A TODOS, que Deus abençõe vocês!

## Publicações

ALVES, W. F., KANDA, DARCY HIROE FUJII, MALMONGE, JOSE ANTONIO, MALMONGE L F, MATTOSO, LUIZ HENRIQUE CAPARELLI Preparation and characterization of castor oil-based polyurethane/ poly(o-methoxyaniline) blend film. Journal of Applied Polymer Science. 105, 706, 2007

ALVES, W. F., VENANCIO, EVERALDO C., LEITE, FABIO L., KANDA, DARCY H. F., MALMONGE, LUIZ F., MALMONGE, JOSÉ A., MATTOSO, LUIZ H.C. Thermo-analyses of polyaniline and its derivatives. Thermochimica Acta. 502, 43, 2010

## Congressos

ALVES, W. F., MALMONGE, JOSE ANTONIO, MATTOSO, LUIZ HENRIQUE CAPARELLE An Artificial taste sensor based on blends of Polyurethane/POMA In: ICSM 2008 - International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 2008, Porto de galinhas. **International Conference on Science and Techology of Synthetic Metals**. Porto de Galinhas: Triadedesign,. 1, 225, 2008

ALVES, W. F., MALMONGE, JOSE ANTONIO, MATTOSO, LUIZ HENRIQUE CAPARELLE. Non-isothermal decomposition kinetics of polyaniline and its derivatives In: 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, São Pedro. **14th International Congress on Thermal analysis and Calorimetry VI Brazilian Congress on Thermal analysis and Calorimetry**, 1, 64, 2008.

KANDA, DARCY HIROE FUJII, ALVES, W. F., MALMONGE, JOSÉ ANTONIO, MALMONGE L. F.. ESTUDO ELETRICO DE BLENDDAS DE POLIURETANO COM POMA. Encontro nacional de fisica da materia condensada, Sao Lorenzo., **XXIX Encontro Nacional de Fisica da Materia condensada**, 2006

ALVES, W. F., KANDA, DARCY HIROE FUJII, MALMONGE, JOSÉ ANTONIO, MALMONGE L F, MATTOSO, LUIZ HENRIQUE CAPPARELLI, Blendas de Poliuretano com poli(o-metoxianilina) In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Aguas de Lindóia - SP. **Anais do 8 Congresso Brasileiro de Polímeros**. 853, 2005.

ALVES, W. F., KANDA, DARCY HIROE FUJII, MALMONGE, JOSÉ ANTONIO, MALMONGE L F. Electrical Behavior of PU/POMA Blends In: ISE 12 - International Symposium on Electrets, Salvador - BA, **Anais do 12 International Symposium on Electrets**. 12, 308, 2005.

## Lista de Tabelas

TABELA 4.1: Composições das Misturas e valores do $k_{\text{aparente}}$ .....	50
TABELA 4.2 – Valores de degradação de $T_0$ , temperatura no início de degradação e $T_{50}$ temperatura de degradação em 50% perda de massa e Teor de cinzas, IPDT e OI.....	53
TABELA 4.3 – Valores dos resultados de $E'$ vs Temperatura.....	56
TABELA 4.4 – Valores dos dados da tração uniaxial dos filmes auto-sustentáveis.....	58
TABELA 4.5 - Valores nutricionais e energéticos dos leites estudados.....	90

## Lista de Figuras

FIGURA 1.1.- Estrutura química da polianilina.....	16
FIGURA 1.2 – Estrutura química da POMA.....	17
FIGURA 1.3 – Reação química do isocianato com hidroxila.....	18
FIGURA 1.4 - Reação da formação de pré-polímero.....	18
FIGURA 1.5 – Estrutura química do: (a) poliol poliéter, (b) poliol poliéster.....	19
FIGURA 1.6 – Fórmula estrutural da molécula do triglicéride do ácido ricinoleico.....	20
FIGURA 1.7 – Composição da língua eletrônica: 1 e 2 porta amostra e arranjo de sensores, 3 amplificador e gerador de sinal e 4 computador com software de aquisição de dados.....	28
FIGURA 1.8 - Esquema de funcionamento de um sensor.....	29
FIGURA 3.1 - Fluxograma do procedimento experimental usado no estudo dos (a) filmes confeccionados por spin-coating e casting e (b) caracterização térmica dos polímeros condutores.....	39
FIGURA 3.2 - Diagrama esquemático em bloco do procedimento usado para obtenção das misturas poliméricas.....	41
FIGURA 3.3 – Métodos de preparação de filmes: (a) filmes auto-sustentável e (b) Filmes finos em substrato de vidro ou microeletrodo interdigitados.....	42
FIGURA 3.4 - Ilustração de um microeletrodo interdigitalizado (a) vista frontal e (b) vista de frente ampliado de um par de dígitos.....	43
FIGURA 4.1 – Espectro de Uv-vis das Misturas PUR/POMA de (a) PU/POMA 90/10, (b) PU/POMA 80/20 (c) PU/POMA 70/30, (d) PU/POMA 60/40 e (e) PU/POMA 50/50 dopada em HCl 1M, em diferentes tempos de dopagem. Gráfico (f), $\ln ([A]/[A]_0)$ vs. Tempo (min) para determinação da constante de velocidade, onde $[A]$ e $[A]_0$ corresponde a concentração de $-N=$ final e inicial, respectivamente.....	50
FIGURA 4.2 - Gráfico de perda de massa das misturas PUR/POMA, PUR e POMA filme, nas taxa de aquecimento de 10oC/min, com 60 ml/min em Nitrogênio.....	51
FIGURA 4.3 - 1a derivada da curva de decomposição dos filmes.....	52
FIGURA 4.4 - Curva de DMTA $\tan \delta$ vs. Temperatura, para filmes de PUR e Misturas PUR/POMA. Taxa de aquecimento de 5 oC/min e freqüência de 1 Hz.....	54
FIGURA 4.5 - Curva de DMTA $E'$ (módulo de armazenamento) vs. Temperatura, para filmes de PUR e Misturas PUR/POMA. Taxa de aquecimento de 5 oC/min e freqüência de 1 Hz.....	55
FIGURA 4.6 – Temperatura de Relaxação ( $T_g$ ), em 1Hz, (baseado no pico de temperatura de $\tan \delta$ ) vs. a composição PUR/POMA. Temperatura de transição vítrea calculada pela equação de Fox vs. a composição de PUR/POMA ( $T_g$ da POMA pura foi determinada por DSC (ALVES et al., 2010)).....	57
FIGURA 4.7 – Curva de tensão-deformação dos filmes auto-sustentáveis, sobre tração uniaxial.....	58
FIGURA 4.8 - Micrografias ópticas da superfície das misturas PUR/POMA 50/50 (a) 100x e (b) 400x e PUR/POMA 90/10 (c) 100x e (b) 400x.....	60

FIGURA 4.9 - Espectros de Uv-vis do filme (a) POMA pura (b) PUR/POMA 10/90 e (c) PU/POMA 30/70, depositada por spin-coating, não dopado e dopado em HCl pH 1,6.....	62
FIGURA 4.10 - Representação esquemática de interação. O grupo carboxila da uretana e o contra-íon do ácido clorídrico competindo com nitrogênio amina da POMA.....	64
FIGURA 4.11 - Espectros de Uv-vis da solução de POMA em solvente clorofórmio. Determinação dos pontos isobésticos da POMA em diferentes pHs, em HCl. ....	65
FIGURA 4.12 - Espectro de Uv-vis da (a) solução de POMA em clorofórmio, para diferentes concentrações de POMA, (b) gráfico de Absorbância vs. Concentração para determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ).....	66
FIGURA 4.131 - Espectros de Uv-vis da solução do filme (a) de POMA e das Misturas (b) PUR/POMA 10/90 e (c) PU/POMA 30/70, nas formas não dopado e dopado em diferentes pHs.....	68
FIGURA 4.14 – Gráfico normalizado de Absorbância em 470 nm vs. Numero de lavagem em álcool comercial.....	69
FIGURA 4.15: Espessura dos filmes de POMA, PUR/POMA 10/90, PUR/POMA 30/70 e PUR/POMA 50/50 em função da rotação.....	70
FIGURA 4.16 – (a) Esquema do corte dos filmes poliméricos, (b) Esquema do teste de adesão e (c) Classificação dos filmes após a o teste de adesão.....	71
FIGURA 4.17 – Representação esquemática das interações do poliuretano e o substrato de vidro.....	72
FIGURA 4.18 – Medida de Capacitância e Resistência Elétrica dos sensores antes e depois da deposição, resultado adquiridos em água ultra-pura.....	74
FIGURA 4.19 – Medida de Capacitância dos sensores dopados e desdopados.....	78
FIGURA 4.20 – Medida de Resistência elétrica dos sensores dopados e desdopados.....	81
FIGURA 4.21 – Gráfico das respostas elétricas de capacitância (a) e (b) e de resistência elétrica em 1000 Hz para a sacarose de 5mM, 10mM e 20 mM de Sacarose.....	84
FIGURA 4.22 – Gráfico das respostas elétricas de capacitância (a) e (b) e de resistência elétrica em 1000 Hz para o NaCl de 5mM, 10mM e 20 mM de NaCl.....	85
FIGURA 4.23 - Resposta de capacitância e de resistência dos sensores em água pura e em Sal NaCl 5 mM.....	87
FIGURA 4.24 - Resposta de capacitância e de resistência dos sensores analisados em leites do tipo: desnatado, integral e semi desnatado. Para os sensores dopados e desdopados.....	87
FIGURA 4.25 - Resposta de capacitância e de resistência dos sensores analisados em leites do tipo: pasteurizado Tipo C1 e pasteurizado Tipo C2. Para os sensores dopados e desdopados.....	92
FIGURA 4.26 – Respostas elétricas das medidas de (a) capacitância e (b) resistência dos sensores em água pura, antes e depois das análises dos leites estudados.....	94
FIGURA 4.27 – Respostas elétricas das medidas de (a) capacitância e (b) resistência dos sensores em água pura, antes e depois das análises dos leites estudados.....	96

## Resumo

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, TÉRMICA E ELÉTRICA DE MISTURAS DE POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA E POLI (O-METOXIANILINA) PARA AVALIAÇÃO NA APLICAÇÃO COMO SENSORES PARA LÍNGUA ELETRÔNICA. A mistura de dois ou mais polímeros é uma alternativa para se obter um novo material que apresente propriedades desejáveis não encontradas nos componentes individuais. No caso da mistura de polímeros condutores com polímeros isolantes convencionais, tem-se como resultado, em geral, um terceiro material que apresenta boas propriedades mecânicas e alta condutividade elétrica que potencializam aplicações como sensores entre outras. O objetivo principal deste trabalho foi de desenvolver um sensor para língua eletrônica, a partir de filmes finos de mistura de poliuretano com POMA, sobre eletrodos interdigitados produzido pela técnica de *spin-coating*, sob condições otimizadas, e verificar o comportamento elétrico dos sensores e também a caracterização mecânica e térmica dos filmes auto-sustentáveis. Os filmes da mistura de Poliuretano derivada do óleo de mamona (PUR) e POMA foram obtidos pelo método “*casting*” (filmes auto-sustentáveis) e também sobre eletrodos interdigitados pelo método de “*spin coating*”. Os filmes foram caracterizados usando as técnicas de Uv-Vs-Nir, análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA), termogravimétrica (TGA), tensão-deformação e microscopia óptica. Os valores de módulo de elasticidade do PUR com solvente clorofórmio (PUR-Clo) em relação à mistura de PUR/POMA 50/50 (m/m) apresentaram valores de 0,3 GPa e 4,1 GPa, respectivamente. Com a incorporação de 10% de POMA no PUR a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), dos filmes, aumentou de 67°C para 137°C, respectivamente. Pela análises realizadas através de DMA, os filmes com 30, 40 e 50% de POMA no PUR, confirmaram a presença de ligações cruzadas entre os polímeros,  $M_c$ , valores de 195, 322 e 517 mol/m<sup>3</sup>, respectivamente. Os filmes dopados com NH<sub>4</sub>OH e HCl apresentam melhores resposta capacitivas e resistivas para vários analitos analisados, na faixa de frequência de 1 a 10<sup>5</sup> Hz. Assim, os sensores dopados e desdopados podem ser usados como um identificador de impressão digital na detecção de substâncias em diferentes concentrações.

## Abstract

PREPARATION AND CHARACTERIZATION MECHANICAL, THERMAL AND ELECTRICAL MIXTURES OF POLYURETHANE DERIVED OF CASTOR OIL AND POLY (O-METHOXYANILINE) FOR EVALUATION IN THE APPLICATION FOR ELECTRONIC TONGUE. The incorporation of conducting polymer into a conventional polymer matrix has received considerable attention in the last decade because of the possibility of combining the good processability and mechanical performance of the conventional polymer with the electrical optical properties of conducting polymer. Among conducting polymers, polyaniline (PANI) and its derivatives has been extensively used because of the low cost of raw material, ease of synthesis and environmental stability. The main objective of this study was to develop a sensor for electronic tongue, from thin films of blends of polyurethane with POMA on interdigitated electrodes produced by spin-coating technique, under optimized conditions, and check the electrical behavior of the sensors in states doped. Films PUR mixture with POMA, although they may have less sensitivity to the substances found in the analyte than the nano-structured films, they may have better adherence and therefore be used to analyze substances with which the nano-structured films would not be possible. Films mixture of polyurethane derived from castor oil (PUR) and POMA were obtained by the casting (free standing) and also on interdigitated electrodes by the method of spin coating. The films were characterized using the techniques of UV-Vis-Nir, thermo-dynamic-mechanical analysis (DMTA), thermogravimetric analysis (TGA), stress-strain and optical microscopy. The values of modulus of elasticity of the PUR solvent chloroform (PUR-Cl<sub>o</sub>) for the mixture of PUR/POMA (m/m) 50/50 had values of 0.3 GPa and 4.1 GPa, respectively. With the incorporation of 10% of POMA in the PUR glass transition temperature ( $T_g$ ) of the films increased from 67 to 137°C, respectively. For the analysis done by DMA, the films with 30, 40 and 50% of POMA in PUR, confirmed the presence of crosslinking between the polymers,  $M_c$ , values of 195, 322 and 517 mol/m<sup>3</sup>, respectively. The films doped with NH<sub>4</sub>OH and HCl have better response capacitive and resistive to various analytes analyzed in the frequency range 1-10<sup>5</sup> Hz Thus, the sensors doped and dedoped can be used as an identifier of fingerprint detection of substances in different concentrations.

## Sumário

<b>CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRAFICA .....</b>	<b>14</b>
1.1 - Polímeros condutores .....	15
1.2 - Polianilina (PANI) e poli(o-metoxianilina) (POMA).....	16
1.3 - Poliuretano.....	18
1.4- Blendas poliméricas e Redes poliméricas interpenetrantes (IPNs) com polímeros condutores .....	20
1.5 - Língua Eletrônica .....	26
1.5.1 - Sensores contendo polímeros condutores.....	29
<b>CAPÍTULO 2: OBJETIVOS DO TRABALHO .....</b>	<b>34</b>
<b>CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
3.1- Reagentes .....	37
3.2 - Procedimentos Experimentais .....	38
3.2.1 - Síntese química da POMA.....	38
3.2.2 - Preparação dos Filmes .....	39
3.2.3 - Preparação das misturas de polímeros.....	40
3.2.4 – Método de preparação dos filmes .....	41
3.2.5 – Microeletrodos interdigitados .....	42
3.3- Equipamentos e métodos de medidas .....	42
3.3.1 - Espectroscopia na região ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-vis-NIR) .....	43
3.3.2 – Análise Termodinâmico-mecânica (DMTA).....	43
3.3.3 – Análise termogravimétrica (TGA) .....	43
3.3.4 – Resistência à tração uniaxial.....	43
3.3.5 – Avaliação da estabilidade dos filmes.....	44
3.3.6 – Medidas elétricas ac em sensores .....	44
3.3.7 - Análise da resposta do sensor.....	45
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSÃO .....</b>	<b>46</b>
4.1 – Estudo dos filmes auto-sustentáveis.....	48
4.1.1 – Análise de Uv-vis dos filmes .....	48
4.2.2 – Análise de degradação térmica dos filmes.....	51
4.2.3 – Análise termo-dinâmico-mecânico dos filmes .....	54
4.2.4 – Análise mecânica dos filmes .....	58
4.2.5 – Análise óptica dos filmes.....	59
4.2 - Teste dos sensores.....	60
4.2.1 – Espectroscopia de absorção na região UV-Vis-NIR.....	61
4.2.2 – Determinação do pontos isobéstico e da absortividade molar ( $\epsilon$ ) da POMA em solução e suas misturas. ....	64
4.3 – Estudo da estabilidade dos filmes em teste de lavagens .....	68
4.4 - Estudo da espessura dos filmes .....	69
4.5 – Teste de adesão dos filmes .....	70

4.6 – Estudos das respostas elétricas dos sensores .....	72
4.7. - Análise da resposta do sensor em Leite .....	88
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES.....</b>	<b>98</b>
<b>CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>101</b>
<b>CAPÍTULO 7: REFERÊNCIA.....</b>	<b>103</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Um histórico sobre tecnologia de polímeros evidencia que uma das propriedades mais importantes destes materiais sintéticos era a capacidade de comportar-se apenas como excelentes isolantes elétricos, tanto para alta frequência quanto para altas voltagens. No entanto, em 1977, *Shirakawa* (**SHIRAKAWA et al., 1977**) descobriram uma nova classe de polímero condutor orgânico, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir eletricidade (**HARSANYI, et al., 1995; HEEGER et al., 2002**). Os membros desta nova classe de materiais possuem uma característica em comum: longos sistemas  $\pi$  conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia, dando-lhe boas propriedades elétricas, não garantindo, entretanto boas propriedades mecânicas. Estes materiais poliméricos condutores podem ser usados como revestimento, dissipadores eletrostáticos e blindagem eletromagnética. Outra aplicação dos polímeros condutores com grande potencial tecnológico é no desenvolvimento de sensores químicos. Estes sensores químicos poliméricos possuem a vantagem sobre os sensores de semicondutores inorgânicos de serem de fácil deposição sobre eletrodos e poderá ser formados com outros materiais poliméricos.

O processo de detecção dos sensores químicos polimérico, na presença de analitos, ocorre pela mudança na propriedade elétrica (capacitância ou resistência elétrica) dos polímeros condutores, que são causados devido à interação física-química do analito com o polímero condutor. E dependendo do número de sensores químicos ou do arranjo de sensores químicos estes podem produzir uma “impressão digital” característica do analito.

Vários trabalhos têm sido publicados em revistas especializadas no estudo de técnicas de deposição de filmes poliméricos condutores em transdutores para serem usados como sensores (**WEETALL et al., 1999; HEEGER et al., 2002; ADHIKARI et al., 2004; APETREI et al., 2004;** ). As técnicas mais utilizadas na deposição de filmes finos ou filmes nanoestruturados são as de automontagem (*layer-by-layer self-assembly*) e *Langmuir-Blodgett*. As principais vantagens desta técnica são o fácil controle da espessura e a grande variedade de deposição de filmes poliméricos. Por outro lado, os filmes poliméricos depositados podem

apresentar baixa aderência em determinados substratos comprometendo assim sua reprodutibilidade. Em alguns casos, dependendo da complexidade do analito – vinho, leite, café, suco de laranja – algumas substâncias podem aderir fortemente no sensor sendo necessária uma lavagem mais agressiva para que possa ser utilizado novamente. Se o filme não tiver boa adesão no substrato poderá ocorrer sua dessorção.

Neste sentido, o uso de polímeros convencionais com boa adesão em substratos, por exemplo, substratos de vidros, misturados com polímeros condutores para serem utilizados como sensores químicos são de grande interesse para o presente trabalho. Estes materiais obtidos por mistura de polímeros (blendas e redes poliméricas interpenetrante IPNs) apresentam boas propriedades mecânicas associadas com as propriedades elétricas, que podem ser aplicados em sensores. Na literatura não existe trabalhos relacionados à mistura de polímeros em aplicação de sensores químicos, utilizando a técnica de spin-coating. Em trabalho anterior (**ALVES, 2005**), os filmes de poliuretana com POMA, embora possam ter menor sensibilidade às substâncias encontradas no analito do que os filmes nanoestruturados, podem ter maior adesão e conseqüentemente serem utilizados para analisar substâncias com as quais os filmes nanoestruturados não seria possível.

No capítulo 1 apresenta-se a revisão da literatura dos polímeros condutores, alguns trabalhos relacionados com análise térmica de polímeros condutores, poliuretana e língua eletrônica. No capítulo 2, o objetivo desta tese. O capítulo 3 os materiais e métodos. No capítulo 4 foi dividida em 2 partes, como uma primeira parte deste trabalho, apresentamos o estudo das propriedades mecânicas e térmicas dos filmes auto-sustentáveis, na investigação da influência da ligação cruzada entre a POMA e a PUR. Na segunda parte do trabalho apresentamos a caracterização das propriedades elétricas dos filmes finos poliméricos depositados em eletrodos interdigitados, bem como uma avaliação da resistência física e química dos filmes nos substrato. Além disso, os sensores foram submetidos a testes de sensibilidade e reprodutibilidade em analitos previamente preparados e fez-se também estudo da resposta elétrica dos sensores em substâncias complexas, no presente caso, o leite. E o capítulo 5 é a conclusão da tese seguido do capítulo 6 que é a sugestão para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 - Polímeros condutores

A polianilina (PANI) têm tido um grande destaque no campo dos polímeros condutores, devido à facilidade de síntese e dopagem, estabilidade química no estado dopado em condições ambiente, ampla faixa de condutividade elétrica, e por ser de baixo custo. Entretanto, inicialmente existiam algumas limitações que dificultam o uso da PANI em larga escala industrial, tais como: baixa solubilidade em solventes orgânicos, baixa flexibilidade mecânica e dificuldades de processabilidade tanto em processos de fundição quanto em solução devido à rigidez da cadeia (**ADHIKARI et al., 2004; MARIA et al., 1999**). Várias alternativas foram propostas para contornar estas limitações, sendo que uma delas (relacionada à sua solubilidade) consiste em se obter derivados de polianilina através da introdução de grupos funcionais polares ou de grupos alcoxi, ligados quimicamente a sua cadeia principal (**CATTARIN et al., 1988; STRIXINO et al. 2004, VALASKI et al., 2004**). Neste sentido, a poli (o-metoxianilina) (POMA), tem recebido considerável atenção (**MALMONGE e MATTOSO et al., 1995; PATIL et al., 2001; KOMSIYSKA et al., 2005**), pois a presença do grupo orto-metoxi (-OCH<sub>3</sub>) aumenta sua solubilidade em vários solventes orgânicos comparado com a PANI, enquanto mantém propriedades óptica e eletrônica similares (**MATTOSO et al., 1994**). Por outro lado, sua propriedade mecânica é afetada, sendo difícil a obtenção de filmes auto-sustentáveis. Uma das maneiras de contornar este problema é fazer blendas ou redes poliméricas interpenetrantes de POMA com polímeros (matriz) que tenham boas propriedades mecânicas, obtendo assim um novo material que possua tanto as características elétricas e ópticas do polímero condutor bem como a propriedade mecânica da matriz.

## 1.2 - Polianilina (PANI) e poli(o-metoxianilina) (POMA).

Entre os polímeros condutores mais estudados podemos destacar o poliacetileno, polifenileno, polipirrol, politiofeno, poli(fenilino-vinileno), a polianilina e seus derivados. Contudo, foi a polianilina e seus derivados que apresentaram as maiores possibilidades de aplicações, devido a sua excelente estabilidade química no estado dopado em condições ambientais, facilidade de polimerização e dopagem (**MATTOSO et al., 1996**). A estrutura básica da polianilina é dada pela seguinte fórmula geral (FIGURA 1.1):

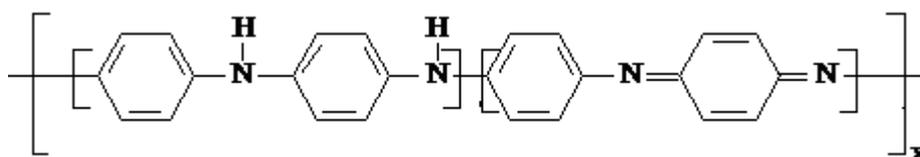


FIGURA 1.1.- Estrutura química da polianilina.

Em que  $y$  e  $(1-y)$ , correspondem à fração das unidades repetidas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de  $y$  pode variar continuamente de 0 a 1. Quando  $y$  assumir o valor 1, tem-se o polímero completamente reduzido, contendo apenas nitrogênio amina ( $-N-$ ), conhecido como base leucoesmeraldina. No caso do polímero estar completamente oxidado, apresentando apenas nitrogênio imina ( $-N=$ ), ( $y = 0$ ), é conhecido como base pernigranilina. O estado mais estável e que apresenta maior condutividade elétrica depois de protonado é quando  $y$  é igual a 0.5, que é conhecido como base esmeraldina (EB). A PANI apresenta a cor azul escuro quando está na base esmeraldina. O seu espectro de absorção na região UV-visível apresenta duas bandas de absorção, uma em 320 nm (3,87 eV) atribuída à transição  $\pi-\pi^*$  dos anéis benzenóides e a segunda em torno de 620 nm (2,0 eV) devido à transição do exciton molecular que está relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzenóides para os anéis quinóides (**MASTERS et al., 1991**). A dopagem, da polianilina e seus derivados é um processo reversível que ocorre por meio de protonação, quando na presença de ácidos. A protonação dos nitrogênios imina da base esmeraldina (EB) resulta na

formação de defeitos na cadeia (polarons). O espectro da polianilina dopada apresenta bandas de absorção em 325 nm (3,8 eV) atribuídas à transição  $\pi-\pi^*$  dos anéis benzenóides; e em 439 nm (2,9 eV) e em 860 nm (1,5 eV), correspondentes às bandas que são interpretadas como excitação para a banda de polarons formados pela protonação (MACDIARMID et al., 1987; WAN et al., 1992). No estado dopado a polianilina apresenta a cor verde escuro. As posições dos picos dependem do tipo de dopante e se a PANI está no estado líquido ou sólido (CHIANG et al., 1995).

A poli (o-metoxianilina) (POMA), é uma dos derivados da PANI que contém um grupo metoxi (-OCH<sub>3</sub>) na posição orto do anel benzênico substituindo um hidrogênio. A estrutura básica da POMA na base esmeraldina é dada pela seguinte fórmula (FIGURA 1.2):

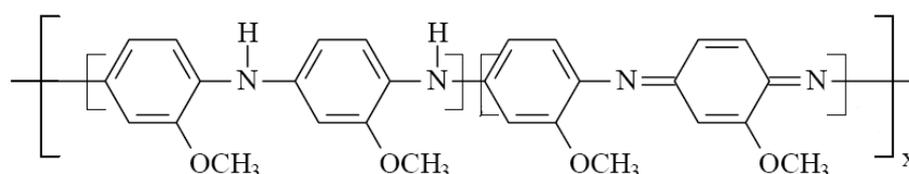


FIGURA 1.2 – Estrutura química da POMA.

Na sua forma base esmeraldina a POMA, é solúvel em uma variedade de solventes orgânicos tais como: dimetilformamida (DMF), N-N, dimetilacetamida (DMF), N-Metilpirrolidona (NMP), m-cresol, clorofórmio, tolueno etc. A POMA na sua forma base esmeraldina, apresenta a cor azul escuro e seu espectro de absorção na região UV-visível também apresenta duas bandas de absorção. A primeira por volta de 320 nm e a segunda em torno de 615 nm. As mesmas bandas de absorção encontrada para a PANI protonada são encontradas também para a POMA protonada, uma em 320 nm e outras duas em 440 nm e 810 nm. A POMA protonada também apresenta a cor verde escuro.

### 1.3 - Poliuretano

O processo de polimerização dos uretanos ocorre quando se reage uma substância – com dois ou mais isocianatos – com um álcool polifuncional, ou seja, um polioli, como pode ser observado na FIGURA 1.3. O poliuretano é caracterizado pela ligação uretana e pode ser obtido na forma de um termoplástico, termofixo, elastômero, na forma estendida ou não, dependendo da estrutura química e funcionalidade dos reagentes empregados na formulação do polímero.

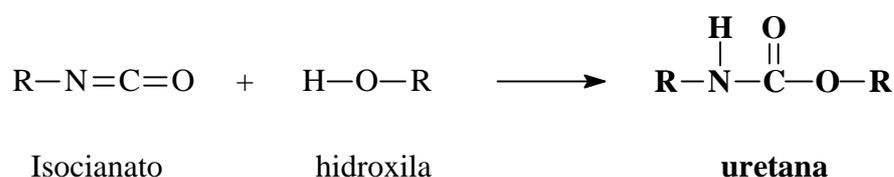


FIGURA 1.3 – Reação química do isocianato com hidroxila.

O poliuretano pode ser preparado por dois processos:

1º.- PROCESSO PASSO ÚNICO; onde os reagentes são misturados de uma só vez e a polimerização ocorre em apenas uma etapa;

2º.- PROCESSO PRÉ- POLÍMERO, onde a síntese é dividida em 2 etapas :

A primeira etapa consiste na obtenção de um produto chamado de pré-polímero (FIGURA 1.4), obtido da reação de isocianato com poliois apresentando um teor pré determinado (estequiométrico) de grupos isocianatos e a segunda, a obtenção do poliuretano, por aquecimento ou pela adição de compostos que contenham hidrogênios ativos, como polióis, no pré-polímero .

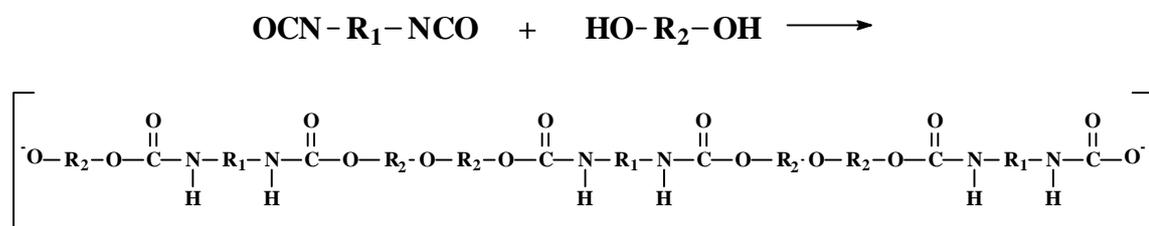
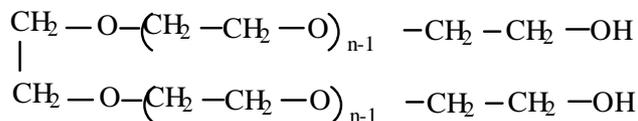
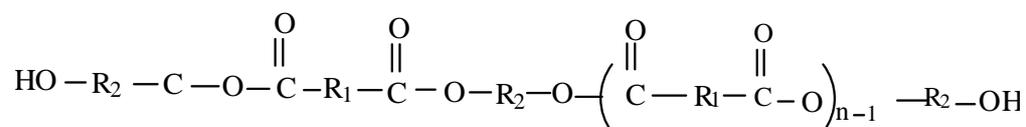


FIGURA 1.4 - Reação da formação de pré-polímero.

Compostos que contêm dois ou mais grupos hidroxilas na sua estrutura são denominados polióis. São encontrados na forma de poliéteres ou poliésteres, com diferentes funcionalidades e massa molecular como representado na FIGURA 1.5.



(a) Poliálcool poliéter



(b) Poliálcool poliéster

FIGURA 1.5 – Estrutura química do: (a) poliálcool poliéter, (b) poliálcool poliéster.

As pesquisas utilizando poliuretano (PU) à base de derivados de óleo naturais vêm aumentando desde o início da década de 70 (**BRUINS et al., 1969**, **DAVID et al., 1979**; **DEVIA et al., 1979**; **CANGEMI et al., 2005**). A partir dos estudos realizados, foram testadas diversas combinações de PU com outros polímeros convencionais derivados do petróleo, visando à obtenção de filmes mais resistentes em termos mecânicos e térmicos (**SPERLING et al., 1990**).

Nas últimas décadas, muitas pesquisas foram realizadas com objetivo de desenvolver novos materiais a partir de recursos naturais. Óleos naturais funcionalizados, principalmente triglicerídeos, foram utilizados para obtenção de novos materiais, tais como óleo soja, milho, girassol, mamona etc. O óleo de mamona é considerado um poliálcool poliéster natural, pois é composto de 89% de triglicéride do ácido ricinoléico e apresenta em sua estrutura molecular um grupo OH no 12º carbono (**KANDA et al., 2008**; **CLARO NETO, 1997**) cuja fórmula estrutural é representada na FIGURA 1.6.

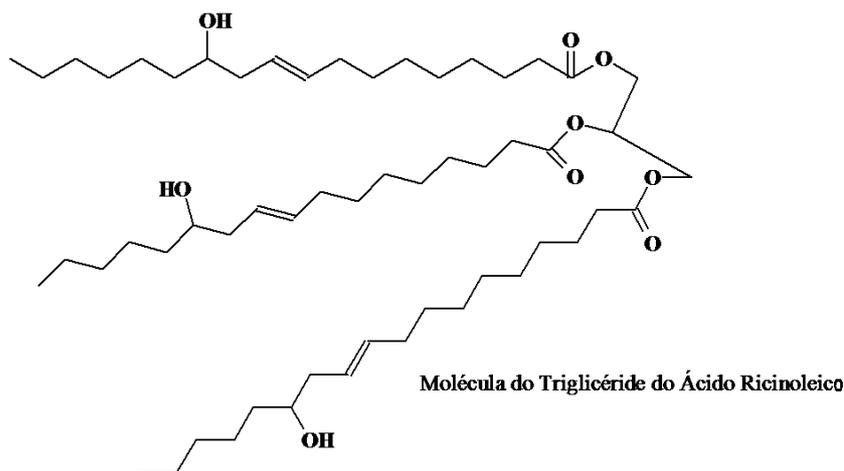


FIGURA 1.6 – Fórmula estrutural da molécula do triglicéride do ácido ricinoleico.

Neste trabalho será utilizado o poliuretano, derivado do óleo de mamona, obtido através da mistura de um pré-polímero com o polioliol, como matriz isolante. Os poliuretanos de origem vegetal apresentam propriedades de interesse tecnológico compatíveis àquelas encontradas nos poliuretanos de petróleo (**WENERGER et al., 2001; RODRIGUES et al., 2005**) com a vantagem de uma parte de seu componente (polioliol) ser oriundo de fontes renováveis.

#### **1.4- Blendas poliméricas e Redes poliméricas interpenetrantes (IPNs) com polímeros condutores**

Os polímeros são de extrema importância no mundo moderno, existe atualmente uma grande aplicabilidade deste material em diversas áreas, como exemplo, nas indústrias e pesquisa acadêmicas. No entanto, muitas vezes os polímeros não apresentam-se na forma de material puro. Estes materiais poliméricos são misturados na busca de um terceiro material com as propriedades individuais dos materiais puros, por exemplo: aditivos como pigmentos, antioxidantes, retardantes de chama; também podem estar presentes outros polímeros como polímeros convencionais ou polímeros condutores. Das propriedades individuais dos polímeros podemos destacar a processabilidade, flexibilidade, condutividade elétrica, resistência à tensão e impacto e resistência

química. Uma das combinações possíveis para melhoria da propriedade dos polímeros é a utilização de blendas poliméricas e redes poliméricas interpenetrantes (IPNs) (**MCNEILL et al., 1966**).

Blendas poliméricas são misturas físicas (estado fundido, solução ou em dispersão) de dois ou mais polímeros, sem que haja ligações químicas entre eles, enquanto que redes poliméricas interpenetrantes são misturas íntimas de dois polímeros, ambos reticulados, onde pelo menos um dos dois é sintetizado e/ou reticulado na presença do outro. Dois fatores que diferem um IPN de uma blenda são: a IPN incha, mas não dissolve em solvente, no caso das blendas podem dissolver e a IPN não escoa e não se rompe com facilidade, enquanto que as blendas podem romper com facilidade (**SPERLING et al., 1981**).

A obtenção de redes poliméricas interpenetrantes e blendas permite controlar o comportamento mecânico e as propriedades de fase de um material com duas fases. Devido à composição química múltipla envolvendo a formação de IPNs e blendas poliméricas, materiais com comportamento mecânico diferenciados podem ser obtidos. Para as IPNs, as interações físicas entre as fases são tão importantes quanto à reticulação (ligações cruzadas) entre os componentes que determinam as propriedades mecânicas e a coexistência das duas fases. Do mesmo modo, as interações físicas dos polímeros nas blendas como: dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e forças de dispersão aumentam a miscibilidade entre os polímeros.

Assim como nas misturas simples, nestes sistemas poliméricos usualmente ocorre heterogeneidade devido à imiscibilidade dos componentes, resultando em separação de fases que pode ser cinética e topologicamente controlada pelo entrelaçamento das cadeias (**XIAO et al., 1984; FRISH et al, 1985**). Os fatores que controlam a extensão da miscibilidade são: a densidade de ligação cruzadas, o método de polimerização e a miscibilidade dos componentes poliméricos, que é importante para que os monômeros ou pré-polímeros formem soluções ou redes intumescidas durante a síntese.

Uma das formas de observar a miscibilidade das blendas ou das IPNs é através da temperatura de transição vítrea dos polímeros misturados. Se as blendas e as IPNs apresentarem duas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) distintas, referente a cada polímeros se estivesse puro, a mistura apresenta separação de fase. Por outro lado, quando não há separação de fase as blendas e

IPNs apresentam uma  $T_g$  (**CASSU e FELISBERTI, 2005**). Esta temperatura depende da fração mássica e da  $T_g$  de cada polímero e pode ser determinada teoricamente pela equação 1:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_1} + \frac{W_2}{T_2} \quad (1.1)$$

Onde o subscrito 1 e 2 representa o polímero 1 e polímero 2 e,  $T$  a temperatura de transição vítrea e,  $W$  a fração mássica dos polímeros 1 e 2.

Dependendo da composição em que são feitas as IPNs e as blendas poliméricas, resultam em morfologias controladas e com propriedades diferentes. Um polímero vítreo a temperatura ambiente ( $T_g > T_A$ ) quando combinado com um elastômero ( $T_g < T_A$ ) resulta numa borracha reforçada se o elastômero for à fase contínua. Uma maior homogeneidade da mistura das fases garante melhores propriedades mecânicas devido ao aumento da densidade de reticulação ou de ligação cruzadas.

As blendas e as IPNs são misturadas ou sintetizadas em varias composições para obtenção de propriedades otimizadas como resistência térmica, condutividade elétrica, ao impacto. O processo de mistura de polímeros que mais predomina nas indústrias é processamento de blendas poliméricas. Os polímeros são obtidos principalmente por processos de mistura mecânica, isto é, os polímeros são misturados no estado fundido ou amolecido e extrudados ou moldados por injeção. No caso das IPNs, ocorre a polimerização seqüencial ou simultânea dos polímeros sendo que pelo menos um componente possui ligações cruzadas. Este processamento é uma tecnologia recente e o potencial de aplicação é altamente promissor. Uma das aplicações recentes das IPNs são as membranas trocadoras de íons, na qual os seus componentes são ionicamente carregados. Outra aplicação é a utilização das IPNs em superfícies articulares em juntas artificiais. As IPNs evitam o desgaste físico repetitivo como a que acontece com a cartilagem articular natural. Neste caso, os hidrogeis poliméricos possuem propriedades bastante satisfatórias. Os processos mais importantes para obtenção de blendas e IPNs, são: por solução e ou por fusão.

Blendas condutoras e IPNs condutoras com polímeros convencionais têm sido muito estudadas, visando à obtenção de novos materiais com nível de

condutividade elétrica da ordem do polímero condutor puro e com propriedades térmicas e mecânicas inerente dos polímeros convencionais. Apresenta-se, abaixo, alguns trabalhos relacionados com blendas condutoras e IPNs condutoras com polímeros convencionais.

**GONÇALVES et al. (1995)** preparou filmes flexíveis de blendas de poliuretano derivado do óleo de mamona (PUR) com poli(o-metoxianilina) (POMA), (PUR/POMA) por solução utilizando o solvente 2-metil-2-pirrolidona, em diversas concentrações em massa. Os filmes foram dopados e caracterizados por espectroscopia de raios-X e medidas elétricas. Observou que para a composição de PUR/POMA 65/35 (m/m), a condutividade atinge  $10^{-3}$  S/cm e por raios-X da blenda contendo 10% em massa de POMA, domínios cristalinos, reflexão em 3,6 angstroms, na matriz polimérica da blenda (PUR).

**ALVES et al. (2007)** preparou filmes de blendas de poli (o-metoxianilina) (POMA) com poliuretano derivada do óleo de mamona (PUR) por solvente clorofórmio. A blenda contendo 70/30 (PUR/POMA) apresentou condutividade de  $10^{-3}$  S/cm; foi observado pelas análises de infravermelho a reação química da banda de  $2278\text{ cm}^{-1}$ , banda de estiramento do grupo isociano do -NCO do PUR, com o grupo amina -NH da POMA; indicando a formação de ligação cruzada entre os polímeros.

Filmes auto-sustentáveis de blendas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com polímero condutor poli(o-metoxianilina) foram preparadas por solução e dopadas com ácido trifluoracético por **MALMONGE e MATTOSO (1995)** Constatou-se que a blenda 25/75 PVDF/POMA apresenta condutividade elétrica de  $10^{-3}$  S/cm, e o termograma de DSC indicou que a adição de POMA na matriz polimérica do PVDF não altera a temperatura de fusão do polímero convencional.

Utilizando polímero condutor, poli(difenilamina), em blendas contendo PVDF, **WEN et al. (2002)** preparou filmes usando N,N' – dimetil formamida (DMF) como solvente. Nas análises de condutividade elétrica de quatro ponta, a blenda 25/75 (PVDF/PDPA) dopada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou TSA (ácido tolueno sulfônico) apresentou valores de condutividade da ordem de  $0,15\text{ S/cm}^{-1}$  e  $0,18\text{ S/cm}^{-1}$ , respectivamente. E por espectroscopia de infravermelho, as blendas apresentaram deslocamento da banda de  $1224\text{ cm}^{-1}$  do grupo -C-F do PVDF para mais baixas frequências, fenômeno atribuído à interação do grupo amina do PDPA (-NH) com o

grupo –CF do PVDF. Resultado semelhante encontrado por **SIVAKUMAR et al (2001)** que utilizou blendas de poli(o-toluidina) e poli(fluoreto de vinilideno), que foram preparadas por solução e obtidas por método de *casting*, produzindo filmes auto-sustentáveis. Por espectroscopia de infravermelho, foi observado deslocamento da banda de –C-N da POT dopada com –C-F do PVDF, indicando a formação de ligações de hidrogênio. E as curvas de DSC das blendas, blendas contendo 10 a 50% de POT, demonstraram o deslocamento da temperatura de fusão,  $T_m$ , para mais altas temperaturas. As blendas obtidas apresentaram os mesmos comportamentos de voltametria cíclica da POT pura, exceto para a composição com 5%, para a qual não foi observado comportamento redox.

**GHOSH et al. (2005)** prepararam blendas de poli(o-toluidina) (POT) dopado com HCl e poli(éster)uretano, usando o solvente para mistura tetrahidrofurano, em diversas concentrações em massa. O resultado marcante das medidas de tensão deformação das blendas foi à diminuição do módulo de tensão com o aumento do conteúdo de POT. Segundo os autores, a diminuição do módulo de tensão dos filmes poliméricos esta relacionado à fraca interação física entre POT com o PU. Comportamento semelhante, foram observados por **RAO et al. (2003)** que observou a diminuição do módulo de tensão da blenda EVA-PANI, com o aumento do conteúdo de PANI.

Em um estudo de análise termo dinâmico mecânico e análise de termo relaxação dielétrica da mistura de blendas da borracha sintética estireno-butadieno-estireno (SBS) com polianilina dopada com ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) e blenda não dopada foi preparada por **LEYVA et al.(2000)** por mistura mecânica. Os filmes dopados e não dopados foram submetidos em frequência de 1 a 100Hz no DMTA e 0,3 a  $10^5$  Hz em medidas de relaxação dielétrica. Neste estudo foi observado que a PANI(DBSA) e a PANI não dopada apresentaram diferentes graus de interação com a SBS, de acordo com os resultados obtidos do módulo de armazenamento,  $E'$ , na faixa de -80 a 80°C.

Filmes flexíveis de redes interpenetrantes condutores (IPNs) foram preparadas por polimerização de adição da poliuretana com três diferentes polióis, com pesos moleculares diferentes, que foram misturados com polianilina e obtidos por solução dos polímeros com clorofórmio a 120 °C por 10h por **LIAO et al. (2007)** Os filmes foram dopados com DBSA e submetidos a análise de tensão e por calorimetria exploratória de varredura (DSC). No estudo das propriedades

mecânicas de tração dos filmes observou-se o aumento da resistência a tração com o aumento do conteúdo de PANI(DBSA). Concluíram que este aumento foi devido à reticulação entre os polímeros e a rigidez da polianilina dopada com DBSA. Nos resultados dos termogramas de DSC dos filmes, não foram observados deslocamento de Tg dos devido à formação da reticulação entre os filmes.

**YIN et al. (1997)** investigaram as condições de síntese da anilina com policarboxicelulose na formação de filmes redes poliméricas condutoras (IPNs). Foi observada a razão de concentração de: oxidante/anilina, ácido/anilina, tempo de síntese e as propriedade mecânicas dos filmes (formação de filmes, brilho e resistência mecânica). Concluíram que a reação com melhor valor de condutividade foi de 2:1 HCl/anilina condutividade de  $2 \times 10^{-2} \text{S/cm}$  e 2:1  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /anilina condutividade de  $5 \times 10^{-2} \text{S/cm}$  com tempo de reação de 60 min para um filme auto-sustentável com boas propriedades mecânica.

**JEEVANANDA e SIDDARAMAIAH (2003)** sintetizaram e caracterizaram IPNs contendo PU/PMMA com polianilina dopado com ácido canforsulfônico (CSA). As IPNs contendo 2,5, 5,0, 7,5 e 12,5% de PANI(CSA) e PU/PMMA pura foram submetidas a análise de tensão-deformação e análise térmica de degradação (TGA). Constatou-se que a adição de PANI(CSA) nos teores de 0 e 12,5% aumentou o módulo de elasticidade de 1,15 a 1,38 MPa e a deformação na ruptura em tração de 61 a 23%, respectivamente, devido às interações física (-NH da PANI com -C=O do PU/PMMA) e a reticulação entre os polímeros. Nas análises de degradação térmica por TGA, observou-se que a adição de PANI(CSA), aumenta a estabilidade térmica das IPNs, segundo os dados de resíduo dos filmes na temperatura de 900°C.

Blendas e IPNs de polianilina e pré-polímero de poliuretano foram preparadas por mistura de solução dos polímeros em 2-metil-2-pirrolidona por **RODRIGUES et al. (2003)**. Após a mistura, os filmes foram obtidos por *casting* sobre placas de *teflon* e secos sob temperatura de 65°C por 3h, sob nitrogênio. Depois da cura foram dopados com ácido canforsulfônico. Os filmes foram caracterizados por infravermelho, análise térmica e medidas de condutividades. Estudos de infravermelho mostraram que a banda de -NH da PANI deslocou-se em  $20 - 25 \text{ cm}^{-1}$ , devido à formação de ligação de hidrogênio com o grupo carboxil da poliuretano. Os estudos de comportamento térmico dos filmes foram realizados por análise termo-dinâmico-mecânico (DMTA) das composições 75/25, 20/80 e 5/95 de

PANI/PU; apresentaram deslocamento da  $T_g$  para mais altas temperaturas, segundo os autores, referiu-se a este deslocamento ao aumento de certo grau de mistura das fases entre os polímeros. A composição com 30/70 PANI/PU apresentou-se condutividade de  $4 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ .

Na literatura, o que se observa em geral são estudos de condutividade elétrica, preparação dos filmes poliméricos e análises térmicas de blendas e de IPNs condutores. Entretanto, sabe-se que polímeros condutores e polímeros convencionais com grupos polares influenciam fortemente na propriedade mecânica e térmica de blendas e IPNs. Em trabalhos anteriores, estudou-se a influencia da reação de polimerização da poliuretana derivada do óleo de mamona (PUR) na mistura com poli(o-metoxianilina) (POMA). Foi observada a formação da ligação cruzada entre os polímeros, por análise de infravermelho e medidas de condutividade elétrica da composição de PUR/POMA 70/30 de  $10^{-3} \text{S/cm}$ . Estes resultados motivaram a continuação deste presente trabalho, com ênfase na investigação da influencia da ligação cruzada entre o PUR e a POMA nas propriedades mecânica e térmica da mistura de PUR/POMA, uma vez que os filmes depois de curados não dissolvem-se em solventes orgânicos ex. dimetilformamida e clorofórmio.

## 1.5 - Língua Eletrônica

O alimento é uma fonte de energia necessária para prevenir doença. Eles fornecem nutrientes que são as substâncias como: proteínas, carboidratos, gorduras, vitaminas, minerais, fibras e água. Cada um deles possui funções específicas e são fundamentais para o bom funcionamento do corpo. A escolha dos alimentos depende dos sentidos, como, paladar, tato, visão e olfato. Entretanto a limitação humana nos impede, muitas vezes, de identificar, classificar e distinguir um alimento contaminado do alimento não contaminado. Alguns dos alimentos, apesar de apresentarem boa aparência e cheiro, podem apresentar substâncias que levam, após a ingestão, a danos irreparáveis aos organismos e às vezes à morte. Por exemplo, algumas cooperativas do ramo de laticínio utilizavam substâncias químicas para aumentar a vida útil do leite longa vida. Essas

substâncias, no presente caso hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio, segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) e o Ministério da Agricultura (órgão que regula os alimentos produzidos no Brasil) levam a perda da qualidade do leite, reduzem a quantidade de nutriente e também podem causar danos irreversíveis ao seres humanos levando à morte.

Existem vários tipos de métodos analíticos que podem identificar e distinguir a qualidade dos alimentos. Técnicas como cromatografia gasosa (GC) (**SCOTT et al. 1978; NAGATA e OKA, 1996; FOCANT et al., 2004**) e cromatografia líquida (HPLC) (**THOMPSON e HATINA, 1979; SCHUSTER, 1988; SHABIR, 2003**) têm permitido a avaliação da qualidade de bebidas e alimentos. No entanto, esses equipamentos têm um custo muito elevado, a aquisição dos dados são lentos para uma indústria de alimento e os equipamentos exigem pessoas altamente treinadas para operação e manutenção.

Para contornar este problema, um dos métodos analíticos amplamente utilizados pela indústria alimentícia para identificação da qualidade dos alimentos são degustadores experientes. Estes degustadores são capazes de identificar e discriminar várias amostras de alimento através do reconhecimento de um padrão em sua memória. O processo de identificação e distinção dos alimentos pelo sistema biológico gustativo ocorre por meio de processo de interação físico-química de algumas moléculas presentes nos alimentos. Embora o processo de identificação de cada substância química presente em bebidas e alimentos não seja discriminatório, o sistema biológico identifica de maneira global. Entretanto, a limitação humana muitas vezes impede a classificação exata dos alimentos, por causa de excessivas análises sensoriais de qualidade dos alimentos e fatores inerentes a pessoa como condição física e psicológica destes degustadores.

De maneira semelhante ao sistema gustativo humano, a língua eletrônica, apresenta-se como uma ferramenta poderosa para análise da qualidade de alimento. A língua eletrônica é um dispositivo capaz de determinar quantitativamente, identificar, classificar e discriminar os alimentos de diferentes tipos (**TOKO, 1998; MATTOSO, 2001; CARVALHO et al., 2006**). A língua eletrônica vem sendo pesquisada em diversos estudos de novos materiais sensíveis (sensores poliméricos) e podem ser usados na indústria de alimentos, devido a sua rapidez e simplicidade. A língua eletrônica pode ser facilmente

utilizada para controle de qualidade de matéria prima, semi-acabados e produtos finais.

Basicamente, a língua eletrônica é composta de: porta-amostra, arranjo de sensores, sistema de controle (multiplexador) e sistema eletrônico de dados e um programa de reconhecimento de padrões. Na FIGURA 1.1 apresenta-se a montagem da língua eletrônica.

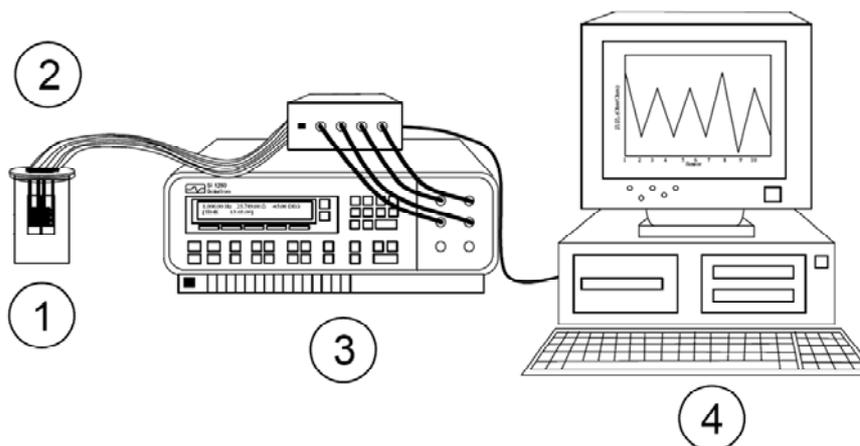


FIGURA 1.7 – Esquema da língua eletrônica: 1 porta amostra, 2 arranjo de sensores, 3 amplificador e gerador de sinal e 4 computador com software de aquisição de dados.

A aquisição dos dados se processa da seguinte maneira: as bebidas a serem analisadas entram em contato com o arranjo de sensores, através de interações físico-químicas. O arranjo de sensores produz uma “impressão digital” característica para cada analito. Estas interações provocar uma sensível mudança na resistência elétrica ou da capacitância da camada quimicamente sensível e então este sinal pode ser detectado pelo transdutor de sinal. O transdutor de sinal transfere este sinal para um amplificador e em seguida é transferido para a um sistema de reconhecimento de padrões, sistema este que possui programas computacionais que se prestam a esse tipo de análise que são redes neurais artificiais (RNA's) ou análise de componentes principais (PCA) (MATTOSO, 2001). Na FIGURA 1.8 apresenta-se o esquema de funcionamento de um sensor

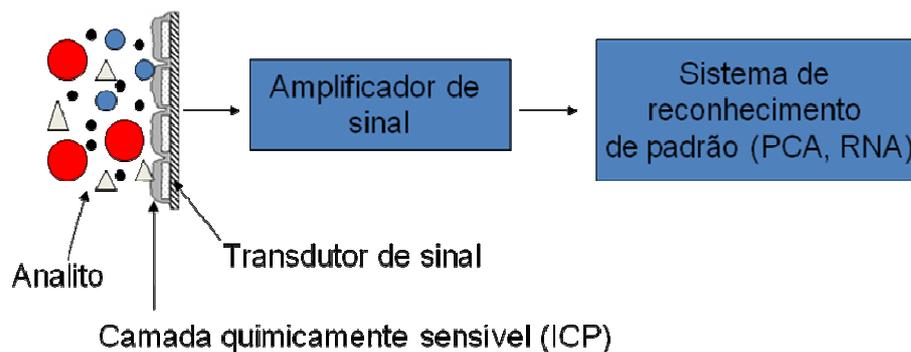


FIGURA 1.8: Esquema de funcionamento de um sensor.

### 1.5.1 - Sensores contendo polímeros condutores

Como vimos o sensor eletroquímico é um dispositivo transdutor que converte as informações advindas da mudança da espécie ou substância, em estudo, em um sinal elétrico que contém informações qualitativas ou quantitativas sobre esta substância. Entre os diferentes sensores, podemos destacar os de polímeros condutores. Neste caso o sensor é obtido pela deposição do filme orgânico sobre um substrato inorgânico ou orgânico contendo microeletrodos interdigitados. As propriedades do filme variam durante a interação do polímero com o analito e a mudança é detectada pelo microeletrodo. As principais vantagens do uso de polímeros condutores em sensores são: boa resposta a uma vasta quantidade de analitos; tempo de resposta e “recovery time” relativamente rápidos; baixo custo da matéria-prima, diversidade e disponibilidade de polímeros condutores (MEDEIROS et al., 2005). Eles têm sido utilizados recentemente em sensores de paladar, conhecido como língua eletrônica. Este tipo de sensor não especifica cada substância química do analito, ele simplesmente responde globalmente a todas as substâncias ou grupos de substâncias sofrendo efeitos aditivos e/ou supressivos devido às interações entre as espécies químicas. Do mesmo modo que o sistema gustativo humano o sensor responde globalmente por cinco paladares básicos que são: o salgado produzido principalmente por NaCl; o azedo produzido por íons de hidrogênio presente nos ácidos clorídrico, acético e em outras substâncias ácidas em geral; o amargo produzido por cafeína, quinino e MgCl<sub>2</sub>; o doce produzido por sacarose, glicose etc, e o umami produzido por glutamato monossódico, inossinato dissódico e guanilato dissódico, encontrados em carnes e em frutos do mar (TOKO, 2000; VENANCIO et al., 2001).

As deposições destes sensores a partir dos polímeros condutores podem ser realizadas pelo uso de diferentes técnicas: síntese eletroquímica que consiste em polimerizar o polímero condutor na superfície do eletrodo (**VENANCIO et al., 2001**), a técnica de auto-montagem que se baseia na interação eletrostática entre molécula e substrato (eletrodo) na solução contendo o polímero condutor (**LEITE et al., 2005**), e por *Langmuir-Blodgett* (LB), onde de uma subfase na superfície aquosa as moléculas são transferidas para um substrato sólido desejado (**FERREIRA et al., 2005**). Os equipamentos das técnicas de LB e a de eletroquímica, comparados com os equipamentos experimentais envolvidos na técnica de *self-assembly* são muito mais caros, o que torna a técnica de automontagem mais barata.

Encontra-se na literatura alguns trabalhos onde se utilizam polímeros convencionais e polímeros condutores como sensores gustativos em eletrodo interdigitados.

**CONSOLIN et al. (2001)** estudou a absorção, interação e crescimento dos filmes de poli(o-etoxianilina) (POEA) confeccionado pela técnica de *self-assembly* na detecção de herbicidas (atrazina, imazaquin e metribuzin) pelas técnicas de AFM, Uv-vis e impedância (língua eletrônica). Os resultados obtidos mostraram que a POEA dopada apresentaram uma maior interação com imazaquin do que atrazina, pela técnica de AFM e pela técnica de UV-vis, observaram o deslocamento da banda polarônica, 600 nm, para comprimento de onda mais alto, em relação à atrazina. Para as medidas de limite de detecção dos sensores contendo POEA, na língua eletrônica, observaram um limite de 0,005 mg/L de imazaquin bem abaixo das concentrações observadas pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA). Para os outros herbicidas, o sensor de POEA, obteve uma boa resposta.

**RIUL et al. (2001)** analisou soluções de metais de diferentes concentrações de  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  em água pura e soluções de sacarose, NaCl, HCl, Quinino e bebidas comerciais (águas minerais, suco de cana de açúcar, isotônico de tangerina, café, água contendo vitamina C), utilizando sensores depositados pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB). Sensores contendo filmes finos: de polianilina comercial de 16 meros, de polipirrol, ácido esteárico (SA) e sensores contendo compósitos de polipirrol/polianilina 16 meros e polipirrol/SA. Os sensores

distinguiram soluções de bebidas comerciais e também distinguiu-se as soluções de azedo (quinino), salgado (NaCl) e o doce (Sacarose) de diferentes concentrações, utilizando a ferramenta estatística análise de componente principais (PCA). E entre íons em solução de baixa concentração de Pb e Cr.

**BRUGNOLLO et al. (2008)**, por espectroscopia de impedância, analisou a resposta elétrica de capacitância de medidas cíclica de água e NaCl, em duas frequência fixa de 1KHz e 100Hz, para os filmes, de POEA/PSS, depositados pela técnica de *self-assembly* em que, observou-se as respostas rápidas de capacitância (na ordem de segundos), dos sensores dopados em ácido sulfúrico. Com um arranjo de sensores, os autores observaram boa distinção de concentrações de diferentes analitos como: salgado (NaCl), azedo (HCl), doce (sacarose) e amargo (quinino) utilizando análise de componentes principais (PCA).

Em um arranjo de seis sensores contendo: polianilina pura (PANI), complexo metálico de rutênio (Rutênio), polipirrol (PPy), **FERREIRA et. al. (2003)**, observou por PCA a distinção de soluções de NaCl, quinino, HCl, Sacarose e água pura, bem abaixo da detecção humana, concentrações de 1µM.

Com uma mistura polimérica contendo nanotubo de carbono (NT), **PIOGGIA et. al. (2008)** analisou cinco diferentes analitos (um carboidrato, dois sais, um sal fraco e um aminoácido) com um arranjo de três sensores com diferentes concentrações de NT (12, 15 e 18 mg/mL) em policaprolactona, uma resina com boas propriedades de adesão em substrato. Para cada concentração de analito foram utilizadas três diferentes frequências (100, 150 e 200 Hz) na aquisição dos dados de impedância. Nas análises das respostas de impedância dos sensores em diferentes concentrações dos analitos, observou-se que somente o sensor contendo 15 mg/mL, obteve melhor distinção dos analitos nas frequências analisadas.

Pela técnica de *Layer-by-layer*, **BORATO et al. (2006)** depositou filmes de poli(o-etoxianilina) (POEA), quitosana e nanopartículas de quitosana com poli(ácido metacrílico) sobre eletrodo cromo. Os filmes foram caracterizados e estudados camada por camada por Uv-vis e por microscopia de força atômica (AFM) para o controle e qualidade dos filmes. Deste estudo, observaram que a quitosana dispersa em POEA obteve melhor força de interação no substrato em relação aos polímeros estudados. Nos estudos de PCA dos dados de capacitância das respostas de um arranjo dos sensores na língua eletrônica, os sensores foram capazes de distinguir diferentes concentrações de solução diluída de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  a

$1 \times 10^{-7}$  mol/L e também da água ultra pura, obtendo uma boa separação dos conjuntos de dados.

Em outro estudo, **BORATO et al. (2004)** analisou a versatilidade de um arranjo de dez sensores depositados pelas técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) e pela técnica de *Layer-by-Layer* (LBL), com diversas camadas quimicamente sensíveis, com polímeros condutores como polipirrol (PPY), polianilina (PANI), complexo de rutênio (Rupy) e misturas contendo diferentes concentrações de massa de PPY/PANI/Rupy. Neste estudo, observaram a resposta em capacitância (na frequência de 1kHz) dos sensores na análise de vinho. Na análise dos componentes principais (PCA), observaram uma distinção de tipos de diferentes vinhos e diferentes padrões de sabores.

Com apenas dois eletrodos interdigitalizado, **FERREIRA et. al (2007)**, depositou filmes por Layer-By-Layer (LBL) de bicamadas de polibiguanida/ftalocianina e outro sensor contendo bicamadas de polianilina/ftalocianina, para análise da qualidade de 36 soluções de café na língua eletrônica. Neste estudo, utilizaram *software* livre estatístico (Weka), para comparar os dados da língua eletrônica com os valores da qualidade de café determinados pelos degustadores profissionais. Pelos resultados, obteve uma alta correlação entre a resposta da língua eletrônica e dos valores determinados pelos degustadores, acima de 0,95.

No estudo sobre a geometria dos microeletrodos interdigitados **WIZIACK et al. (2007)** estudou as diferenças de respostas de capacitância utilizando filmes finos de poli(o-etoxianiliana) (POEA) com poliestireno sulfonado (PSS) em soluções de varias concentrações de NaCl. Nestes estudos observaram que, com o aumento da área do eletrodo (números de pares de dígitos) aumenta a sensibilidade do sensor. Em outro estudo, os autores verificaram a resposta dos sensores sem filme e com filmes depositados em diferentes camadas para um micro eletrodo interdigitado. Observou-se o aumento da capacitância dos sensores com filme em relação aos sensores sem filme, principalmente para o filme com maior espessura contendo 20 bicamadas e, tiveram maior distinções das concentrações de NaCl analisadas.

**MEDEIROS et al. (2009)** sintetizou e depositou (por *self-assembly* e *casting*) filmes de nanofibra de polianilina sobre eletrodo interdigitalizado, para avaliação de qualidade de diversos tipos comerciais de sucos de laranja. Nos testes

de sensibilidade, observaram uma rápida resposta de capacitância em medidas cíclicas de água e ácido cítrico. Os sensores obtiveram uma boa resposta na distinção de tipos de sucos, pela análise estatística por PCA. E os mesmos sensores foram capazes de monitorar o envelhecimento de suco comercial “prontos para beber”, armazenados em temperaturas diferentes (5°C e 25°C) durante 5 dias.

Utilizando uma resina fenólica (PF) alternado com polímero condutor, poli(o-etoxianilina), no estado dopado com ácido canforsulfônico (CSA), (POEA(CSA)), **MEDEIROS et al. (2008)**, caracterizou por espectroscopia de infravermelho (FTIR) a reticulação dos filmes poliméricos, com e sem tratamento térmico. E pela técnica de espectroscopia na região do ultravioleta no visível (Uv-vis), estudou a cinética de crescimento dos filmes alternados de POEA(CSA)/PF, apresentando boa linearidade em relação ao POEA(CSA) pura. Os filmes ultrafinos depositados por LBL, de POEA(CSA)/PF com e sem ligações cruzadas, segundo os autores, apresentou boa regularidade da resposta cíclica (reprodutibilidade) e rápida resposta entre ácido e água.

Não existem trabalhos relacionados à análise de leite utilizando microeletrodos interdigitados para confecção de sensores à base de polímeros, em medidas de impedância elétrica. Também não há relatos de filmes finos poliméricos depositados em eletrodos interdigitados, utilizando a técnica de spin-coating, em medidas de impedância elétrica. Pela técnica de spin-coating é possível obter filmes finos e regulares. Estes filmes devem possuir estabilidade mecânica melhor do que os filmes ultra-finos produzidos por *self-assembly* e LB, e portanto deve também ser mais resistentes a analitos gordurosos como leite que precisa ser lavados mais intensamente sendo possivelmente mais apropriados como materiais sensíveis serem usados na língua eletrônica. A técnica de *spin coating* é simples e barata, sendo geralmente rápida a deposição dos filmes quando comparada com as outras duas técnicas. Neste trabalho a técnica de deposição de filme fino a ser utilizada será por *spin-coating*. Isto é possível uma vez que a blenda será obtida em solução de clorofórmio, solvente este bastante volátil.

## CAPÍTULO 2: OBJETIVOS DO TRABALHO

## 2 – OBJETIVOS DO TRABALHO

Esta tese teve como objetivos principais:

- Prepara e caracterizar a mistura de poliuretana derivada do óleo de mamona com polímero condutor, poli(o-metoxianilina), e estudar a influência das ligações cruzadas na propriedade mecânica e térmica destes materiais.

- Desenvolver um sensor para língua eletrônica, a partir de filmes finos de blendas de poliuretano com POMA, sobre eletrodos interdigitados produzido pela técnica de *spin-coating*, sob condições otimizadas, e verificar o comportamento elétrico dos sensores no estado dopado (HCl, TSA e CSA) e desdopados (NH<sub>4</sub>OH) em analitos previamente preparados. Verificar também a resposta elétrica em amostras reais, como o leite.

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

O poliuretano, de origem vegetal, que foi usado, foi fornecido pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos – USP, na forma de pré-polímero (F – 329) e polioliol (P21 – L). O polímero condutor utilizado foi a poli(o-metoxianilina) sintetizada via reação química do monômero anisidina (**MALMONGE e MATTOSO et al., 1995**). As misturas de polímeros foram obtidas misturando a solução de POMA dissolvida em um solvente apropriado com o pré-polímero e com o polioliol, nas proporções desejadas. Os filmes foram confeccionados pelo método *casting* e *spin coating* sobre laminas de vidros e também em microeletrodo interdigitados para posterior análise.

A escolha da POMA se deve ao fato desta ser solúvel em clorofórmio, solvente este que não reage com os componentes, pré-polímero e polioliol, permitindo assim a mistura da solução de POMA com esses componentes. Além disso, o fato do clorofórmio ser bastante volátil facilita a obtenção de filmes finos da mistura de PUR e POMA por *spin coating*.

#### 3.1- Reagentes

Os filmes auto-sustentáveis e os filmes finos foram preparados e dissolvidos em clorofórmio (Synth PA, Brasil). Os monômeros, Anilina, (Mallinckrodt Baker, EUA), Anisidina e fenitidina (Sigma Aldrich, EUA), foram destilados em sistema de destilação a vácuo. Para as sínteses dos polímeros condutores foram usadas soluções ácidas HCl (Aldrich 37%, EUA), básicas NH<sub>4</sub>OH (Synth 28-30%, Brasil) previamente preparadas e o oxidante dos monômeros foram usados Persulfato de amônio – APS (Merck PA, Brasil). Os ácidos canforsulfônico – CSA (Sigma Aldrich PA, EUA), e Ácido p-toluenosulfônico TSA (Sigma Aldrich PA, EUA) foram usados como dopantes para os sensores poliméricos. Os analitos cafeína (Synth, 99%, Brasil), Ácido Cítrico (Synth, 99%, Brasil), NaCl (QHemis,) e Sacarose (Mallinckrodt Baker, EUA) foram utilizados para caracterizar os sensores.

Para limpeza dos substratos de vidro foi utilizado Peróxido de hidrogênio (Synth, Brasil) e ácido sulfúrico (Synth, Brasil).

## **3.2 - Procedimentos Experimentais**

### **3.2.1 - Síntese química da POMA**

A síntese da POMA foi realizada de acordo com a literatura (**MATTOSO e MALMONGE, 1999; MATTOSO e MALMONGE, 2000**). O monômero, o-anisidina foi destilado sob vácuo para eliminar resíduos de oxidação ou impurezas.

O método empregado para síntese química da POMA envolveu excesso de monômero em ácido a baixa temperatura. O procedimento adotado foi o seguinte: dissolveu-se 23,7 mL do monômero anisidina em 300 mL de solução de HCl 1,0M, separadamente. Essas soluções foram resfriadas a 0°C. Em outro béquer dissolveu-se 11,5g do oxidante persulfato de amônio em 200 mL de HCl 1,0M e também resfriou-se a 0°C. Adicionou-se gota a gota a solução contendo o oxidante à solução do monômero, mantendo agitação constante à temperatura entre 0 e 2°C. Após 4 horas de reação a solução foi filtrada e lavada com acetona até que o resíduo da lavagem se tornasse incolor. O precipitado obtido apresentou uma cor verde escura característica do polímero no estado condutor (sal de esmeraldina – ES). O pó foi submetido ao processo de desdopagem pela adição de uma solução de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) 0,1M por 16 horas sob constante agitação à temperatura ambiente. Em seguida, foi feita a filtração e lavagem com acetona. Nessa etapa o pó apresentou uma cor azul escura, característica do polímero no estado não dopado (base esmeraldina – EB). Os pós foram então colocados para secar sob vácuo por 24 horas. O resíduo de POMA foi tratado como descrito no Apêndice 1.

### 3.2.2 - Preparação dos Filmes

As misturas de poliuretano (PUR) e POMA foram obtidas através do seguinte procedimento (diagrama esquemático na FIGURA 3.1 (b): primeiramente a POMA foi dissolvida em clorofórmio 1% em concentração m/v. Em seguida, o polioli previamente pesado foi misturado com a solução de POMA e este misturada com o pré-polímero também previamente pesado e diluído em clorofórmio. Os filmes foram obtidos derramando a solução final sobre substratos de vidro previamente postos em rotação de 3500 RPM (método *spin-coating*). A relação entre as massas do pré-polímero e do polioli foi de 10/7, estequiometria esta fornecida pelo fabricante. Filmes auto-sustentáveis das blendas foram obtidos derramando a solução final sobre lâminas de vidro (método *casting*).

O fluxograma abaixo ilustra o procedimento experimental utilizado para execução do trabalho.

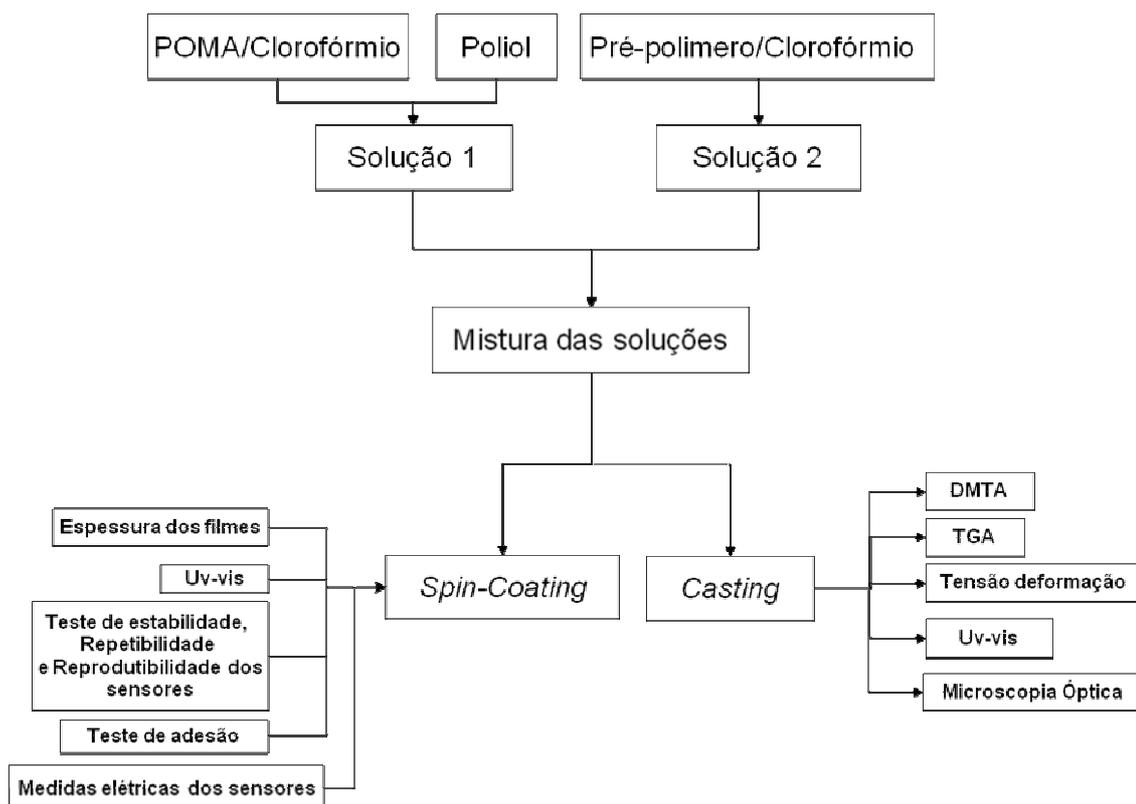


FIGURA 3.1 Fluxograma do procedimento experimental usado no estudo dos filmes confeccionados por *spin-coating* e *casting*.

### 3.2.3 - Preparação das misturas de polímeros

As misturas de poliuretano (PUR) derivado do óleo de mamona com poli(*o*-metoxianilina) (POMA), foram realizadas da seguinte maneira (diagrama esquemático na FIGURA 3.2): primeiramente dissolve-se a POMA em clorofórmio (POMA/CLO) numa concentração a 1% m/v (solução 1). Em seguida o polioli previamente pesado será misturado com a solução de POMA e deixado sob agitação constante (solução 2). O pré-polímero previamente pesado é misturado com 0,2 mL de clorofórmio e também deixado sob agitação constante (solução 3). A relação entre as massas do pré-polímero e do polioli foi sempre de 10/7. A blenda foi obtida misturando a solução 2 com a 3. A relação em massa da POMA/PUR foi determinada antes da mistura das soluções. Em seguida a solução final foi diluída para 0,5% em concentração de POMA com a adição de clorofórmio. Os filmes foram derramados no substrato de vidro (método *casting*), ou obtidos derramando uma pequena quantidade (0,1 mL) da solução diluída, em alta rotação (3500 rpm) em microeletrodo interdigitado ou substrato de vidro (método *spin-coating*). Os filmes de PUR-Clo são filmes de poliuretano que preparado em cloroformio e em seguida evaporado formando o filme PUR-Clo

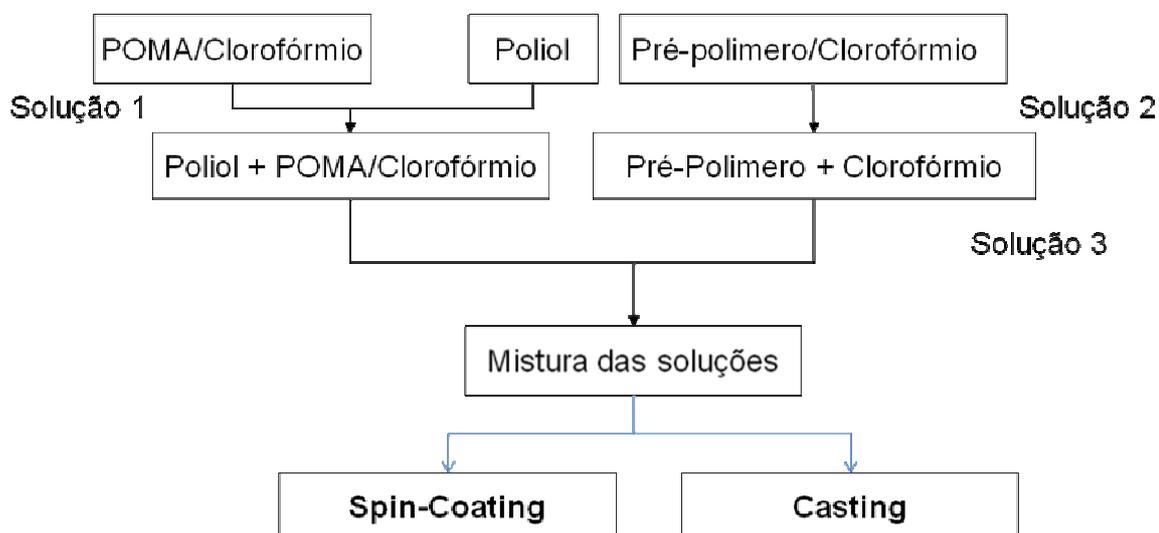


FIGURA 3.2 - Diagrama esquemático em bloco do procedimento usado para obtenção das misturas poliméricas.

### 3.2.4 – Método de preparação dos filmes

Os métodos mais utilizados para a preparação de filmes poliméricos finos e homogêneos são os métodos de spin coating e casting. Em ambos os métodos uma solução do polímero é depositado sobre um substrato desejado.

No método *casting*, FIGURA 3.3 (a), a solução polimérica é espalhada sobre substratos com o auxílio de uma pipeta e, em seguida, o solvente é eliminado por evaporação com o aumento da temperatura, resultando na formação de uma película (ou filme) do material desejado. Embora simples de ser realizada, a qualidade dos filmes formada depende, fortemente, de parâmetros com a temperatura, a taxa de aquecimento, a concentração da solução e o solvente utilizado. A vantagem desse método é a obtenção de filmes uniformes de variadas espessuras, incluindo a preparação de filmes auto-sustentáveis.

No método *spin-coating*, FIGURA 3.3 (b), a solução polimérica é depositada sobre um substrato desejado que, por meio de centrifugação, elimina todo o excesso da solução da superfície das lâminas. Como resultado, filmes finos e homogêneos são facilmente obtidos.

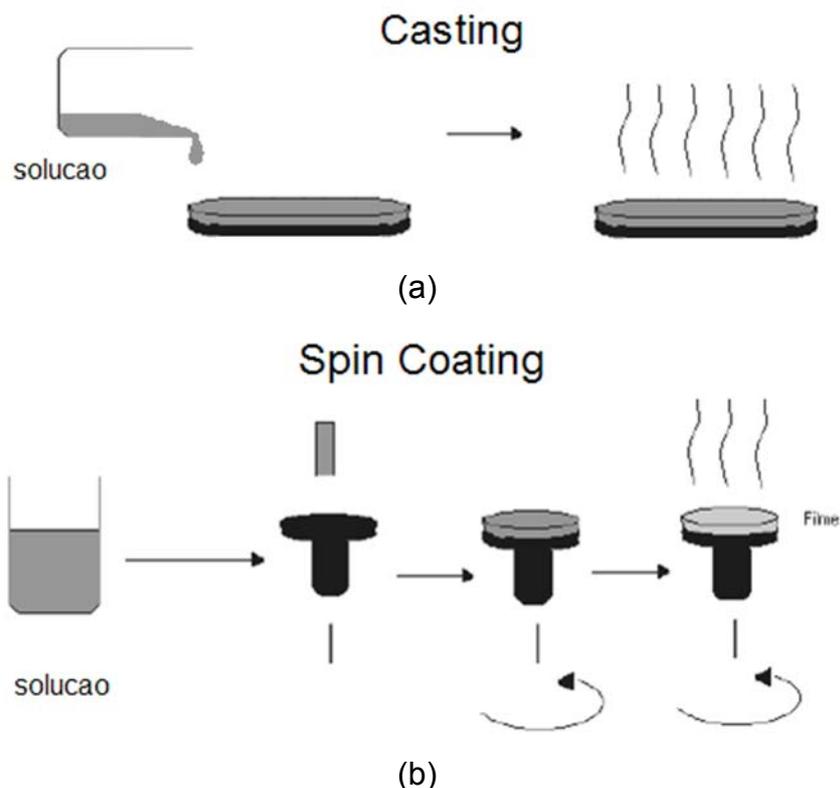


FIGURA 3.3 – Métodos de preparação de filmes: (a) filmes auto-sustentável e (b) Filmes finos em substrato de vidro ou microeletrodo interdigitados

### 3.2.5 – Microeletrodos interdigitados

Os microeletrodos interdigitados de ouro que foram utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Embrapa CNPDIA São Carlos - SP. As especificações destes microeletrodos são as seguintes: os microeletrodos contêm 50 pares de dígitos com 10  $\mu\text{m}$  de largura, 10  $\mu\text{m}$  de espaçamento e 0,1  $\mu\text{m}$  de espessura da camada de ouro. A FIGURA 3.4 apresenta-se uma ilustração de um microeletrodo interdigitalizado:

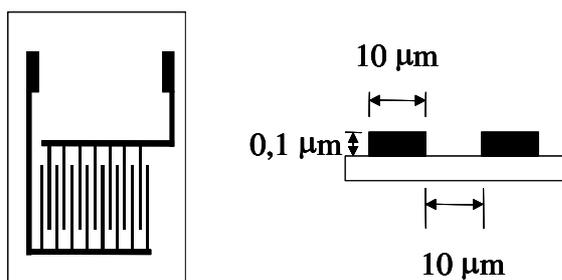


FIGURA 3.4 - Ilustração de um microeletrodo interdigitalizado (a) vista frontal e (b) vista de frente ampliado de um par de dígitos.

### 3.3- Equipamentos e métodos de medidas

No estudo das propriedades térmica e propriedades mecânicas (TGA, DMTA e tensão-deformação) e propriedade elétrica dos filmes poliméricos (capacitância e resistência) em campo alternado (ac), medidas de absorção (UV-Vis e FTIR), tornam-se importante ferramentas para a caracterização e análise dos materiais e sistemas estudados.

### **3.3.1 - Espectroscopia na região ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-vis-NIR)**

Os espectros de ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) foram obtidos através de um espectrofotômetro VARIAN CARY modelo 50. Para os filmes foram analisados sobre lâmina de vidro como suporte e faixa de análise de 290 nm a 1100 nm.

### **3.3.2 – Análise Termodinâmico-mecânica (DMTA)**

As análises termo-dinâmico-mecânico foram feitas no modo multi-freqüência na faixa de temperatura de  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$  com a taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e freqüência de 1 Hz. A distância entre pontos de contato variaram em torno de 15 a 17 mm e as espessuras dos filmes entre 10 a 100  $\mu\text{m}$ .

### **3.3.3 – Análise termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas foram realizadas, no intervalo de temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $800^{\circ}\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , usando atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) e atmosfera oxidativa (ar sintético), e vazão de  $60\text{ mL min}^{-1}$ . Usou-se cadinho de platina como porta-amostra.

### **3.3.4 – Resistência à tração uniaxial**

As análises de resistência a tração uniaxial foram realizadas em filmes com dimensões de 0,20 x 5 x 50 mm, utilizando uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC modelo DL3000 com célula de carga de 50 kgf utilizando uma velocidade do travessão de  $5\text{ mm}/\text{min}^{-1}$ .

### **3.3.5 – Avaliação da estabilidade dos filmes**

A estabilidade dos filmes foi avaliada através da cinética de desorção (perda do filme para a solução de lavagem em função do tempo). Os filmes de diferentes espessuras depositados sobre o substrato serão imersos em água destilada sob rigorosa agitação e/ou água corrente de torneira e a absorção UV-Vis foi medida em função do tempo utilizando um espectrômetro UV-Vis. Para um filme estável espera-se que o valor da absorção permaneça constante em função do tempo. Foram realizados testes de adesão dos filmes em substrato de vidro seguindo a norma técnica ASTM D 3359, norma esta usada em materiais que estejam revestidos com uma camada fina de revestimento ( $< 125 \mu\text{m}$ ), em que permite avaliar a qualidade da adesão dos filmes comparando-os com uma tabela de classificação da norma ASTM.

### **3.3.6 – Medidas elétricas ac em sensores**

As medidas elétricas (ac) foram realizadas em um medidor de impedância Solartron SI modelo 1260 Impedance/Gain – Phase Analyser com multiplexador de 40 canais. Foram analisadas as variações nas curvas de capacitância e resistência em função da faixa de frequência de 1 Hz a 10 MHz.

As medidas de impedância (capacitância e resistência) foram realizadas nos filmes depositados em microeletrodos interdigitados. O objetivo dessas medidas é estudar o processo de transporte no sistema microeletrodo-filme-solução, levando em conta o efeito da composição dos filmes e da tensão aplicada. Também foram realizadas medidas de frequência fixa para determinar a resposta e a reprodutibilidade dos sensores.

### **3.3.7 - Análise da resposta do sensor**

O tempo de resposta do sensor (*recovery time*), sua reprodutibilidade e estabilidade foram analisadas em função da composição dos filmes e do tipo de dopante (TSA, CSA e HCl) e desdopante  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A dopagem dos filmes em diferentes níveis foi obtida imergindo os filmes em soluções ácidas de  $\text{pH} = 2,00$  e em seguida lavados e analisados em substâncias-padrão previamente preparadas de diferentes concentrações.

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

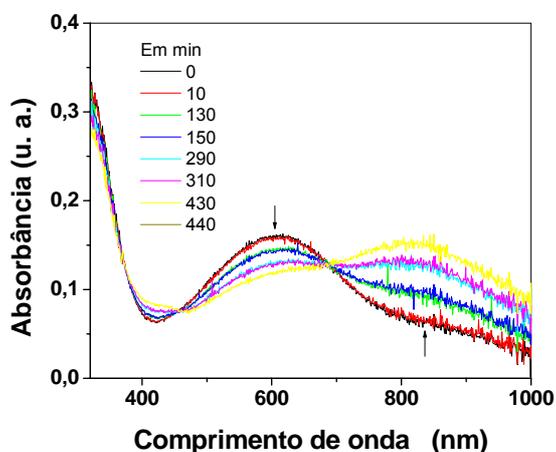
Nesta seção, serão apresentados os resultados e discussão deste trabalho em duas partes principais. A 1ª parte contém o estudo das propriedades térmicas e mecânicas da mistura de POMA e PUR. E a 2ª parte do trabalho apresenta o estudo dos sensores (sensibilidade, reprodutibilidade e estabilidade química e física) na língua eletrônica, a partir de filmes finos de misturas de poliuretano com POMA, sobre eletrodos interdigitados produzido pela técnica de *spin-coating*, sob condições otimizadas.

## 4.1 – Estudo dos filmes auto-sustentáveis.

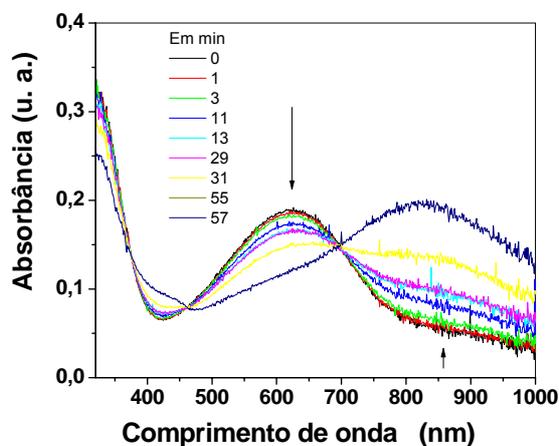
### 4.1.1 – Análise de Uv-vis dos filmes

Neste experimento, adotou-se a manipulação das concentrações iniciais, transformando uma reação bi-molecular em uma reação de pseudoprimeira-ordem. Ao contrário de uma reação de primeira ordem real, não se obtém o mesmo valor de  $k_{\text{aparente}}$  nos experimentos realizados com diferentes concentrações iniciais (Apêndice 2). A técnica utilizada foi o Uv-vis, que registrou em tempo real da diminuição de intensidade de absorção da banda com o tempo, referente à região de dopagem.

A FIGURA 4.1 ilustra o espectro de UV-vis para as misturas PUR/POMA 90/10, 70/30 e 50/50 dopadas em HCl 1M em diferentes tempos de dopagem. Foi observada uma diminuição da banda em  $\sim 630$  nm, atribuída a transferência de carga dos anéis benzenóides para o anel quinóide (**ADHIKARI. e MAJUMBAR, 2004; ALBUQUERQUE et al., 2000**), na qual, por conta da reação química do nitrogênio imina (-N=) com o HCl, passando do estado desdopado para o estado dopado.

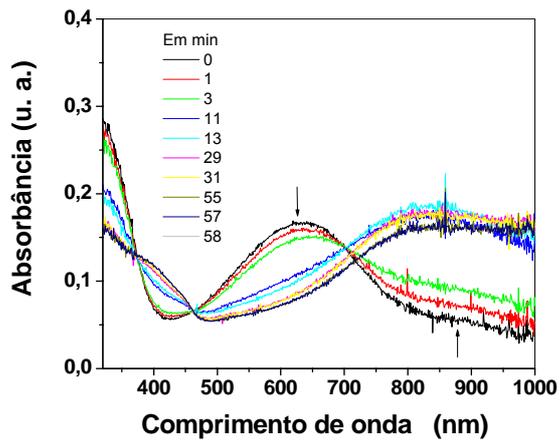


(a)

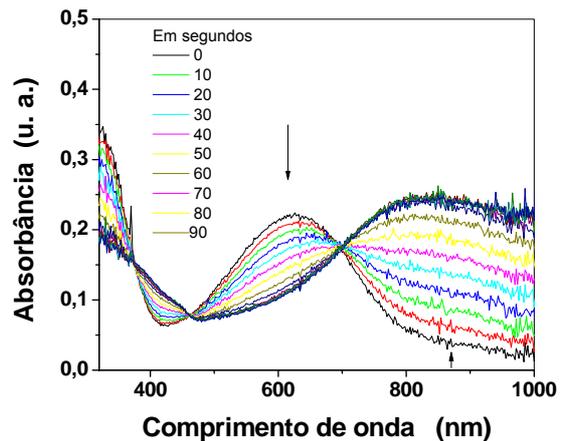


(b)

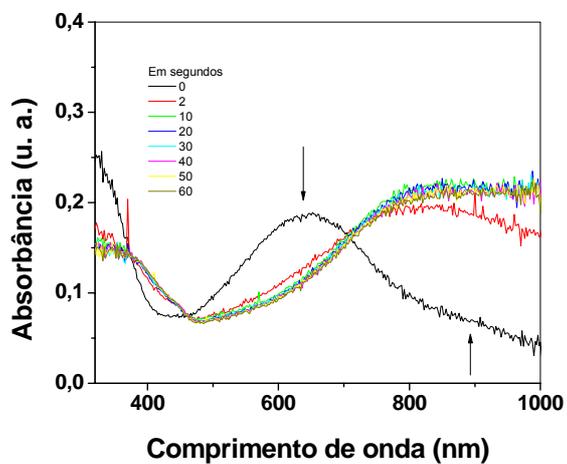
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, TÉRMICA E ELÉTRICA DE MISTURAS DE POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA E POLI (O-METOXIANILINA) PARA AVALIAÇÃO NA APLICAÇÃO COMO SENSORES PARA LÍNGUA ELETRÔNICA



(c)



(d)



(e)

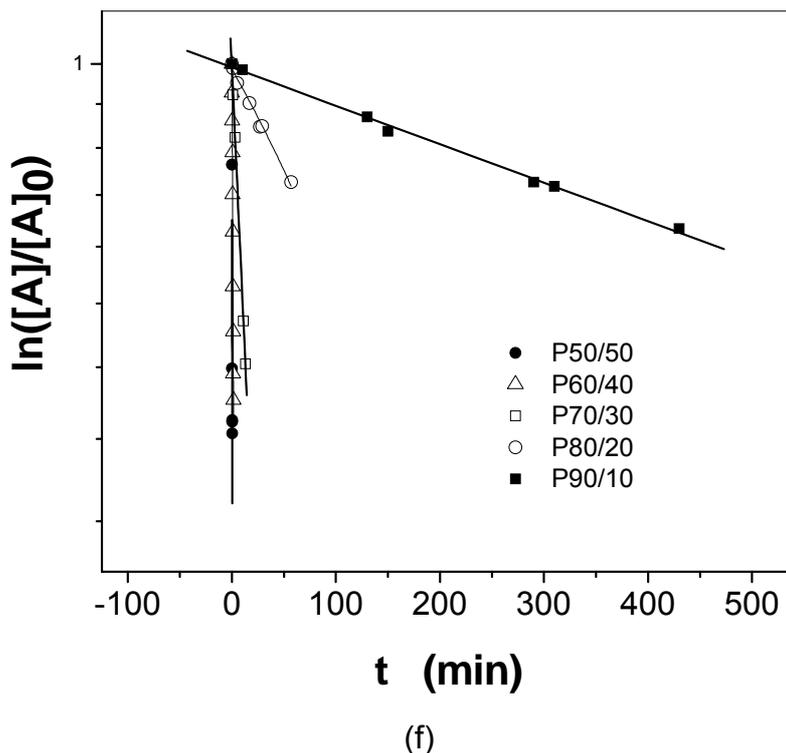


FIGURA 4.1 – Espectro de Uv-vis das Misturas PUR/POMA de (a) PU/POMA 90/10, (b) PU/POMA 80/20 (c) PU/POMA 70/30, (d) PU/POMA 60/40 e (e) PU/POMA 50/50 dopada em HCl 1M, em diferentes tempos de dopagem. Gráfico (f),  $\ln([A]/[A]_0)$  vs. Tempo (min) para determinação da constante de velocidade, onde  $[A]$  e  $[A]_0$  corresponde a concentração de  $-N=$  final e inicial, respectivamente.

TABELA 4.1: Composições das Misturas de PUR/POMA e valores do  $k_{\text{aparente}}$

Blenda PUR/POMA	$k_{\text{aparente}}$	Erro
90/10	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
80/20	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
70/30	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$
60/40	0,0071	$2,2 \cdot 10^{-4}$
50/50	0,026	$9,0 \cdot 10^{-3}$

Para os filmes de PUR/POMA 90/10, a diminuição da absorção da banda em 630 nm é menor em relação os filmes de PUR/POMA 70/30 e 50/50. Esta diferença pode estar relacionada com a presença do PUR, que dificulta a difusão dos íons dopantes e conseqüentemente diminui a velocidade da dopagem química da POMA pelo o ácido, FIGURA 4.1 (f). À medida que aumenta a quantidade de POMA na blenda, de 10% para 30%, aumenta a constante reacional, TABELA 4.1. devido a diminuição do conteúdo de PUR no filme.

#### 4.2.2 – Análise de degradação térmica dos filmes.

Nesta parte serão mostradas as análises do PUR-Clo e das misturas de polímeros em várias proporções (m/m), no estado não dopado. As análises foram iniciadas à temperatura ambiente realizou-se varredura até 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, utilizando nitrogênio como gás de arraste.

A degradação térmica da POMA, PUR-Clo e das misturas PUR/POMA, foram analisados por termogravimetria. Os termogramas da POMA, PUR-Clo e das PUR/POMA estão apresentados na FIGURA 4.2. e na FIGURA 4.3 são os resultados da 1ª derivada das curvas de decomposição dos filmes.

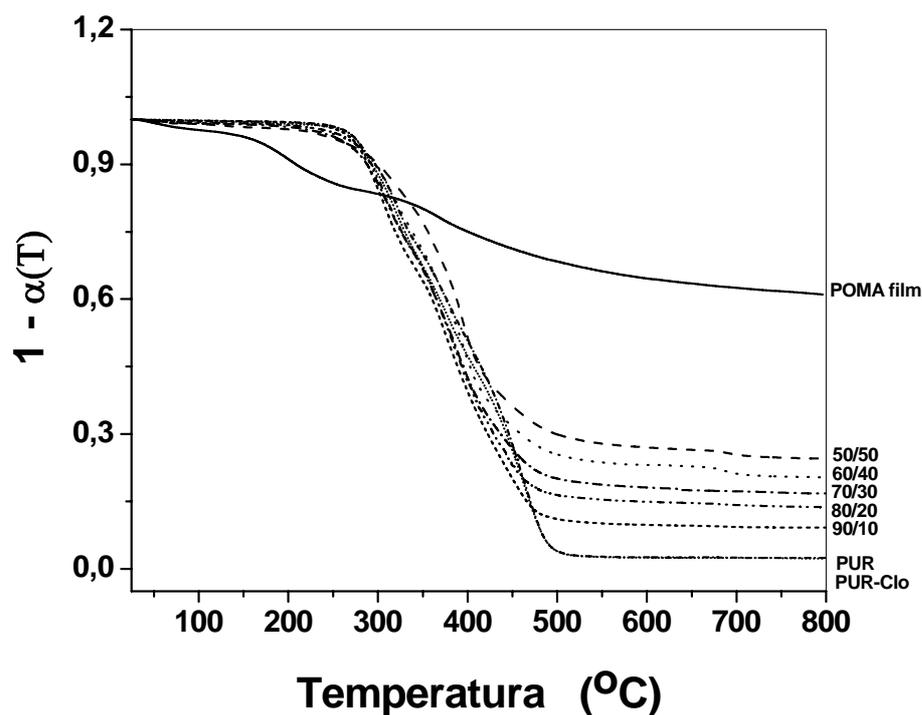


FIGURA 4.2 – (a) Gráfico de perda de massa das misturas PUR/POMA, PUR e POMA filme, na taxa de aquecimento de 10°C/min, com fluxo de 60 ml/min em Nitrogênio.

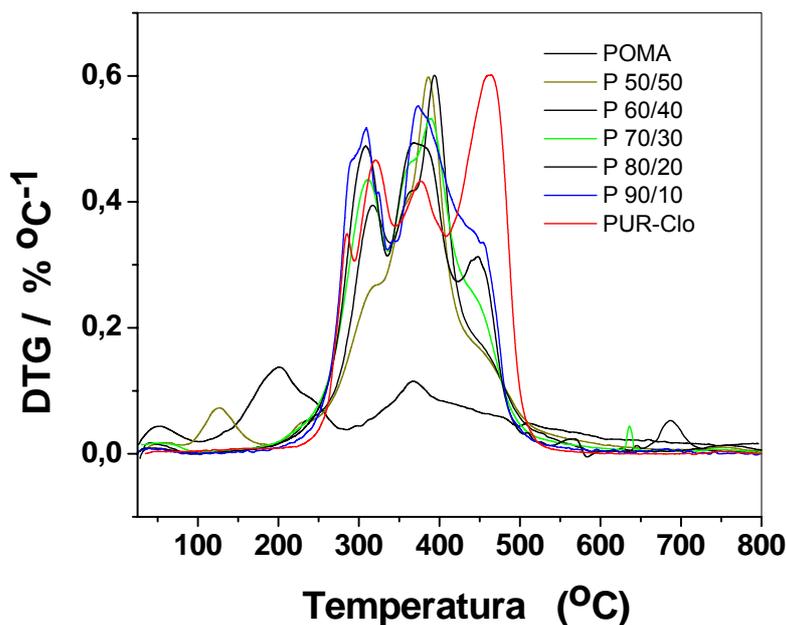


FIGURA 4.3 - 1ª derivada da curva de decomposição dos filmes.

Observa-se que o termograma do PUR-Clo, é estável até 250 °C, e acima desta temperatura demonstra três processos de perda de massa nas faixas de temperatura de 254 a 348 °C, 329 a 429 °C e 429 °C a 562. O primeiro processo na faixa de 254 a 348 °C, corresponde à perda de massa de 10,1 a 16,3%, que é atribuída à perda de massa da mistura contendo hidrocarbonetos linear de óleo de mamona e ou oligômeros (LEE e KIM, 1984; BEGUN et al., 2004). O segundo e o terceiro processo, corresponde 329 a 429 °C. A perda de massa na faixa de 28.7–37.2% e de 409 a 562 °C à perda de massa de 41.6–45.0%, atribuído à degradação completa do PUR-Clo. Na FIGURA 4.2, observa-se para a POMA a ocorrência de três processos de perda de massa. O primeiro, no intervalo de 25 °C a 100 °C, é atribuído à saída de moléculas de água (4%) (GUPTA e UMARE, 1992; GAZOTTI e PAOLI, 1996). O segundo e o terceiro, no intervalo de 110 °C a 280 °C e de 310 °C a 600 °C, respectivamente, são atribuídos à degradação estrutural do polímero. Para as misturas PUR/POMA 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40 a perda de massa teve início acima de 250° C; abaixo desta temperatura, as misturas tiveram as mesma características do PUR-Clo e, acima de 250°C ocorre a degradação de ambos os polímeros, sendo mais acentuada à medida que diminui o conteúdo de POMA nas misturas. Para a blenda 50/50 a perda de massa teve início na faixa de 88 a 190°C,

que pode ser atribuída ao início da degradação da POMA na blenda; nas temperaturas mais elevadas, faixa de 200 a 500°C, é atribuída à degradação da mistura dos polímeros.

A estabilidade térmica das misturas e dos polímeros puros, POMA e PUR-Clo, foram avaliadas e comparadas usando o índice de oxidação térmica (OI) que foi calculado sobre o teor de cinza (CR) dos materiais degradados, de acordo com a equação empírica (Equação 3.1) e por *integral procedural decomposition temperature* (IPDT) (Apêndice 3), que foi determinado pela área do termograma, sendo que ambos os métodos descritos foram deduzidos por Doyle (**DOYLE, 1961, WENDLANDT, 1986; CHIU et al., 2008**), na determinação de estabilidade térmica de polímeros.

$$OI * 100 = 17,5 * 0,4CR \quad (3.1)$$

TABELA 4.2 – Valores de degradação de T<sub>0</sub>, temperatura no início de degradação e T<sub>50</sub> temperatura de degradação em 50% perda de massa e teor de cinzas, IPDT e OI.

PUR/POMA	T <sub>0</sub>	T <sub>50</sub>	Cinzas (%)	IPDT (±2%)	OI
100/0	280	391	2,3	376,0	0,16
90/10	278	381	9,2	509,9	0,64
80/20	277	385	14,0	574,8	0,98
70/30	277	386	16,0	624,1	1,12
60/40	265	394	22,5	708,6	1,58
50/50	263	397	26,0	802,5	1,82
0/100	167	-	61,1	1200,2	4,28

Na TABELA 4.2, observa-se que os índices de OI e de IPDT apresentam altos valores em relação à PUR-Clo e aumentam à medida que aumenta o conteúdo de POMA. Estes valores, segundo o método de Doyle, indicam que as misturas apresentam alta estabilidade térmica em relação ao PUR-Clo. E os dados de T<sub>0</sub> (temperatura de degradação *onset*), e T<sub>50</sub> (temperatura em 50% de perda de massa), que também são indicativos de estabilidade térmica de materiais, confirmam a estabilidade térmica das misturas. De maneira semelhante, **JEEVANANDA e SIDDARAMAIAH (2003)** estudaram as propriedades físicas e química de IPNs de poliuretano derivado do óleo de mamona com poli(metil metacrilato) com diferentes conteúdo de Polianilina dopado com CSA. Os autores observaram por TGA, que a estabilidade térmica dos IPNs aumentou devido à formação de ligação de hidrogênio.

### 4.2.3 – Análise termo-dinâmico-mecânico dos filmes

As análises termo-dinâmico-mecânicas foram realizadas com o objetivo de estudar as relaxações mecânicas dos polímeros PUR-Clo e da mistura de polímeros PUR/POMA através do comportamento do  $E'$ , e  $\tan\delta$  em função da temperatura para relacionar os dados obtidos com a formação de ligações cruzadas e transição vítrea.

A curva de temperatura de transição vítrea do PUR-Clo e das misturas PUR/POMA está demonstrada na FIGURA 4.4.

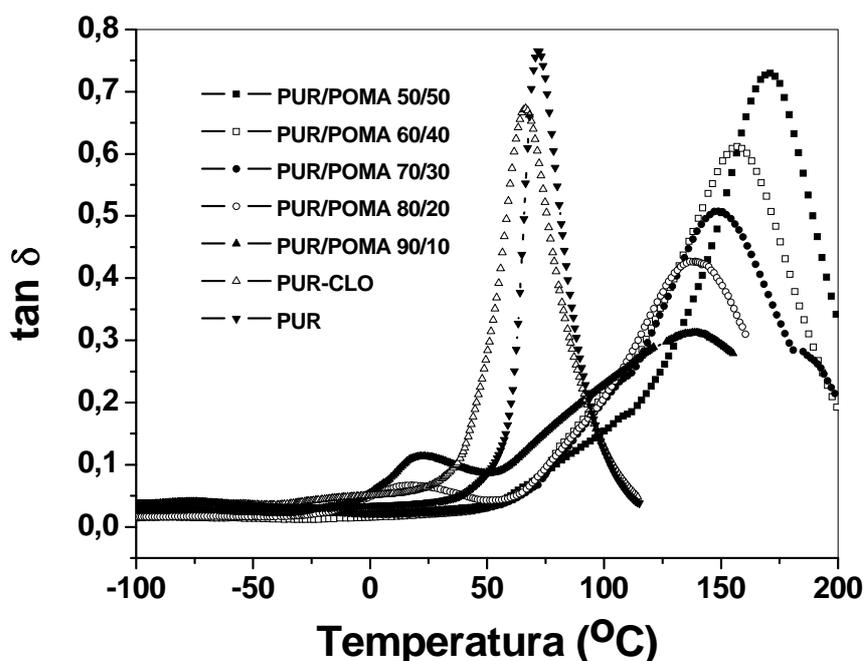


FIGURA 4.4 - Curva de DMTA  $\tan\delta$  vs. Temperatura, para filmes de PUR e Misturas PUR/POMA. Taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e frequência de 1 Hz.

Observa-se que com o aumento de conteúdo de POMA na mistura de PUR/POMA dada pela temperatura no pico da curva desloca para mais altas temperaturas. Porém, o perfil da curva muda (largura e altura do pico da  $T_g$ ) com o aumento do conteúdo de POMA. Este comportamento está relacionado com a homogeneidade e a amplitude dos movimentos das cadeias poliméricas. O restrito

movimento das cadeias poliméricas causa à redução da capacidade de relaxação, diminuindo a intensidade, isto é, a região heterogênea onde a cadeia que se encontra em movimento, conduzindo ao alargamento do espectro de relaxação (GLATZ-REICHENBACH et al., 1994; FITZ et al., 2000). Na FIGURA 4.5, ilustram-se as curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura. Observa-se que os valores de  $E'$  para temperatura abaixo de  $T_g$  (região elástica) é maior para as misturas com maiores conteúdos de POMA. Acima de  $T_g$ , na região plástica, ocorre o aumento do módulo de armazenamento em função do conteúdo de POMA.

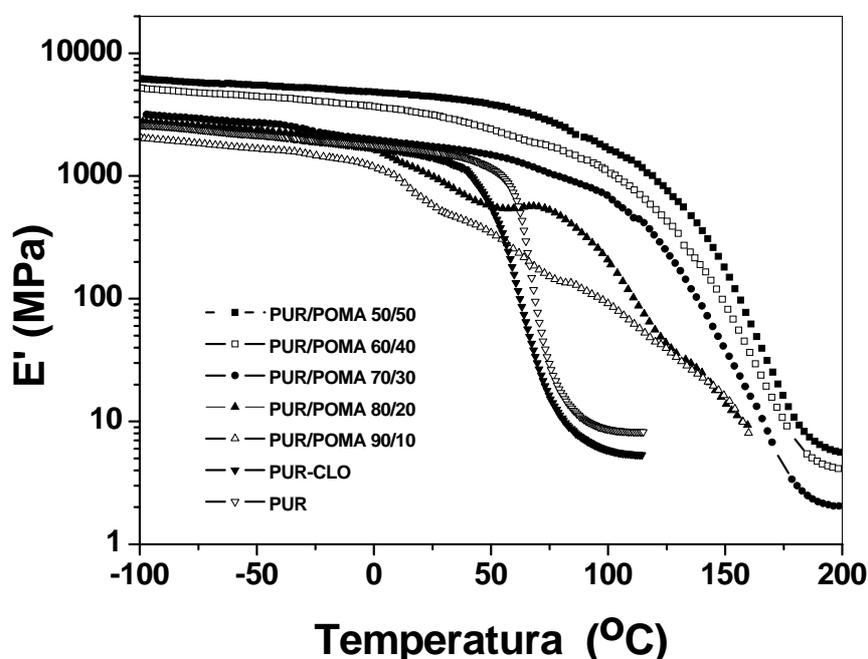


FIGURA 4.5 - Curva de DMTA  $E'$  (módulo de armazenamento) vs. Temperatura, para filmes de PUR e Misturas PUR/POMA. Taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e frequência de 1 Hz.

TABELA 4.3 – Valores dos resultados de E' vs Temperatura

PUR/POMA	Magnitude do tan $\delta$	T <sub>g</sub> / °C	d (g/cm <sup>3</sup> )	E <sub>r</sub> ' (MPa) (200°C)	M <sub>c</sub> (mol/m <sup>3</sup> )
100/0	0,67	66,0	1,10	-	-
90/10	0,31	138,1	1,00	-	-
80/20	0,43	138,1	1,00	-	-
70/30	0,51	148,2	1,00	2,3	195
60/40	0,61	157,0	0,98	3,8	322
50/50	0,73	171,2	0,98	6,1	517

Densidade, d; módulo elástico na região borrachosa E<sub>r</sub>' e M<sub>c</sub>, densidade numérica de ligações

Na TABELA 4.3, o módulo elástico na região borrachosa, E<sub>r</sub>, das misturas de PUR/POMA 70/30, 60/40 e 50/50 (misturas que não apresentaram ruptura na temperatura de 200°C) estão demonstrados e calculados acima da T<sub>g</sub> das misturas, 200°C. A densidade de ligação cruzada foi calculada usando o método de número médio de unidade estrutural entre as ligações cruzadas, M<sub>c</sub> (CARL et al., 1983; CHEN et al., 2006; QAZVINI e MOHAMMADI, 2005):

$$M = \frac{3dRT}{E_r} \quad (3.2)$$

em que d é a densidade dos polímeros em g/cm<sup>3</sup>, E<sub>r</sub> é o módulo de armazenamento após a T<sub>g</sub>, T a temperatura em Kelvin e R a constante universal dos gases.

Pelo cálculo da densidade de ligação observa-se o aumento dos valores à medida que o conteúdo de POMA aumenta (TABELA 4.3). Isto se deve ao fato de um grande número de ligações cruzadas entre o grupo –NCO do pré-polímero reagir com o grupo –NH da POMA. Em trabalhos anteriores, observou-se pela técnica de FTIR a reação de cura das misturas PUR/POMA 50/50. Com a técnica verificou-se que a banda –NH- da POMA diminuía com a progressão da reação química de –OH do polioliol com o –NCO do pré-polímero (ALVES et al., 2007).

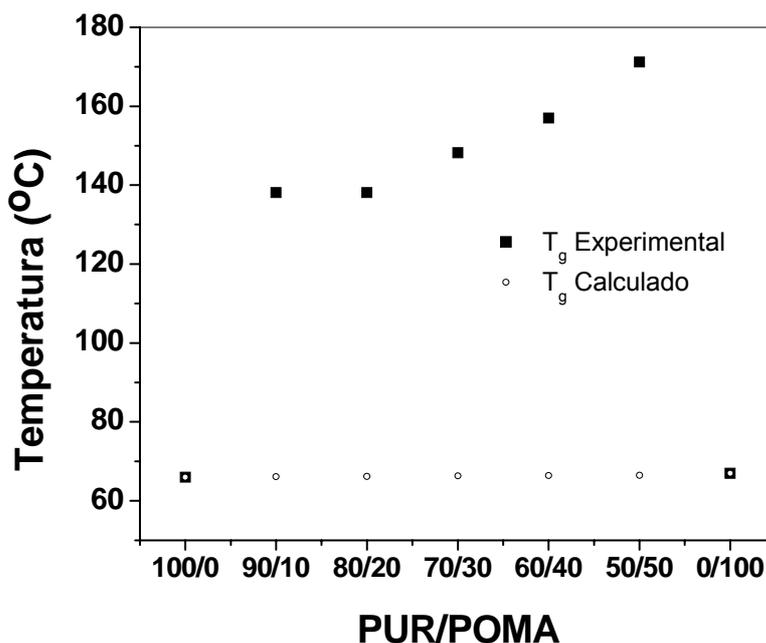


FIGURA 4.6 – Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), em 1Hz, (baseado no pico de temperatura de  $\tan \delta$ ) vs. a composição PUR/POMA. Temperatura de transição vítrea calculada pela equação de Fox vs. a composição de PUR/POMA. ( $T_g$  da POMA pura foi determinada por DSC (ALVES et al., 2010))

A FIGURA 4.6 apresenta os dados das transições vítreas calculado (equação de Fox, Equação 1) e experimental em forma de gráfico. Observa-se que os dados de  $T_g$  calculados da Equação de Fox não reproduziram os mesmos valores de  $T_g$ , comparados com os resultados adquiridos das análises de termo-dinâmico-mecânico. Isto é, com o aumento de conteúdo de POMA na mistura de PUR/POMA, aumenta a  $T_g$ ; este aumento pode estar relacionado com a rigidez da cadeia polimérica da POMA e também com a formação de ligações cruzadas entre os polímeros.

Portanto, através dos resultados apresentados da equação de Fox e os resultado das análises termo-dinâmico-mecânicas, os filmes da mistura de PUR com POMA não apresentaram características que definam como blenda, mas os a mistura de PUR/POMA apresentam como característica de IPNs. Pelos resultados de  $T_g$  por DMA, os filmes poliméricos tiveram  $T_g$  muito acima da  $T_g$  calculada teoricamente pela equação de Fox.

#### 4.2.4 – Análise mecânica dos filmes

Os ensaios de tração de PUR-Clo e as misturas poliméricas de PUR/POMA foram realizados em filmes obtidos sem extensor. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e os resultados aqui apresentados, representam a média de 5 determinações realizados para cada composição. Os resultados estão apresentados na FIGURA 4.7 e na TABELA 4.4.

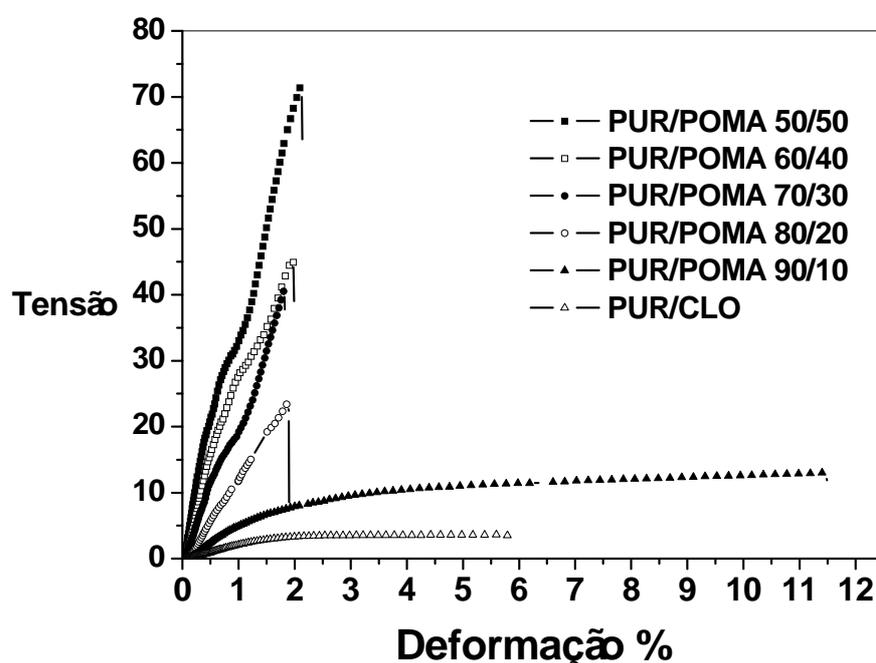


FIGURA 4.7 – Curva de tensão-deformação dos filmes auto-sustentáveis, sob tração uniaxial para as misturas de PUR/POMA, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 e PUR/CLO.

TABELA 4.4 – Valores dos dados da tração uniaxial dos filmes auto-sustentáveis.

Composição	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão na Ruptura em tração (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Deformação na ruptura em tração (%)
PUR-Clo	$0,3 \pm 0,04$	$3,3 \pm 0,9$	$3,5 \pm 0,7$	$5,8 \pm 0,9$
PUR/POMA 90/10	$0,4 \pm 0,03$	$13,0 \pm 1,0$	$6,9 \pm 0,8$	$11 \pm 1,1$
PUR/POMA 80/20	$1,5 \pm 0,2$	$23,4 \pm 0,7$	-	$2,0 \pm 0,3$
PUR/POMA 70/30	$2,5 \pm 0,5$	$40,7 \pm 0,8$	-	$2,0 \pm 0,2$
PUR/POMA 60/40	$3,1 \pm 0,6$	$45 \pm 1,0$	-	$2,0 \pm 0,1$
PUR/POMA 50/50	$4,1 \pm 0,4$	$70 \pm 2,0$	-	$2,2 \pm 0,3$

Pela FIGURA 4.7, pode ser visto que o aumento no conteúdo de POMA leva o aumento da tensão para as misturas. Para os filmes de PUR/POMA 50/50 os valores de módulo de elasticidade e de tensão na ruptura apresentaram-se mais altos, em contrapartida, a deformação na elongação diminuiu (TABELA 4.4); este comportamento é semelhante ao de materiais rígidos. Já para o PUR/Clo apresentou-se valor de módulo mais baixo em relação às misturas, comportamento semelhante ao de materiais viscoelásticos (**OTTENBRITE et al., 1987; ELIZABETE et al., 2001; CALLISTER, 2001**). A POMA possui uma estrutura rígida por causa dos anéis benzenóides, que contribui para o aumento da tensão da ruptura e módulo de elasticidade (**MATTOSO e MALMONGE, 1999; LASKA, 2004; JEON et al., 1999; FAEZ et al., 1999**). Ao contrário de outros materiais semicondutores, como por exemplo, nanotubo de carbono, o aumento de massa acima de 30% de conteúdo de POMA na mistura não causa a formação de agregados, e os filmes não ficam quebradiços quando processados por *casting*. Como resultado, ocorre à melhoria da propriedade mecânica, em termos de resistência a tração.

#### 4.2.5 – Análise óptica dos filmes

A micrografia superficial dos filmes foi estudada por microscopia óptica, tendo como objetivo avaliar a existência de agregados e determinar sua influência na propriedade mecânica e na propriedade elétrica dos materiais estudados.

Na FIGURA 4.8 demonstra as micrografias dos filmes da mistura de PUR/POMA 90/10 e PUR/POMA 50/50. Pela FIGURA pode se observar duas fases separadas. Uma com a presença de agregados, que pode ser atribuída à concentração de massa de polímero condutor, que corresponde à região mais escura; e outra região mais clara, que pode ser atribuída à concentração de PUR. Em trabalhos anteriores (**Alves et al, 2007**), a PUR contendo apenas 10% de POMA teve um aumento de 100 vezes no valor da condutividade em relação ao PUR-Clo e com 50% de POMA na mistura, o valor da condutividade atinge  $\sim 10^{-3}$  S/cm. Este aumento é devido ao maior número de ligações entre a fase POMA no filme.

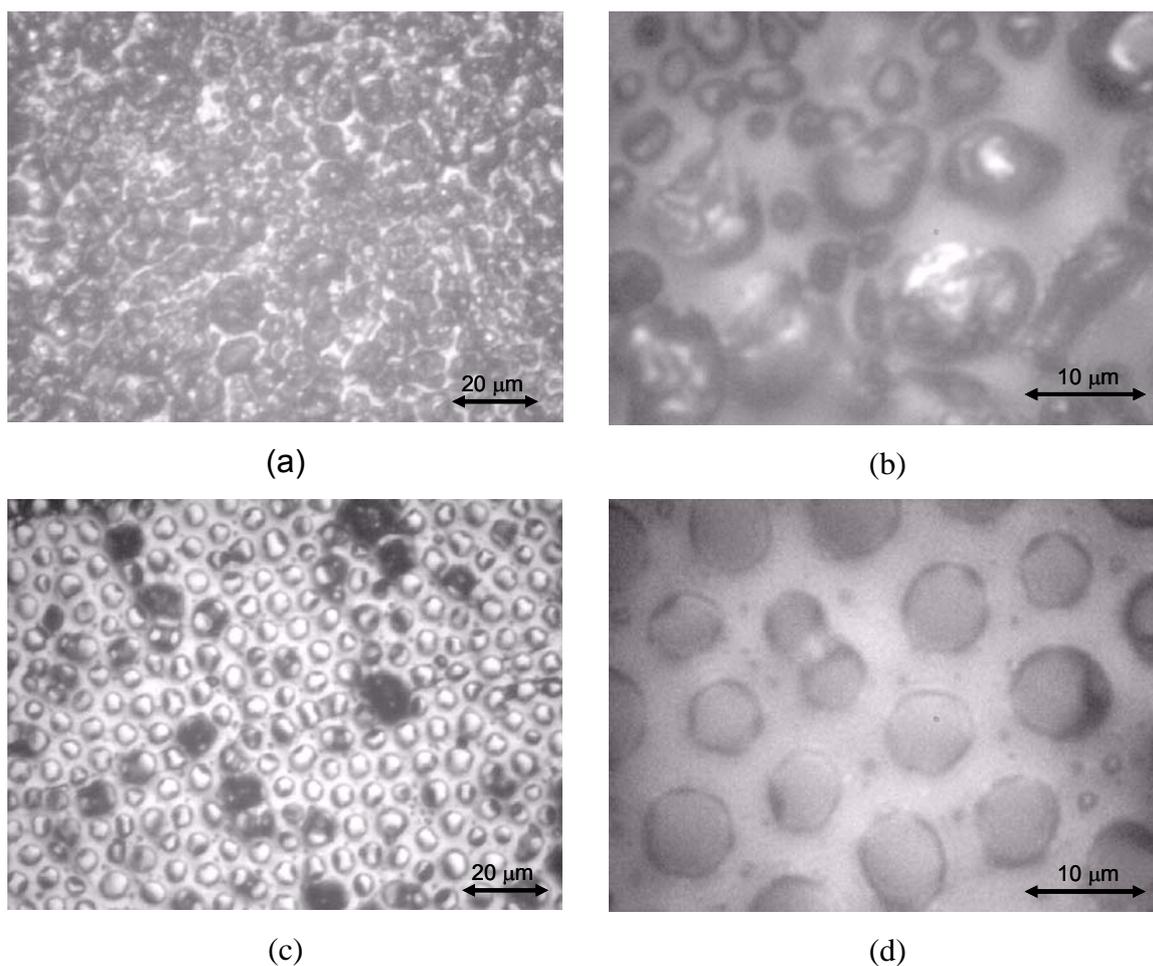


FIGURA 4.8: Micrografias ópticas da superfície das misturas PUR/POMA 50/50 (a) 100x e (b) 400x e PUR/POMA 90/10 (c) 100x e (d) 400x

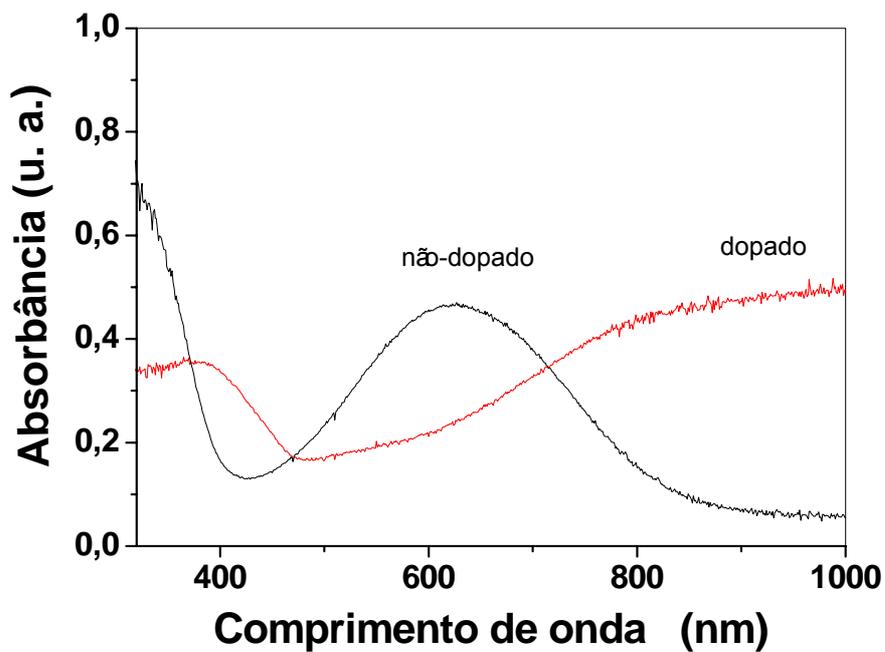
## 4.2 - Teste dos sensores

Nesta parte do trabalho, primeiramente, foram estudadas as propriedades ópticas dos filmes finos depositados por spin-coating, tendo com o objetivo determinar o ponto isobéptico e a absorvidade molar dos filmes. A partir dos dados de ponto isobéptico foi possível realizar estudos de estabilidade química e física dos filmes finos. Na sequência, foram realizados estudos de sensibilidade e de reprodutibilidade (resposta elétrica em capacitância e resistência) dos filmes depositados por spin-coating sobre eletrodos interdigitados (sensores) em analitos em diversas concentrações e paladares diferentes, como azedo, doce, amargo e

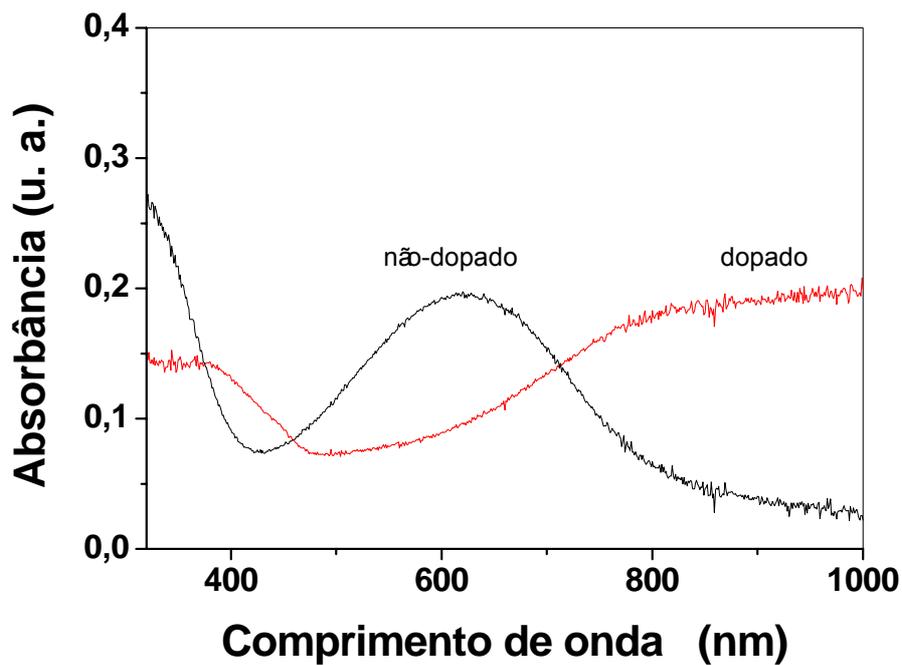
salgado. No final, foram feitos testes de resposta dos sensores em amostras de leites, com intuito de analisar o comportamento dos sensores em amostras reais.

#### 4.2.1 – Espectroscopia de absorção na região UV-Vis-NIR

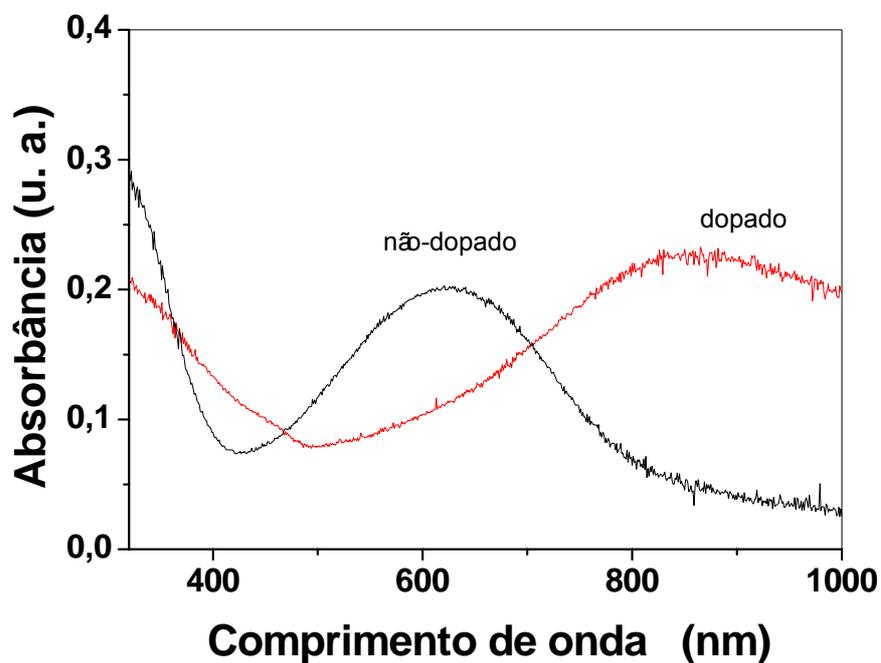
A FIGURA 4.9 (a), (b) e (c), mostra, respectivamente, os espectros de absorção no UV-Vis dos filmes finos de POMA, filmes de mistura de PUR/POMA 10/90 e PUR/POMA 30/70, obtidas pelo método de spin-coating.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.9 - Espectros de Uv-vis do filme (a) POMA pura (b) PUR/POMA 10/90 e (c) PU/POMA 30/70, depositada por spin-coating, não dopado e dopado em HCl pH 1,6.

Os espectros dos filmes finos PUR/POMA 10/90 e 30/70 não dopada, FIGURA 4.9 (b) e (c), possuem as características típicas da POMA não dopada, FIGURA 4.9 (a), e apresentam respectivamente duas absorções: uma em torno de 320 nm atribuída a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  de sistemas conjugados e a outra em 630 nm atribuída a transferência de carga dos anéis benzenóides para os anéis quinóides (ADHIKARI e MAJUMBAR, 2004; ALBUQUERQUE et al., 2000).

O filme de POMA e o filme de PUR/POMA 10/90 no estado dopado (FIGURA 4.9 (a) e (b)), exibem duas bandas de absorção, uma em 390 e uma banda larga e estendida a partir de 700 nm. A absorção em 390 nm é característica de transição eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  de segmentos benzenóides da forma esmeraldina, e a banda larga, esta associada à transições excitônicas (excitação de elétrons dos orbitais moleculares ocupados de maior energia – HOMO  $\pi_b$  – dos anéis benzenóides para os orbitais moleculares vazios de menor energia – LUMO  $\pi_b$  – dos anéis quinóides) dos pólarons (ALBUQUERQUE et al., 2000; ADHIKARI e MAJUMBAR, 2004).

O fato da banda ser estendida está associada à estrutura conformacional da POMA, ou seja, a POMA na composição de PUR/POMA 10/90 na forma de filme apresenta uma estrutura conformacional estendida, devido a dopagem secundária (MACDIARMID e EPSTEIN, 1995). A dopagem secundária é caracterizada pela força de interação do contra-íon do ácido, do nitrogênio amina da POMA, da polaridade do solvente e da polaridade do Polímero matriz. Observa-se que com o aumento da PUR na mistura (FIGURA 4.9 (c)), a segunda banda fica mais definida. Este resultado mostra que a PUR influencia a conformação da POMA na mistura. O grupo carboxila da poliuretana compete com o contra-íon do ácido clorídrico ( $\text{Cl}^-$ ) na interação com o nitrogênio amina da POMA, através de interações de ponte de hidrogênio, FIGURA 4.10.

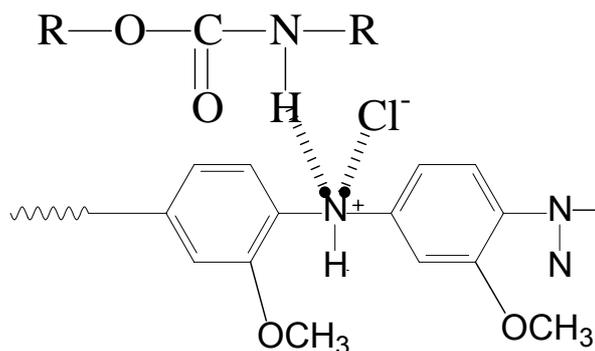


FIGURA 4.10 - Representação esquemática de interação. O grupo carboxila da uretana e o contra-íon do ácido clorídrico competindo com nitrogênio amina da POMA.

Resultados semelhantes foram encontrados por **LASKA (2004)**, onde o autor observou, pela técnica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), e por espectroscopia do ultravioleta (Uv-Vis), que as conformações estruturais da polianilina dependem de diversos fatores, tais como a natureza química do dopante, do solvente e dos polímeros matrizes, que conseqüentemente vão influenciar na sua condutividade.

#### 4.2.2 – Determinação do pontos isobéstico e da absortividade molar ( $\epsilon$ ) da POMA em solução e suas misturas.

A determinação do ponto no espectro de UV-Vis que não variam com o grau de dopagem e também com o pH, mas apenas com o teor de material depositado na superfície do filme, e a conversão de absorbância em quantidade de material depositado são fatores importantes, por exemplo, para o estudo de desdessorção e cinética de crescimento. Esses pontos são chamados de pontos isobésticos. Neste trabalho foi determinado o ponto isobéstico para a POMA em Clorofórmio e o procedimento utilizado foi o seguinte: alíquotas de mesma concentração, cerca de 0,00667 g/l foram ajustadas em quatro valores diferentes de pH, e espectros de UV-Vis foram obtidos na faixa de 250 a 1100 nm.

A FIGURA 4.11 ilustra os espectros de UV-vis-NIR para a POMA em

solução em diferentes pHs. Observa-se dois pontos isobésticos, um situado em 366 nm e outro em 470 nm. Isto ocorre porque cada ponto isobéstico está relacionado com equilíbrio ácido-base do sistema que também está relacionado com a combinação polímero/dopante/solvente. O ponto isobéstico utilizado na determinação da absorvidade molar e para estudo de cinética foi o de 470 nm, que representou maior correlação entre as curvas.

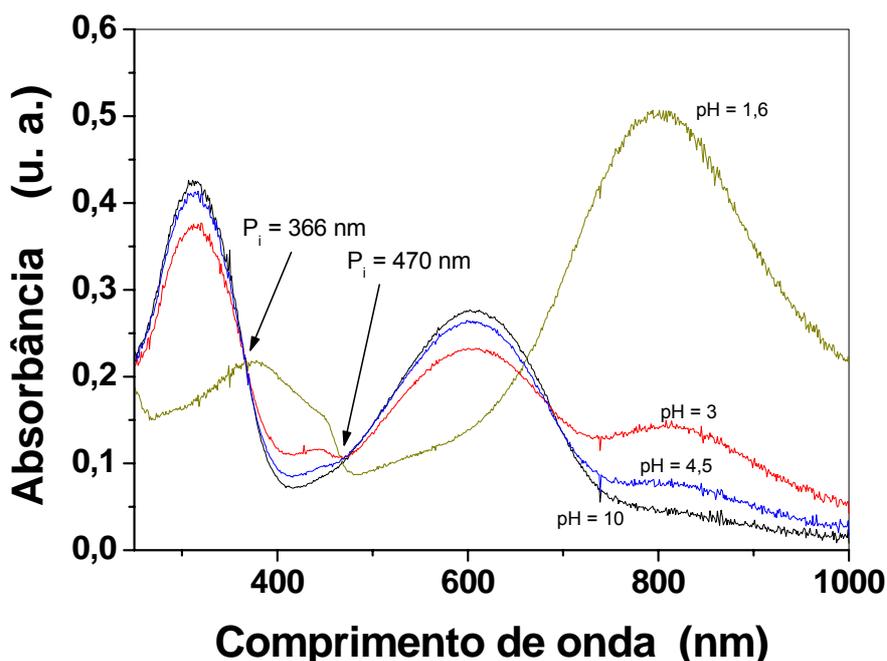
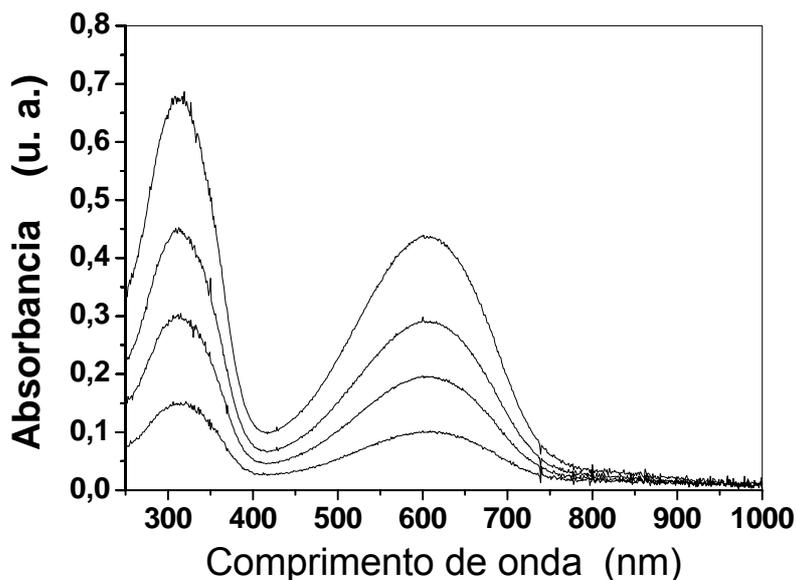
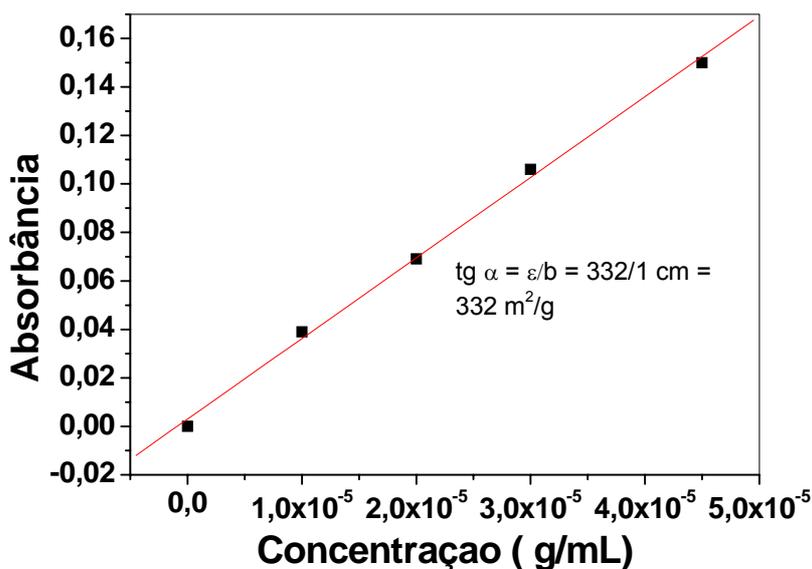


FIGURA 4.11 - Espectros de Uv-vis da solução de POMA em solvente clorofórmio. Determinação dos pontos isobésticos da POMA em diferentes pHs, em HCl.

Na FIGURA 4.12 (a), tem-se os espectros para a POMA dissolvida em clorofórmio para diferentes concentrações, e na FIGURA 4.12 (b) apresenta-se a dependência da absorção, obtido em 470nm, em função da concentração.



(a)

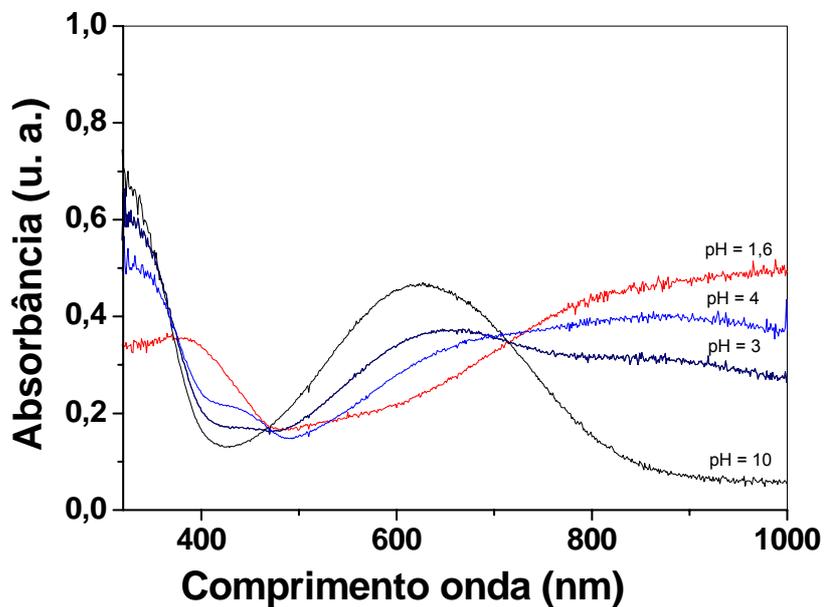


(b)

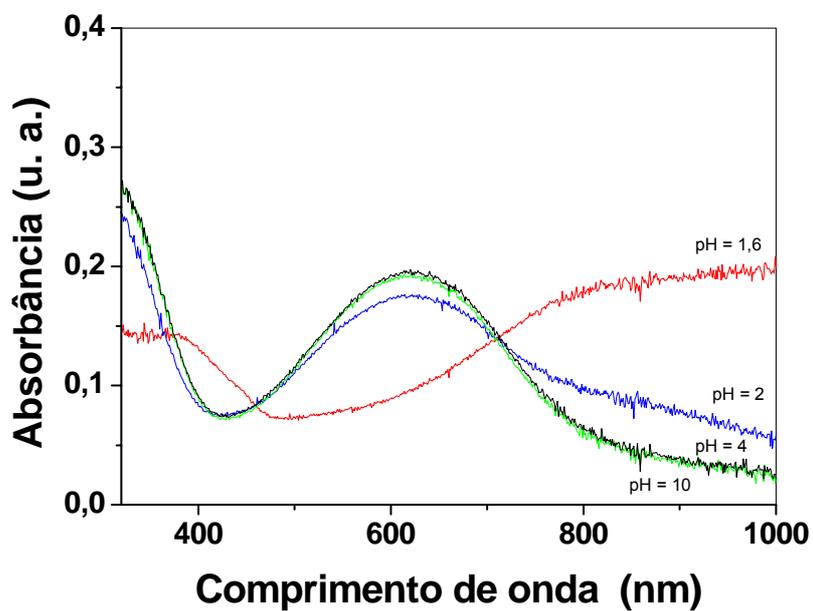
FIGURA 4.12 - Espectro de Uv-vis da (a) solução de POMA em clorofórmio, para diferentes concentrações de POMA, (b) gráfico de absorbância vs. concentração para determinação da absorvidade molar ( $\epsilon$ ).

O coeficiente de extinção molar foi calculado a partir da inclinação da reta de absorbância pela concentração, cujo valor foi de  $332 \text{ m}^2/\text{g}$ . Em seguida, determinou-se o coeficiente de extinção molar dos filmes (POMA e Blenda) para comparação dos resultados. Os filmes e as misturas foram preparados segundo o item 3.2 Após a evaporação do solvente e a cura das misturas, os filmes foram

imersos em diferentes pHs e em seguida foram feitas as medidas de absorção no UV-Vis-NIR. Os resultados estão apresentados na FIGURA 4.13.



(a)



(b)

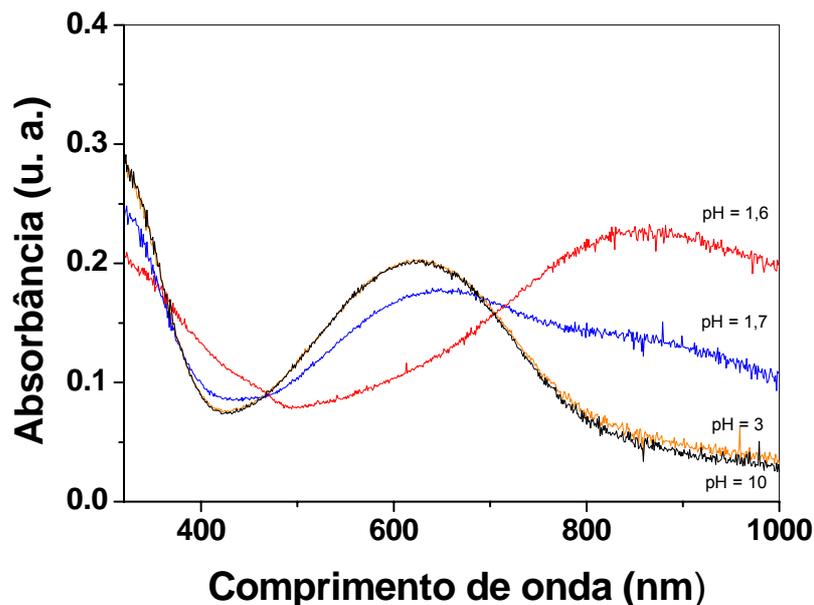


FIGURA 4.132 - Espectros de Uv-vis da solução do filme (a) de POMA e das misturas (b) PUR/POMA 10/90 e (c) PU/POMA 30/70, nas formas não dopado e dopado em diferentes pHs.

Observa-se que o ponto isobéstico foi encontrado na mesma posição tanto para o filme de POMA como da blenda, demonstrando que o coeficiente de extinção molar permaneceu o mesmo.

### 4.3 – Estudo da estabilidade dos filmes em teste de lavagens

Para avaliar a estabilidade dos filmes, foi estudada a cinética de dessorção (perda do filme para a solução), através da técnica de UV-vis-NIR. Para tal, os filmes da POMA bem como das misturas depositados por *spin-coating* foram lavados em álcool comercial, com velocidade de agitação de 500 rpm. A cada intervalo de 10 minutos os filmes foram secos em nitrogênio e sua absorbância monitorada por UV-vis-NIR em função do tempo. Os resultados estão apresentados na FIGURA 4.14, onde tomou-se o valor da absorbância em 470 nm.

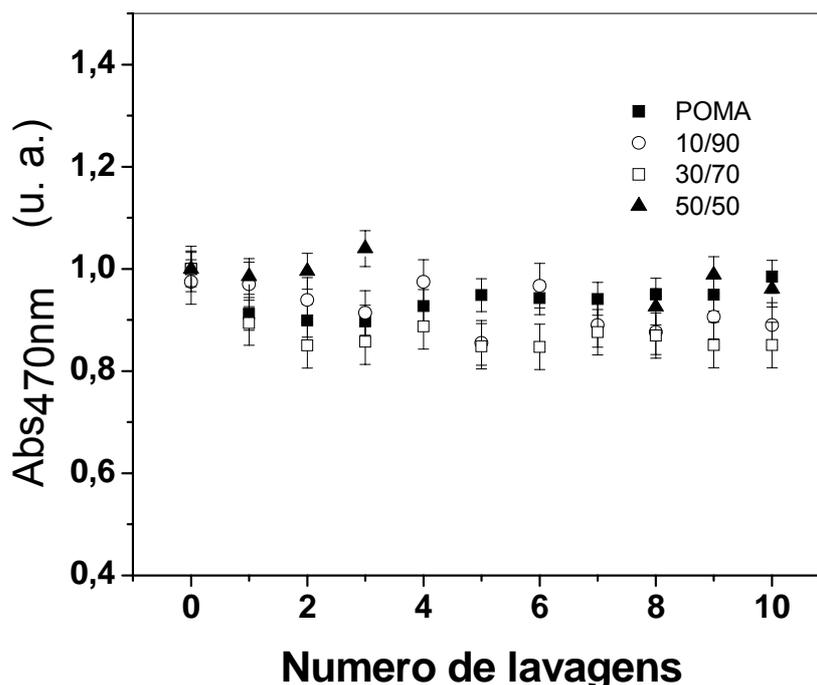


FIGURA 4.14 – Gráfico normalizado de absorvância em 470 nm vs. número de lavagem em álcool comercial.

O filme de blenda PUR/POMA 30/70 apresentou pequena perda de massa na segunda lavagem, como mostra a FIGURA 4.14, permanecendo praticamente estáveis para número de lavagens maiores. A POMA teve uma queda no valor absorvância na segunda lavada aumentando para lavagens posteriores. Este efeito deve estar relacionado a mudança de conformação da cadeias da POMA, e ao erro devido ao desvio experimental.

Para a blenda PUR/POMA 30/70, a perda de massa está associada aos processos de cisalhamento na interface filme/fluido, gerado pelo movimento circular do fluido (vórtice) e com isso a diminuição da absorvância em 470 nm.

#### 4.4 - Estudo da espessura dos filmes

A FIGURA 4.15 apresenta os resultados das espessuras dos filmes depositados por *spin-coating*. O gráfico da FIGURA 4.15 apresenta a variação de

velocidade de rotação com a espessura, determinada pela técnica de perfilometria, em diferentes composições de POMA em clorofórmio e das misturas poliméricas de PUR/POMA 10/90, 30/70 e 50/50.

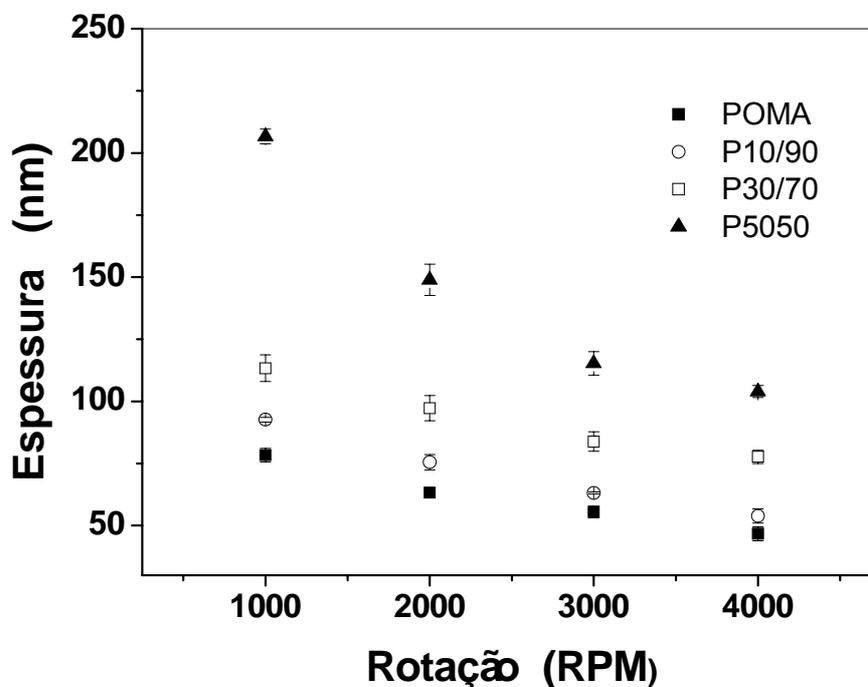


FIGURA 4.15: Espessura dos filmes de POMA, PUR/POMA 10/90, PUR/POMA 30/70 e PUR/POMA 50/50 em função da rotação de preparação do filme por spin-coating.

Pela FIGURA observa-se que com o aumento da velocidade de rotação diminui a espessura, para todas as composições. Observa-se também que com o aumento de conteúdo de PUR na mistura, aumenta a espessura do filme isto esta relacionado à viscosidade da mistura devido a maior viscosidade da PUR. Com isso, a mistura de PUR/POMA 50/50 possui valores de espessura maiores.

#### 4.5 – Teste de adesão dos filmes

Foram realizados testes que seguiram a norma técnica ASTM D 3359, norma esta usada em materiais que estejam revestidos com uma camada fina (<

125 $\mu$ m). Este teste consiste em fazer 06 cortes horizontais e 06 cortes verticais, na camada depositada, distantes de 2 mm. Fixa-se então uma fita adesiva sobre os cortes firmemente, sem deixar bolhas, espera-se 60 segundos, e remove-se a fita rapidamente, em um ângulo o mais próximo possível de 180<sup>0</sup>. Examina-se a superfície após remoção da fita adesiva, e a mesma é classificada de acordo com o número percentual de área de camada removida, FIGURA 4.16.

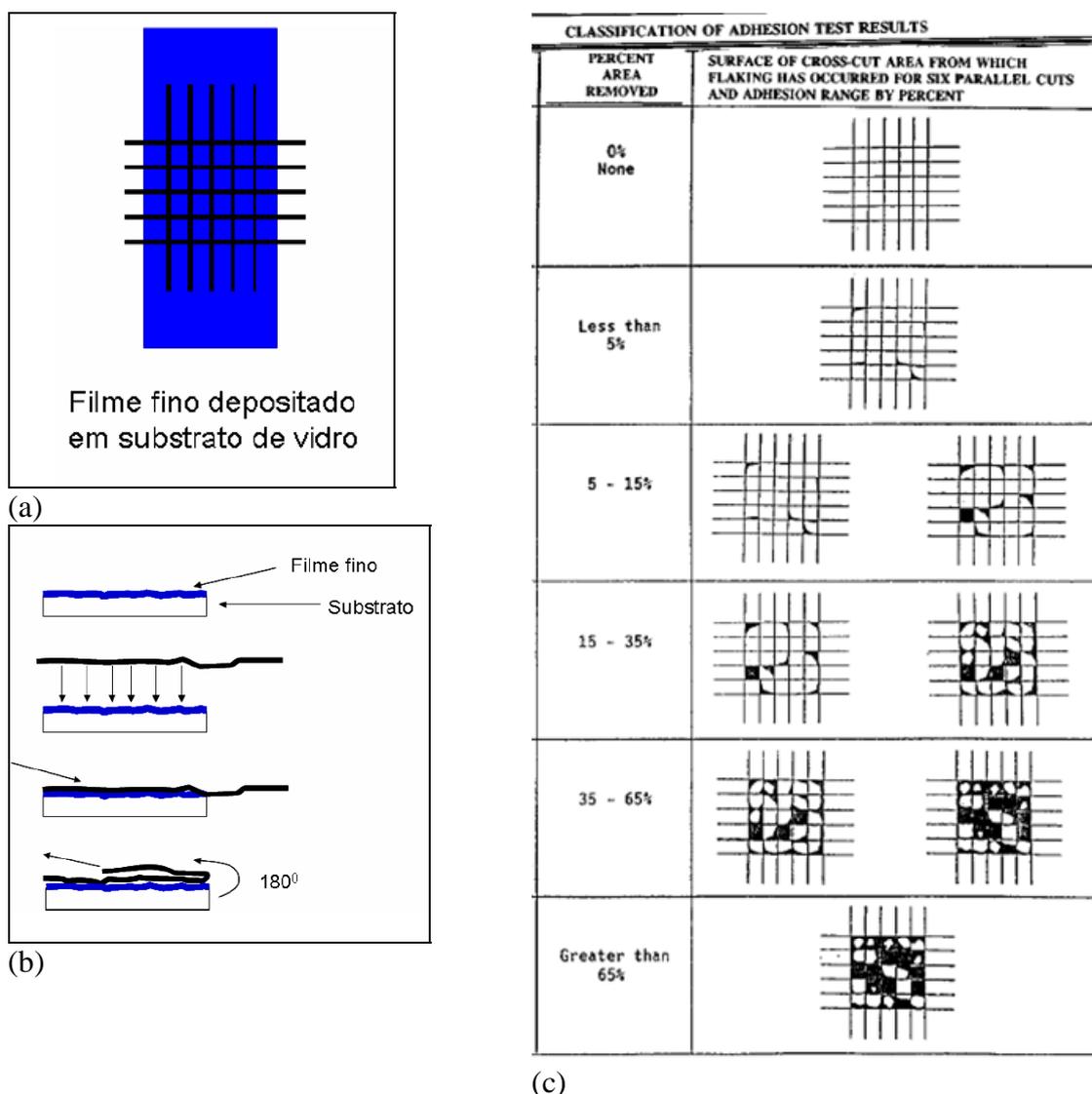


FIGURA 4.16 – (a) Esquema do corte dos filmes poliméricos, (b) Esquema do teste de adesão e (c) Classificação dos filmes após o teste de adesão.

Os filmes poliméricos PUR/POMA 10/90, 30/70 e 50/50 em rotações de 1000, 2000, 3000 e 4000 RPM apresentaram boa adesão ao substrato para

todas as composições e rotações dos filmes depositados. Na classificação de adesão dos filmes não apresentaram nenhuma perda de material, ou seja, classificação 5B. Entretanto o filme de POMA pura, para todas as rotações, na classificação apresentou-se com 5 a 15% de perda de massa, pela norma classificada em 3B. Esta diferença entre os polímeros das misturas e da POMA pura é devido à forte interação do isocianato e da ligação de uretano com o substrato de vidro. Esta força de adesão é umas das características principais dos poliuretanos. A FIGURA abaixo (FIGURA 4.17) apresenta a representação das interações do poliuretano com o substrato de vidro.

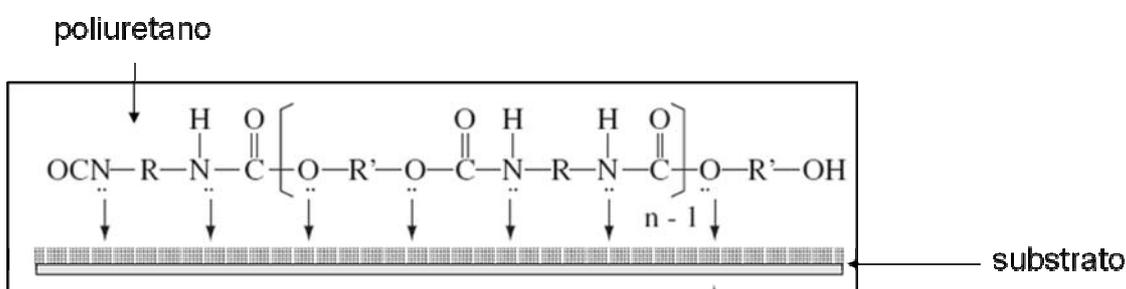


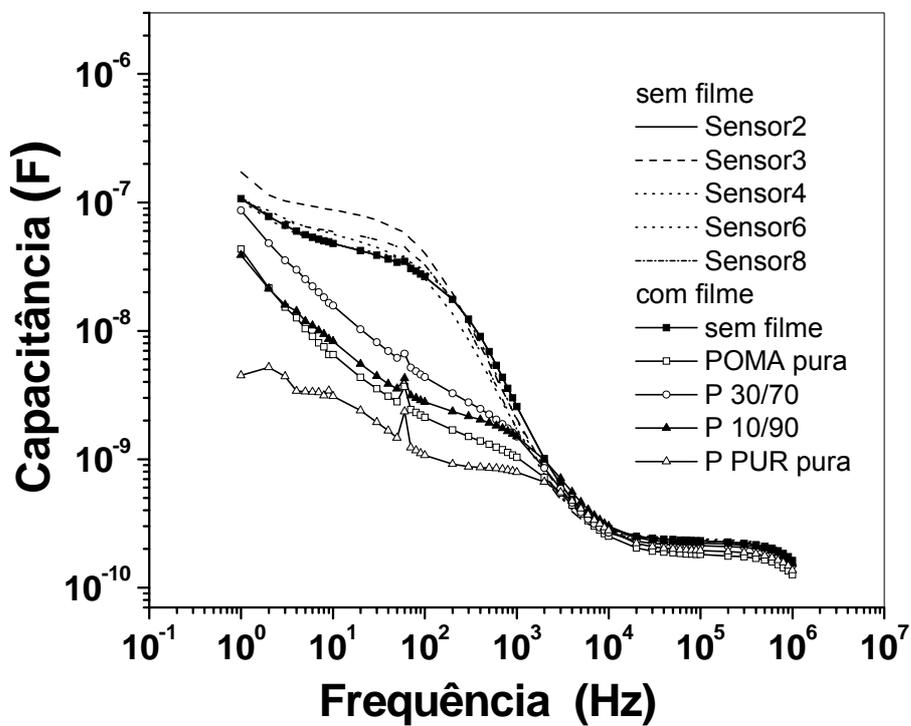
FIGURA 4.17 – Representação esquemática das interações do poliuretano e o substrato de vidro.

## 4.6 – Estudos das respostas elétricas dos sensores

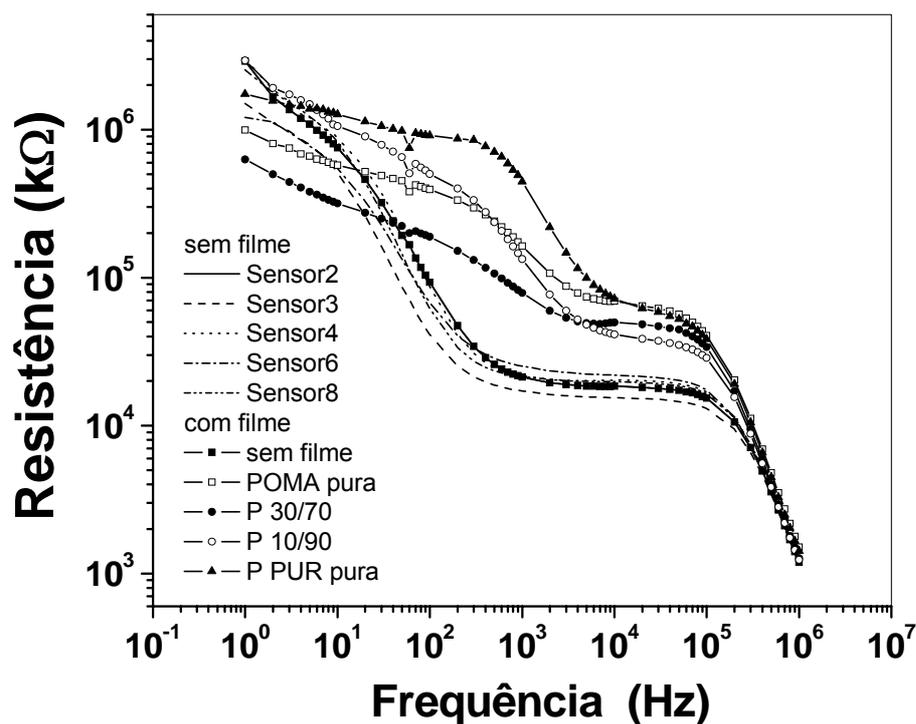
### 4.6.1 - Testes de sensibilidade dos sensores dopados (HCl, CSA e TSA) e desdopados (NH<sub>3</sub>)

A deposição dos sensores foi feita pelo método de *spin-coating* sobre o eletrodo interdigitado, utilizando a concentração ideal de POMA em clorofórmio (1% m/v, item 3.2 e item 3.4.2). Os microeletrodos interdigitados contêm 50 pares de dígitos com 10 µm de largura, 10 µm de espaçamento e 0,1 µm de espessura da camada de ouro. Os sensores fabricados foram: sensor 2, sem filme; sensor 3, POMA pura; sensor 4, filme PUR/POMA 30/70; sensor 6 filme PUR/POMA 10/90 e sensor 8, PUR pura. A Figura a seguir apresenta as respostas dos eletrodos

interdigitados em água ultra-pura, valores de capacitância e resistência, antes e depois da deposição dos filmes finos (FIGURA 4.18).



(a)



(b)

FIGURA 4.18 – Medida de Capacitância e Resistência Elétrica dos sensores antes e depois da deposição, resultado adquiridos em água ultra-pura.

Pela FIGURA 4.18 (a) observar-se que antes da deposição dos filmes, os eletrodos interdigitados apresentaram valores similares de capacitância em toda faixa de frequência. Após a deposição dos filmes finos, os valores de capacitância dos sensores tiveram pequena diferença de resposta, devido a diferentes composições de massa de POMA e PUR, na faixa de  $10^1$  a  $10^3$  Hz. Após a deposição dos filmes, os valores de capacitância diminuíram, isto se deve ao fato de que os filmes poliméricos apresentam uma forma mais compacta mais densa, impedindo o movimento das cadeias poliméricas, com isso, diminui a movimentação das cargas, responsáveis pelos valores de capacitância. Enquanto que para os valores de resistência na região de frequência de  $10^2$  a  $10^5$  Hz observa-se maior valor de resistência em relação aos eletrodos interdigitados sem filmes, FIGURA 4.18 (b). Nesta região, a resposta de resistência é devido à difusão da água dentro do filme, enquanto que em frequência menores que  $10^2$  Hz são devido à dupla camada elétrica, que corresponde à resistência da água mais a resistência do filme, obtendo assim valores próximos, já que a água ultra-pura, não possui quantidade significativa de íons e ou moléculas carregadas. No Apêndice 4, apresenta o

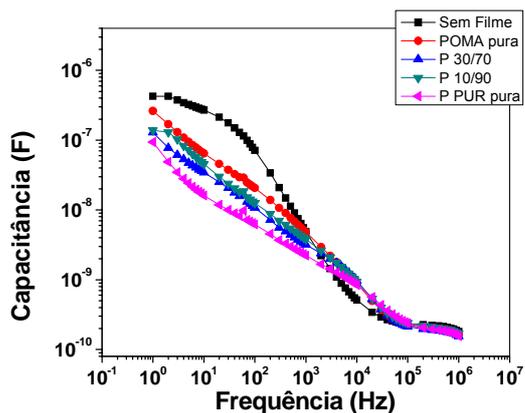
contexto sobre a resposta elétrica (em capacitância e resistência) dos analitos em diferentes regiões de frequência.

Para análise de paladares, foram preparadas soluções para testes de respostas elétricas dos sensores com filmes depositados. Cada analito foi preparado em três concentrações diferentes de HCl (azedo), NaCl (salgado), sacarose (doce) e cafeína (amargo); também foram preparados 10 mM de KCl e 10 mM de ácido cítrico para comparação das respostas elétricas entre o HCl 10 mM e NaCl 10 mM, respectivamente, em um analisador de Impedância Solartron 1260A ligado a um multiplexador o qual permitiu as medidas simultâneas dos sensores, no intervalo de frequência de 1Hz a 1 MHz e tensão alternada de 50 mV. Estes valores são bastante usados na literatura e também pelo grupo de sensores da Embrapa Instrumentação Agropecuária (**BORATO, 2002; FIRMINO, 2002**).

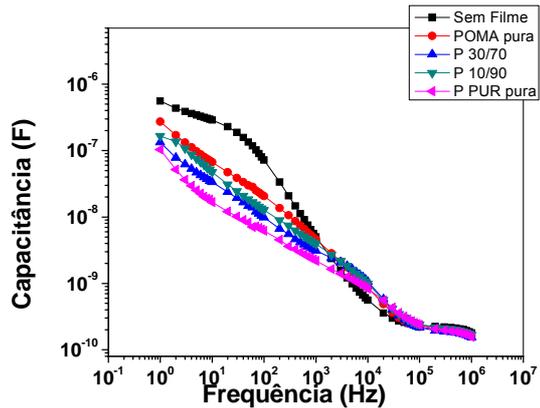
O procedimento utilizado para medir a capacitância e a resistência dos sensores desdopados e dopados, quando imerso nas soluções contendo os analitos, foi o seguinte: primeiramente os sensores, desdopados, foram lavados em água corrente e depois em água pura e deixados imersos por aproximadamente 20 minutos a temperatura de 25°C. Depois deste tempo, os sensores foram imersos em soluções previamente preparadas e deixados por 10 min para estabilização dos sensores. Após este tempo, iniciou-se a aquisição dos dados de medidas elétricas (capacitância e resistência), e após as medidas os sensores foram lavados em água corrente e, em seguida, lavados em água pura. Após as medidas elétricas, os sensores foram lavados em água corrente (“água de torneira”) e lavados novamente em água-pura. Para os sensores dopados, antes de serem imersos em soluções, foram dopados em HCl no pH = 2,0 (neste pH os sensores apresentaram-se mais estáveis) por 10 min e lavados em água pura (para retirar o excesso de ácido). Em cada solução analisada, os sensores foram lavados em água corrente e lavados novamente em água-pura. Em seguida, foram dopados em HCl e lavados em água pura para serem novamente imersos em soluções. As soluções foram mantidas a temperatura de 25°C durante todas as medidas. Os mesmos procedimentos para o HCl, foram repetidos para os ácidos CSA e TSA.

A resposta dos sensores desdopados (desdopados em 0,1M NH<sub>4</sub>OH) e os sensores dopados (dopados em TSA, HCl e CSA), em diferentes analitos com mesma concentração (em mol) são mostrados no gráfico da FIGURA 4.19 e FIGURA 4.20.

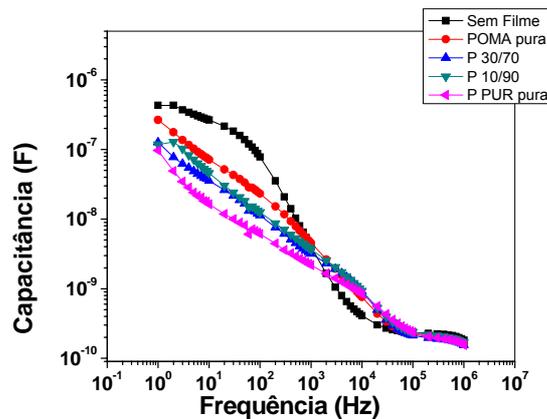
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, TÉRMICA E ELÉTRICA DE MISTURAS DE POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA E POLI (O-METOXIANILINA) PARA AVALIAÇÃO NA APLICAÇÃO COMO SENSORES PARA LÍNGUA ELETRÔNICA



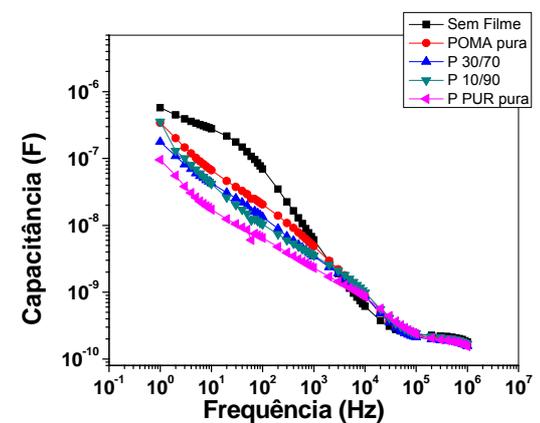
(a) Sacarose 10mM, dopado em TSA



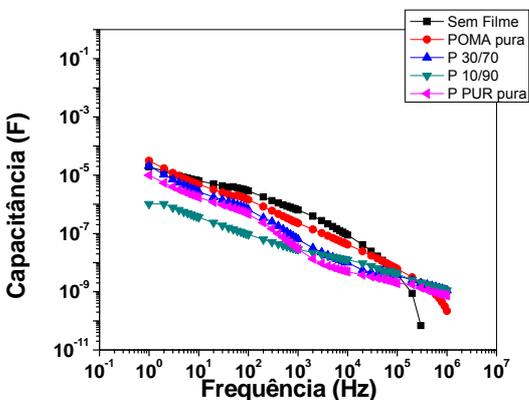
(b) Sacarose 10mM, dopado em HCl



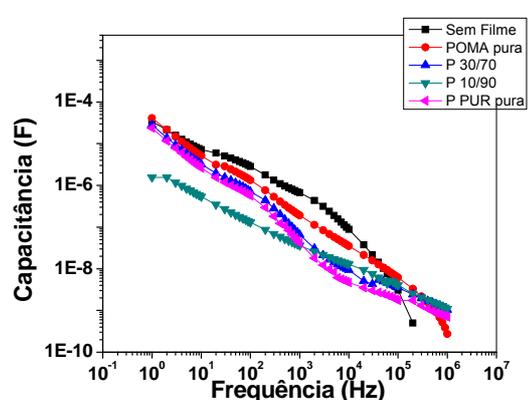
(c) Sacarose 10mM, dopado em CSA



(d) Sacarose 10mM, desdopado em NH<sub>4</sub>OH

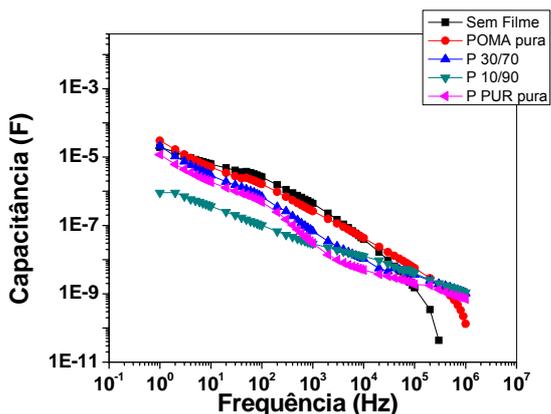


(e) HCl 10mM dopado em TSA

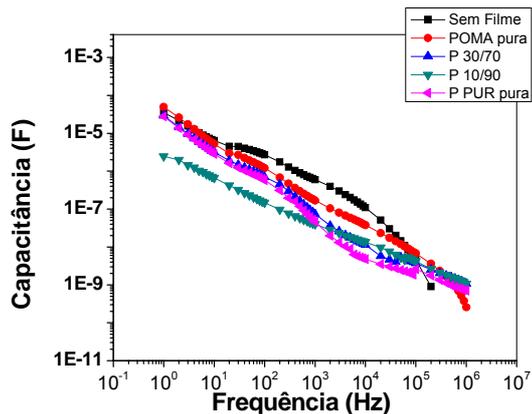


(f) HCl 10mM dopado em HCl

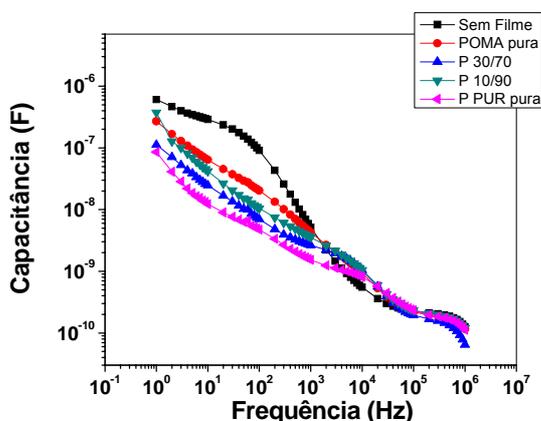
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, TÉRMICA E ELÉTRICA DE MISTURAS DE POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA E POLI (O-METOXIANILINA) PARA AVALIAÇÃO NA APLICAÇÃO COMO SENSORES PARA LÍNGUA ELETRÔNICA



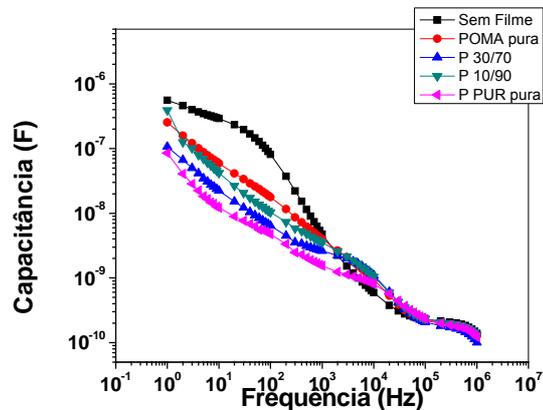
(g) HCl 10mM dopado em CSA



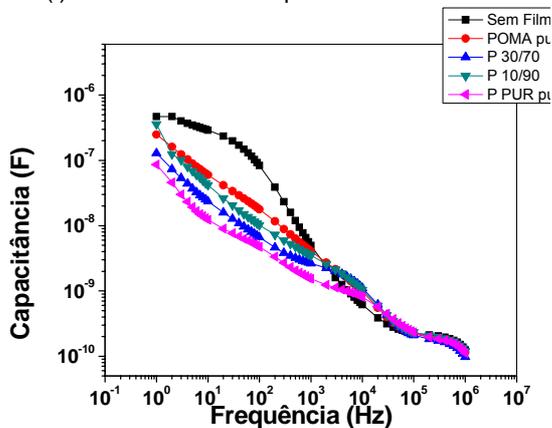
(h) HCl 10mM desdopado em NH<sub>4</sub>OH



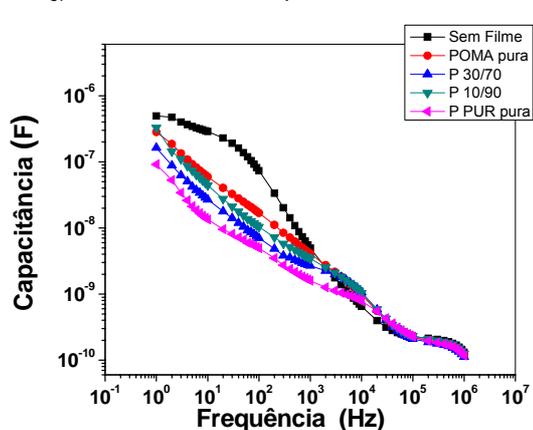
(i) Cafeína 10mM dopado em TSA



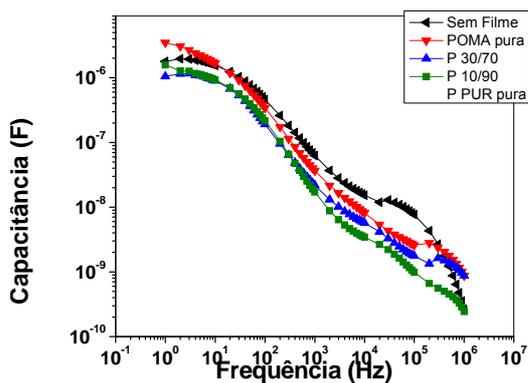
(j) Cafeína 10mM dopado em HCl



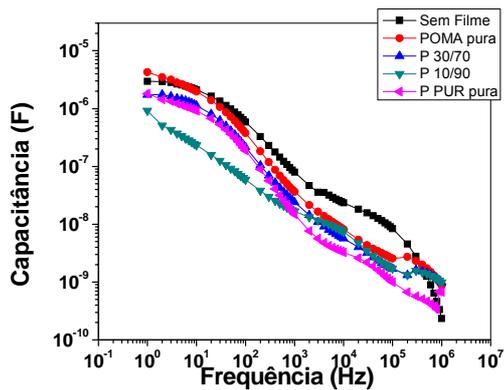
(k) Cafeína 10mM dopado em CSA



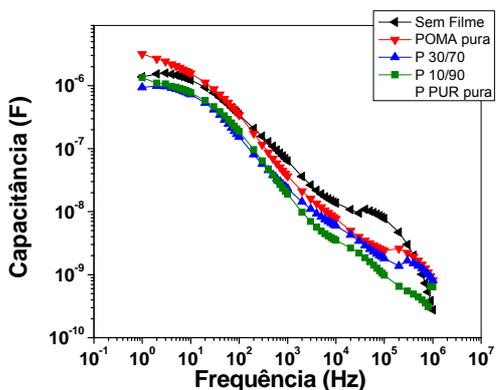
(l) Cafeína 10mM desdopado em NH<sub>4</sub>OH



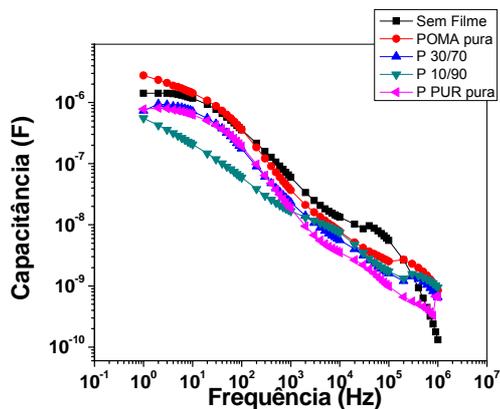
(m) NaCl 10mM dopado em TSA



(n) NaCl 10mM dopado em HCl

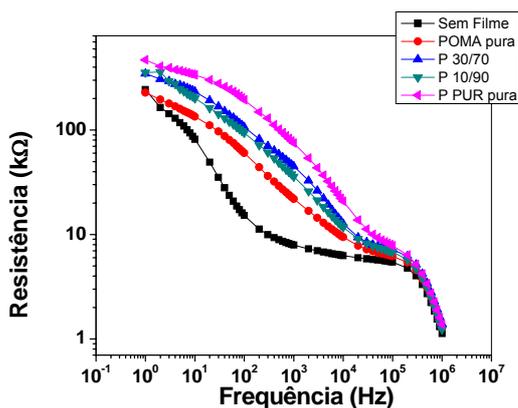


(o) NaCl 10mM dopado em CSA

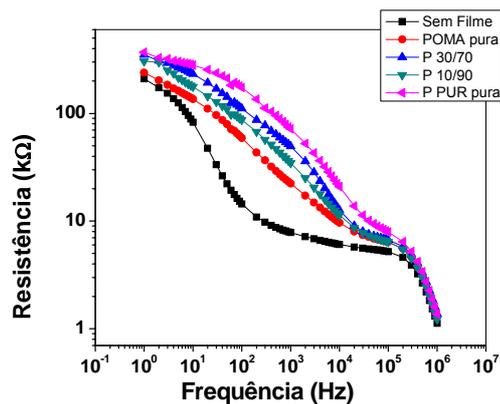


(p) NaCl 10mM desdopado em NH<sub>4</sub>OH

FIGURA 4.19– Medida de Capacitância dos sensores dopados e desdopados

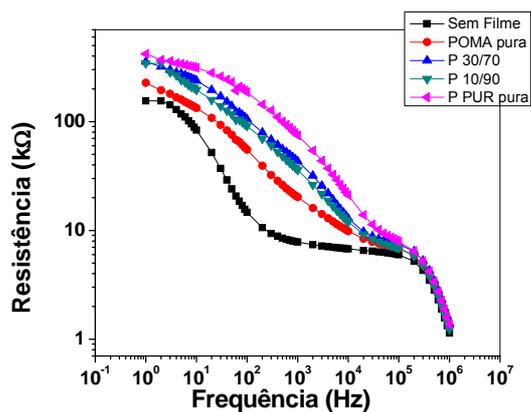


(a) Sacarose 10mM dopado em TSA

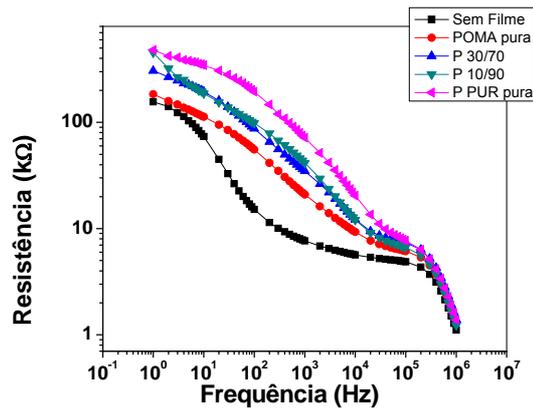


(b) Sacarose 10mM dopado em HCl

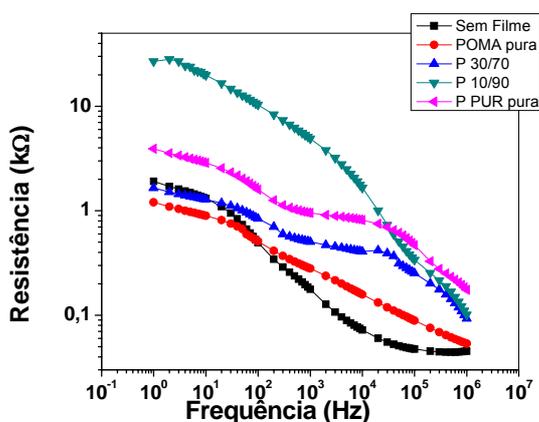
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, TÉRMICA E ELÉTRICA DE MISTURAS DE POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA E POLI (O-METOXIANILINA) PARA AVALIAÇÃO NA APLICAÇÃO COMO SENSORES PARA LÍNGUA ELETRÔNICA



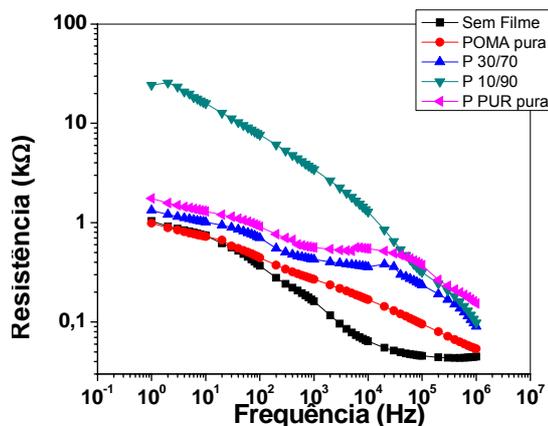
(c) Sacarose 10mM dopado em CSA



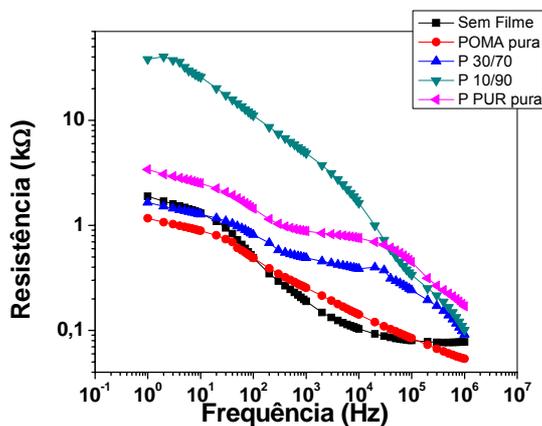
(d) Sacarose 10mM desdopado em  $\text{NH}_4\text{OH}$



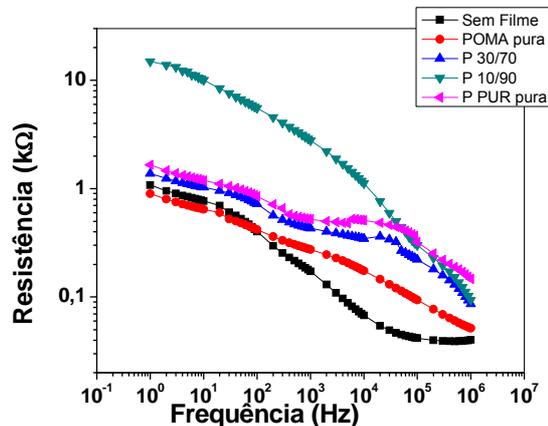
(e) HCl 10mM dopado em TSA



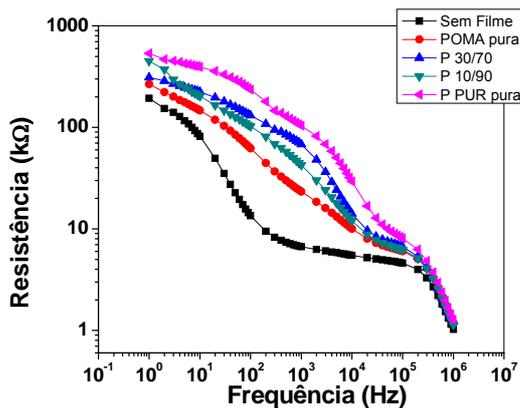
(f) HCl 10mM dopado em HCl



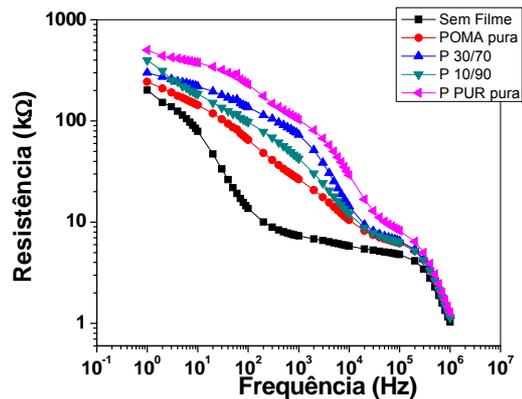
(g) HCl 10mM dopado em CSA



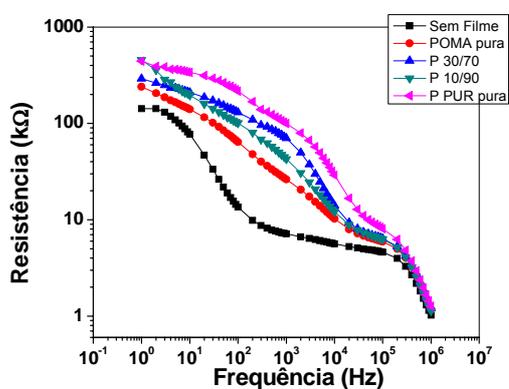
(h) HCl 10mM desdopado em  $\text{NH}_4\text{OH}$



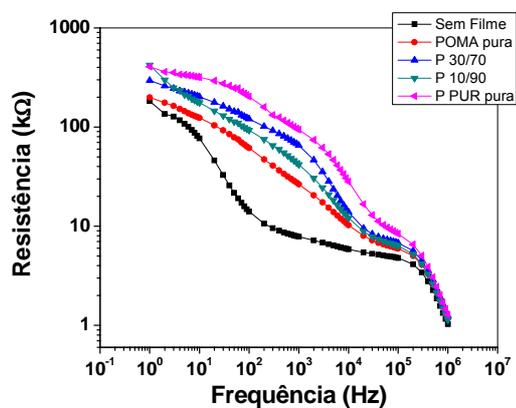
(i) Cafeína 10mM dopado em TSA



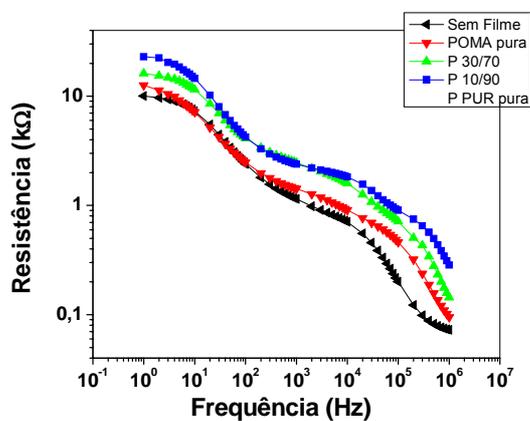
(j) Cafeína 10mM dopado em HCl



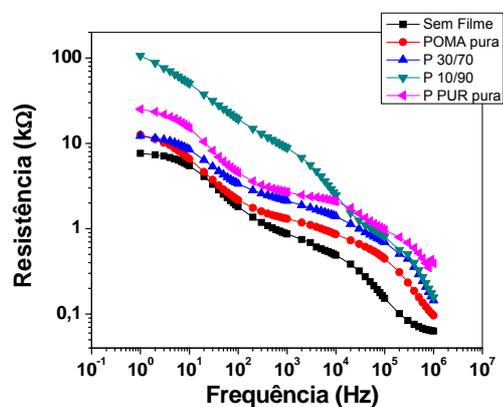
(k) Cafeína 10mM dopado em CSA



(l) Cafeína 10mM desdopado em NH<sub>4</sub>OH



(m) NaCl 10mM dopado em TSA



(n) NaCl 10mM dopado em HCl

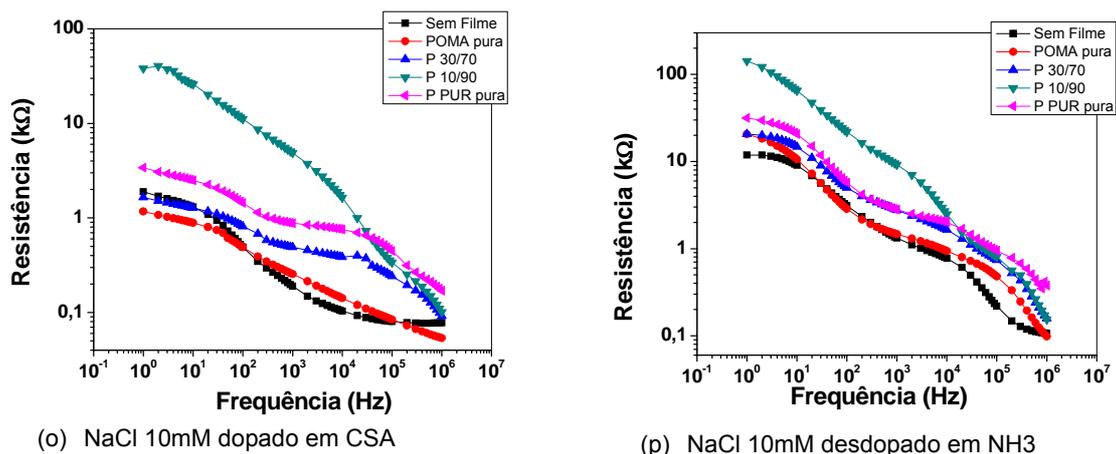


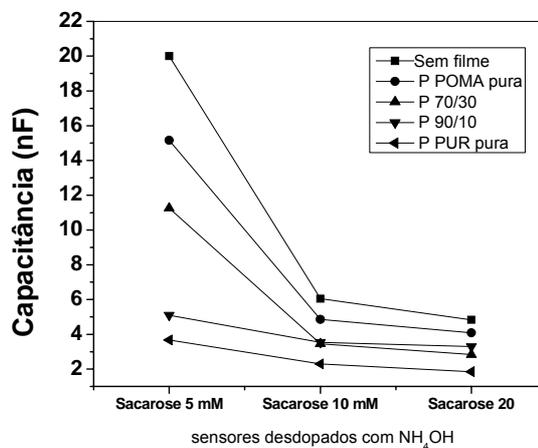
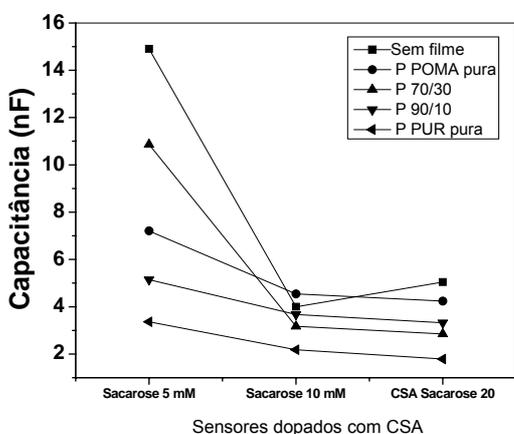
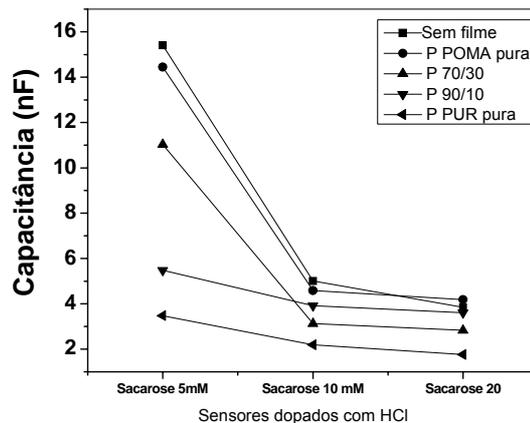
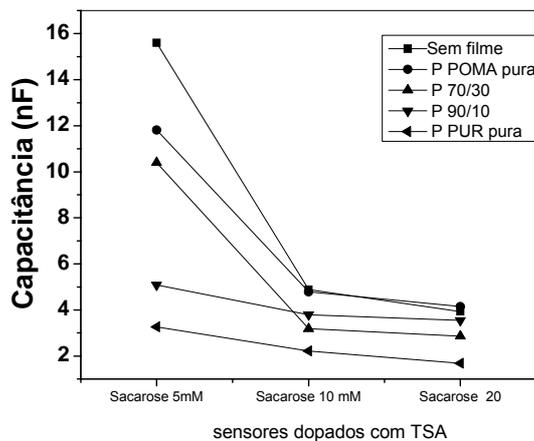
FIGURA 4.20 – Medida de Resistência elétrica dos sensores dopados e desdopados

Com pode ser visto, em todos os casos, a faixa de frequência que apresenta diferenças de respostas elétricas, de capacitância e resistência, encontra-se na região de 1Hz – 10<sup>5</sup> Hz, para todos os dopantes e para o dedopante NH<sub>4</sub>OH. Esta região de frequência corresponde ao efeito da polarização/despolarização dos dipolos do analitos, do filme polimérico e da dupla camada elétrica, efeitos estudados por Taylor e MacDonald (**TAYLOR e MACDONALD, 1987**). À medida que a frequência aumenta, a capacitância e a resistência diminuem para um valor quase constante, acima de 10<sup>5</sup> Hz (FIGURA 4.19 e FIGURA 4.20). Na relação entre os valores de capacitância dos sensores dopados e desdopados, não foram observados diferenças significativas de respostas, e também não foram observado diferenças significativas de resposta elétrica para os sensores dopados e desdopado, em toda a faixa de frequência. Entretanto, as distinções entrem os sensores nas respostas de resistência elétricas dos sensores dopados e desdopados nos analitos de mesma concentração, são maiores, principalmente na região de frequência de 10<sup>3</sup> a 10<sup>5</sup> Hz. Nesta região, predominam as propriedades elétricas dos filmes, e abaixo da frequência de 10<sup>2</sup> Hz, predomina a dupla camada elétrica, como vimos para os testes da água ultra-pura. Ou seja, como os filmes poliméricos possuem respostas tanto capacitivas e resistivas, que são característica intrínseca destes materiais poliméricos, a resposta predominante nestes filmes, que apresentou melhor distinção, foi as respostas de resistência elétrica. Isto se deve ao fato do movimento restrito dos dipolos das cadeias poliméricas (estes movimentos de dipolo ou das cargas são respostas elétrica de capacitância) nos eletrodos interdigitados e também devido ao tipo de deposição dos filmes (*spin-coating*) que apresenta-se mais compacto em relação aos sensores depositados por outras técnicas, como *self-assembly* e *Langmuir-Blodgett*, que por sua vez possuem melhores respostas

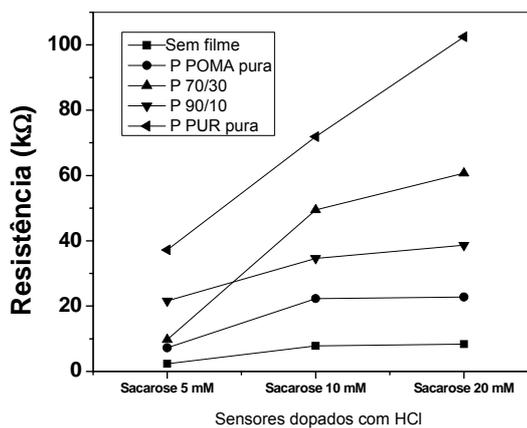
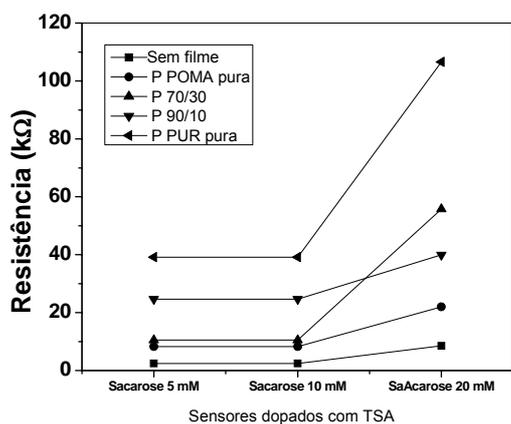
capacitivas (TOKO, 2000; VENANCIO et al., 2001; CONSOLIN et al. 2001; MEDEIROS et al., 2005)

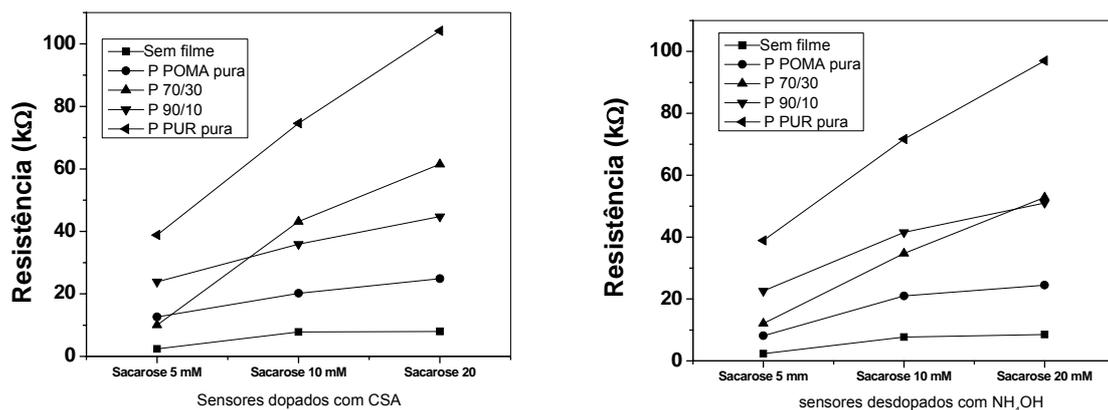
Para análise da resposta do sensor com a concentração foi fixada uma frequência no intervalo de 1 Hz a 10 KHz (ex. 1 KHz), onde nesta frequência obteve-se melhor resposta dos sensores. As FIGURAS 4.21 e 4.22 ilustram os comportamentos elétricos de cada sensor com filme para diferentes concentrações de sacarose e NaCl. A importância para análise destes dois analitos, é que estes analitos possuem diferentes interações com o filme; por exemplo, a resposta elétrica da sacarose é devido ao dipolo da molécula e a resposta elétrica do sal NaCl é devido a cargas elétricas dos íons.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, TÉRMICA E ELÉTRICA DE MISTURAS DE POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA E POLI (O-METOXIANILINA) PARA AVALIAÇÃO NA APLICAÇÃO COMO SENSORES PARA LÍNGUA ELETRÔNICA



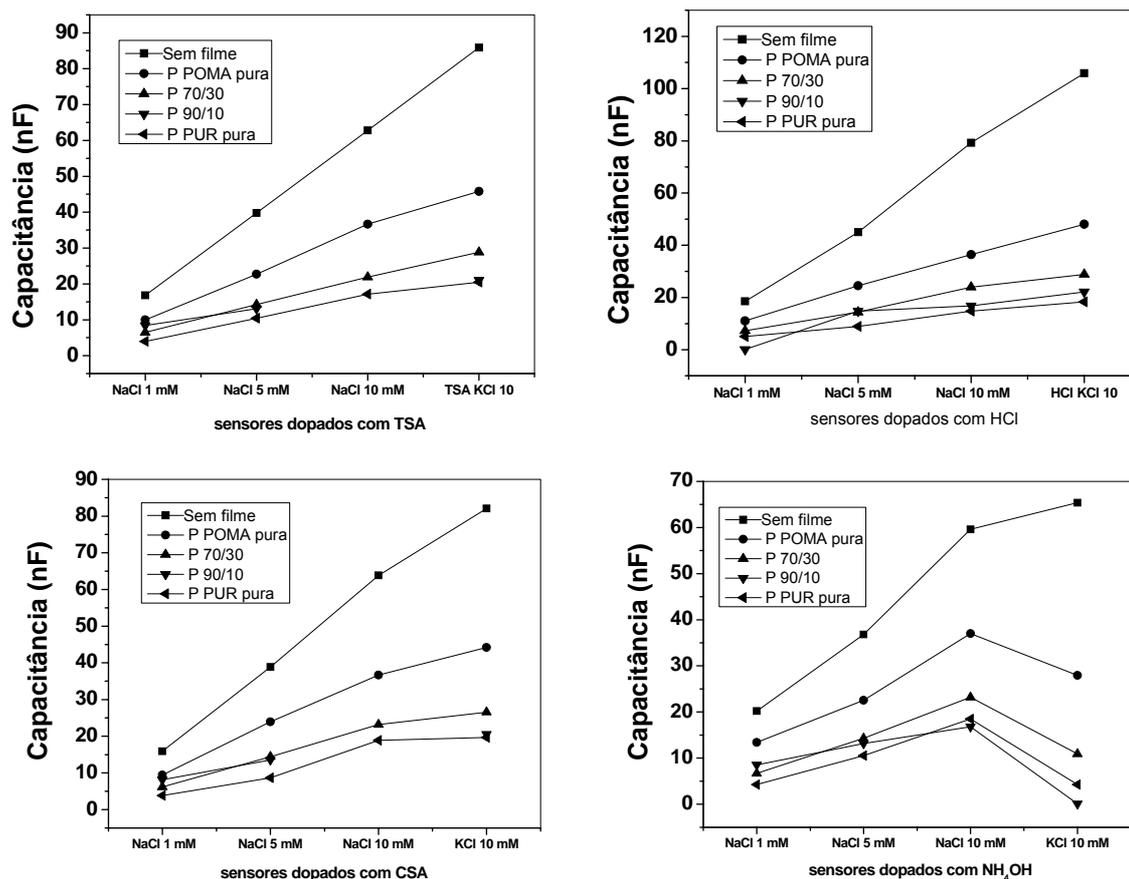
(a)





(b)

FIGURA 4.21 – Gráfico das respostas elétricas de capacitância (a) e (b) e de resistência elétrica em 1000 Hz para a sacarose de 5mM, 10mM e 20 mM de Sacarose.



(a)

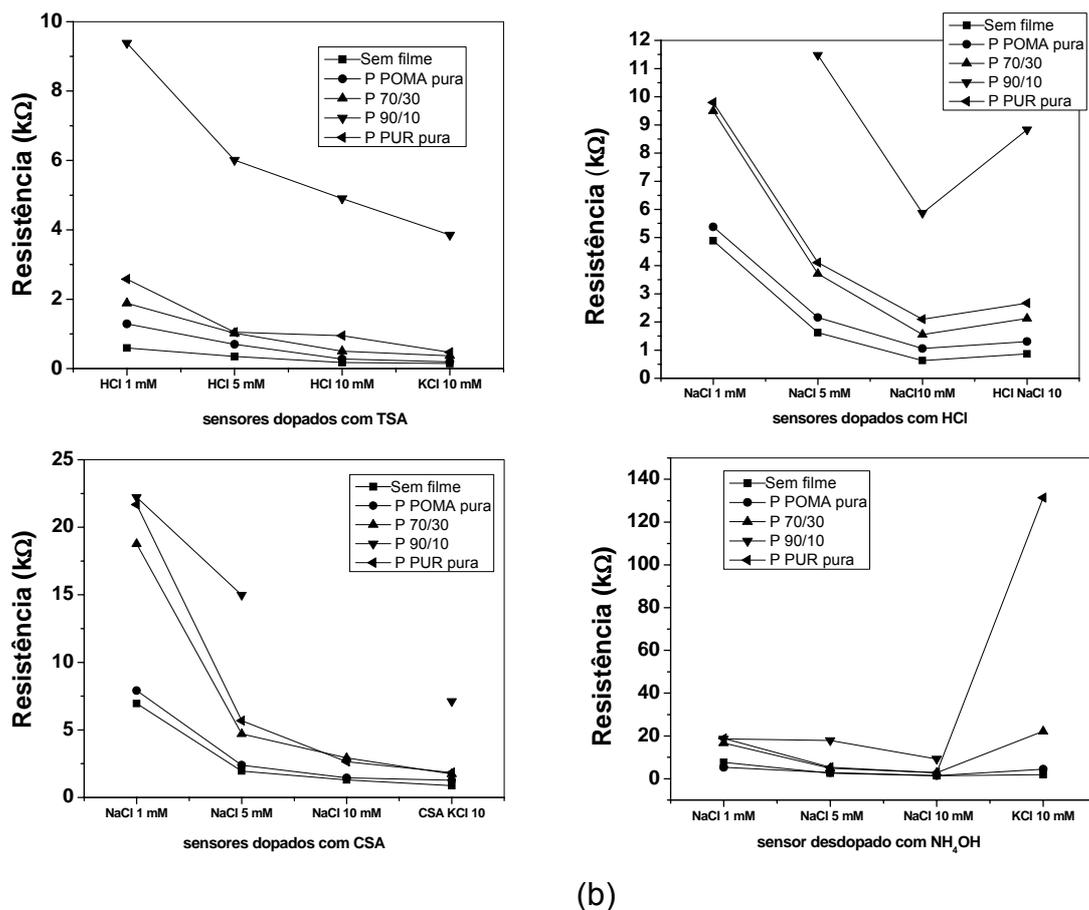


FIGURA 4.22 – Gráfico das respostas elétricas de capacitância (a) e (b) e de resistência elétrica em 1000 Hz para o NaCl de 5mM, 10mM e 20 mM de NaCl.

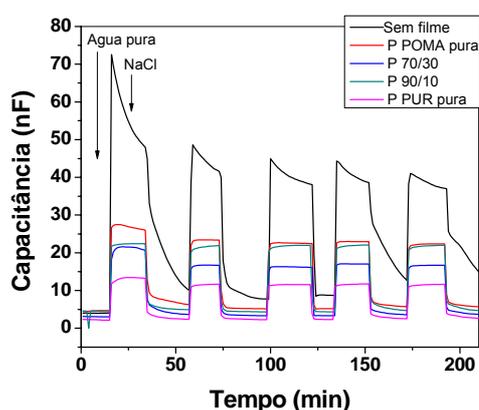
Na FIGURA 4.21 (a), observa-se que as respostas elétricas de capacitância dos sensores diminuíram com o aumento da concentração de 5 mM para 10 mM e de 10 mM para 20 mM de sacarose, para os dopantes e o desdopante  $\text{NH}_4\text{OH}$ . De maneira inversa, a resposta elétrica de resistência, aumentou com o aumento da concentração, pois a sacarose não possui carga elétrica, como o NaCl, o valor da resistência aumenta com aumento da concentração e somente o dopante ácido TSA não teve o mesmo comportamento que o HCl, CSA e  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Na análise das respostas elétricas do sal, NaCl e KCl 10mM, tiveram comportamento diferente em relação a resposta elétrica da sacarose, FIGURA 4.30. Isto é, as respostas elétricas de capacitância do HCl, TSA, CSA e  $\text{NH}_4\text{OH}$ , tiveram aumento dos valores de capacitância com o aumento da concentração, somente o desdopante  $\text{NH}_4\text{OH}$ , para os sais KCl 10mM, teve uma pequena diminuição. E os resultados das respostas elétricas de resistência dos sais tiveram mesmo

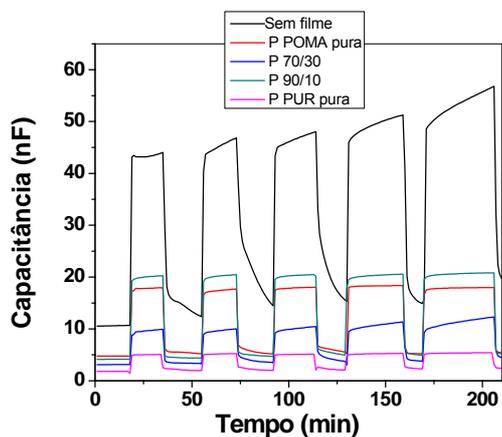
comportamento à das respostas de capacitância elétrica da sacarose. Ou seja, as cargas dos íons dos sais influenciam nos valores de capacitância, pois são carregados eletricamente e possuem grande mobilidade dentro do filme, com isso, aumentando da concentração do sal, aumenta o número de íons, aumentando os valores de capacitância

Em relação aos dopantes, o que melhor apresentou resultado de resposta elétrica é o HCl e o desdopante  $\text{NH}_4\text{OH}$ , pois, os ácidos tiveram praticamente mesmos valores de resposta elétrica de resistência e capacitância, FIGURA 4.21 e FIGURA 4.22.

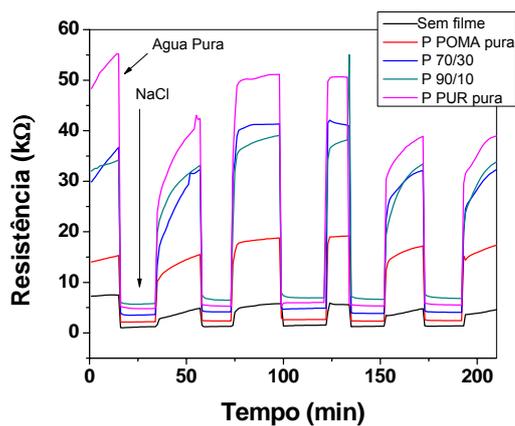
Para verificar a reprodutibilidade dos sensores e o tempo necessário de estabilização da respostas dos sensores dopados em HCl e desdopados em  $\text{NH}_4\text{OH}$ , foram feitas medidas de capacitância e resistência em função do tempo em dois analitos, NaCl 5mM e Sacarose 20 mM, utilizando o seguinte procedimento de medida: as respostas elétricas dos sensores, foram medidos em água pura por mais 20 min, depois deste tempo, colocou-se em uma solução pré-estabelecida de NaCl 5 mM por 5 min. Este procedimento foi repetido, entre água e solução, por 5 vezes. Nas FIGURAS 4.23 e FIGURA 4.24, apresentam as respostas elétricas dos sensores nos testes de repetibilidade.



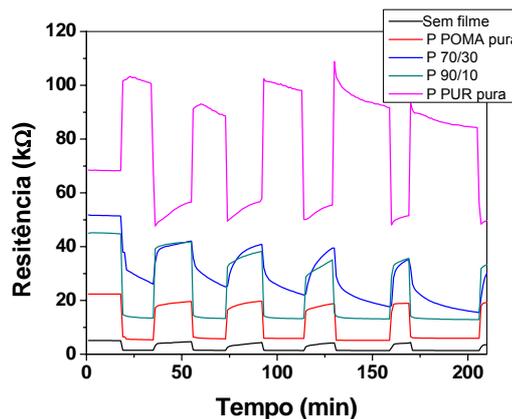
(a) Sensores dopados HCl



(b) Sensores desdopados  $\text{NH}_4\text{OH}$

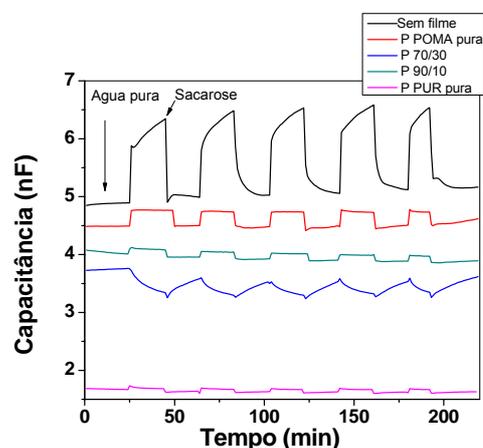


(c) Sensores dopados HCl

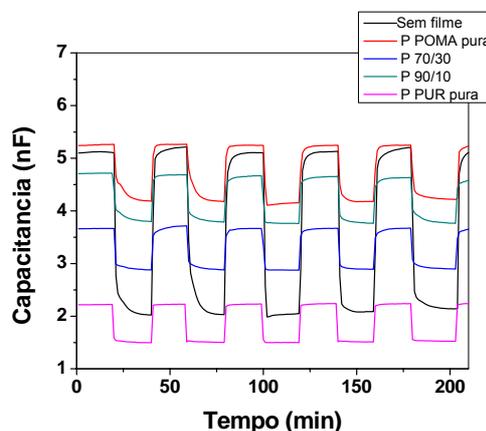


(d) Sensores desdopados NH<sub>4</sub>OH

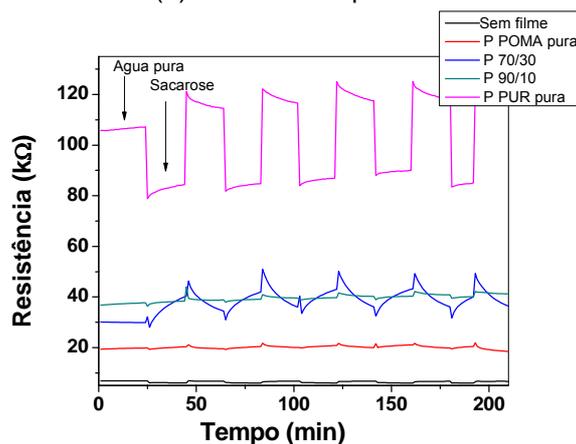
FIGURA 4.23 - Resposta de capacitância e de resistência dos sensores em água pura e em Sal NaCl 5 mM.



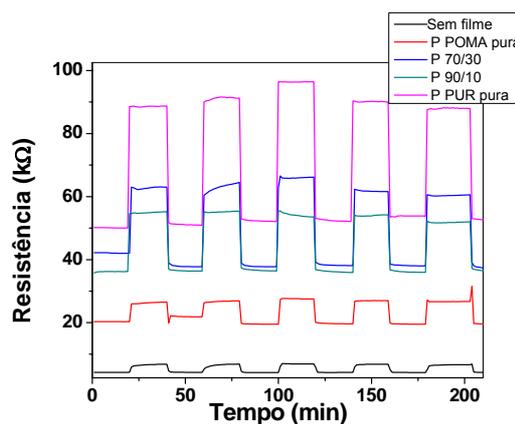
(a) Sensores dopados HCl



(b) Sensores desdopados NH<sub>4</sub>OH



(c) Sensores dopados HCl



(d) Sensores desdopados NH<sub>4</sub>OH

FIGURA 4.24 - Resposta de capacitância e de resistência dos sensores em água pura e em Sacarose 20 mM.

Observa-se, na FIGURA 4.23, que o POMA apresenta um aumento do valor de capacitância com o tempo, enquanto que os sensores com filme apresentaram estabilidade em todo tempo. Na mesma FIGURA 4.23, no início da medida, o valor da capacitância aumenta quando os eletrodos passam da água pura para o sal NaCl 5 mM, para os sensores dopados e sensores desdopados. Enquanto que as respostas de resistências dos sensores diminuem com a mudança de água pura para o sal. Isto é, como a água pura não possui íons, a resistência é alta e capacitância é menor e no sal os íons aumentam o valor da capacitância (devido às cargas elétricas), fazendo com que a resistência seja menor.

Para as análises das respostas elétricas em sacarose, observam-se diferentes comportamentos dos sensores dopados em relação às respostas elétricas em NaCl. As respostas de capacitância do sensor 6 apresenta picos ao invés de uma “base”, como as respostas dos outros sensores, pode ser devido ao processo de dopagem (reação química do ácido clorídrico com a POMA). Pois o mesmo sensor, quando desdopado, FIGURA 4.23 (c), apresenta uma “base” idêntica aos outros sensores. Este tipo de comportamento mostra que sensores dopados e desdopados apresentam comportamento específico de cada analito característico. No Anexo 1 apresentam-se os gráficos dos sensores da FIGURA 4.24 (a) e no Anexo 2 apresentam-se os gráficos dos sensores da FIGURA 4.24 (c). Observa-se, também, que em 3 horas de medida os sensores dopados para as análises de NaCl apresentam valores constantes, na medida de água e medida no sal, em capacitância. Para a sacarose, os valores de resistência para os sensores desdopados apresentam-se constantes, demonstrando, reprodutibilidade após vários ciclos de medidas.

#### **4.7. - Análise da resposta do sensor em Leite**

A importância da análise dos sensores para teste de qualidade de uma amostra real, por exemplo leite, tem como objetivo avaliar a resposta do sensor para diferentes tipos de leite e observar a reprodutibilidade dos sensores após as medidas elétricas. Um dos fatores determinantes da vida útil dos sensores

é a estabilidade do filme após várias lavagens dos sensores, ou melhor, a resistência do filme no eletrodo interdigitado. Os sensores quando em contato com o leite, em certo período de tempo, são recobertos por agregados de substâncias provenientes do leite devido à dificuldade em se obter uma limpeza efetiva dos sensores.

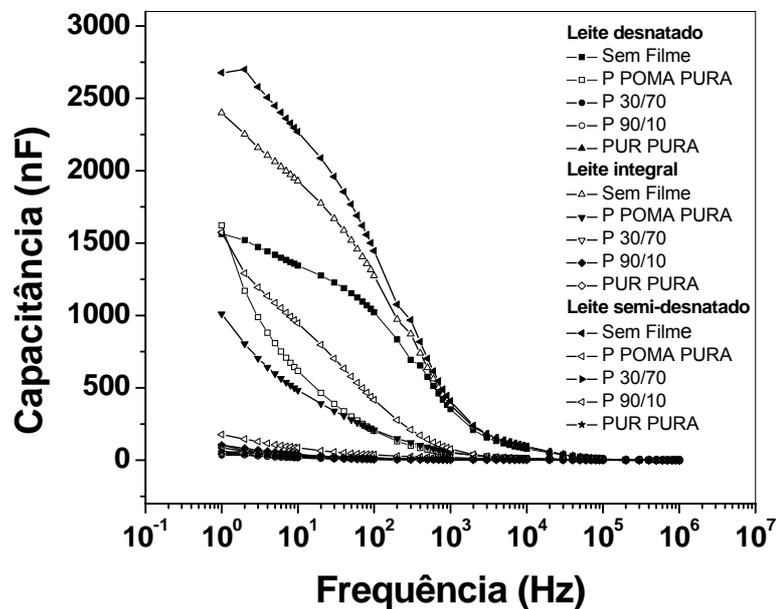
Na análise dos sensores em leite, os sensores foram submetidos aos mesmos procedimentos de medidas dos analitos-padrão, onde avaliou-se a sensibilidade, estabilidade e reprodutibilidades dos sensores.

Foram analisados 4 tipos de leite, leite integral UHT (longa vida), leite desnatado UHT, de leite semi-desnatado e duas marcas diferentes de leite pasteurizado. A TABELA 4.5, apresenta os valores nutricionais dos leites analisados. Todas as amostras foram abertas e analisadas em seguida, na temperatura ambiente. Os sensores foram desdopados em hidróxido de amônia e dopado em HCl.

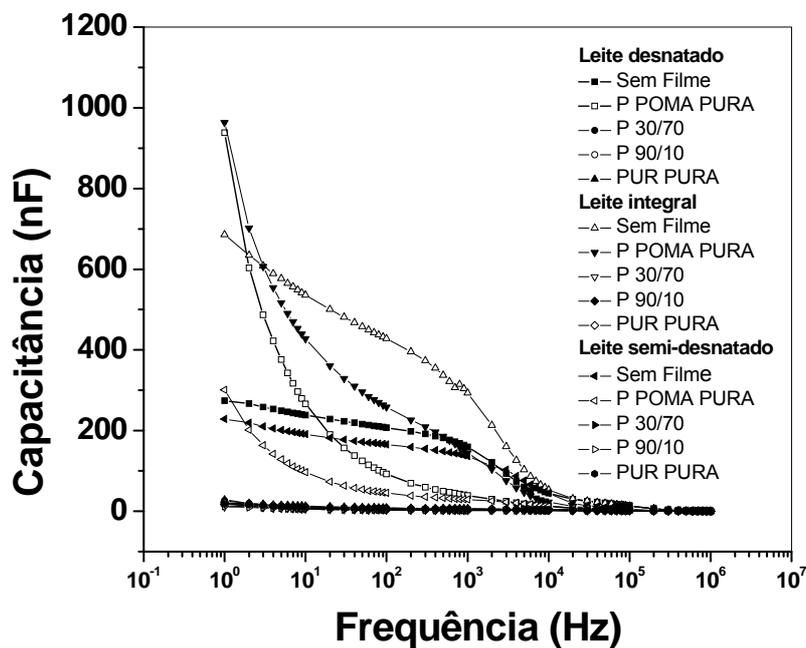
TABELA 4.5: Valores nutricionais e energéticos dos leites estudados

<b>Informação Nutricional (em 200mL)</b>	<b>Leite UHT Desnatado</b>	<b>Leite UHT Semidesnatado</b>	<b>Leite UHT Integral</b>	<b>Leite pasteurizado C1</b>	<b>Leite pasteurizado C2</b>
<b>Valor energético</b>	252 kJ	336 kJ	504 kJ	504 kJ	504 kJ
<b>Carboidratos</b>	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g
<b>Proteínas</b>	6,0 g	6,0 g	6,0 g	6,0 g	6,0 g
<b>Gorduras totais</b>	1,0 g	2,0 g	6,0 g	6,0 g	6,0 g
<b>Gorduras saturadas</b>	0,6 g	1,3 g	4,0 g	4,0 g	4,0 g
<b>Gordura tras</b>	0	0	0	0	0
<b>Fibras alimentar</b>	0	0	0	0	0
<b>Sódio</b>	130 mg	130 mg	130 mg	100 mg	100 mg
<b>Cálcio</b>	240 mg	240 mg	240 mg	240 mg	240 mg

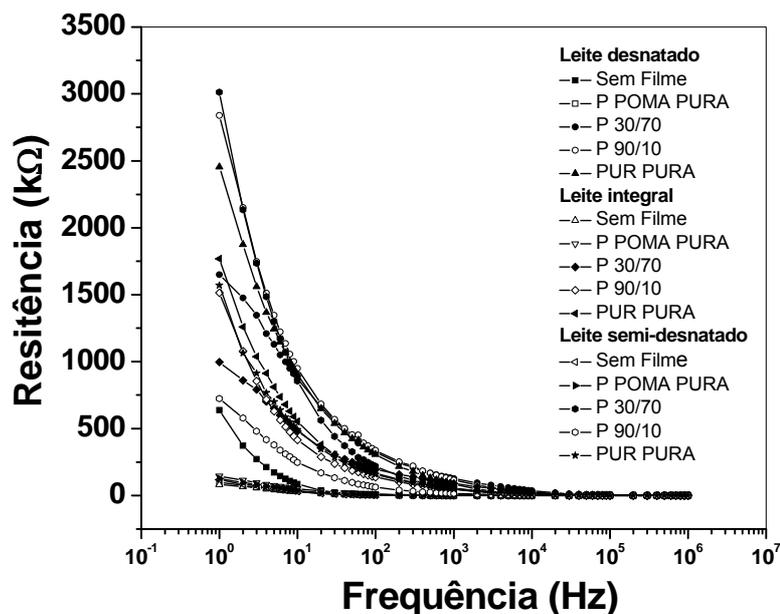
As FIGURA 4.25 e FIGURA 4.26 apresentam as medidas das respostas elétricas dos sensores analisados em leite.



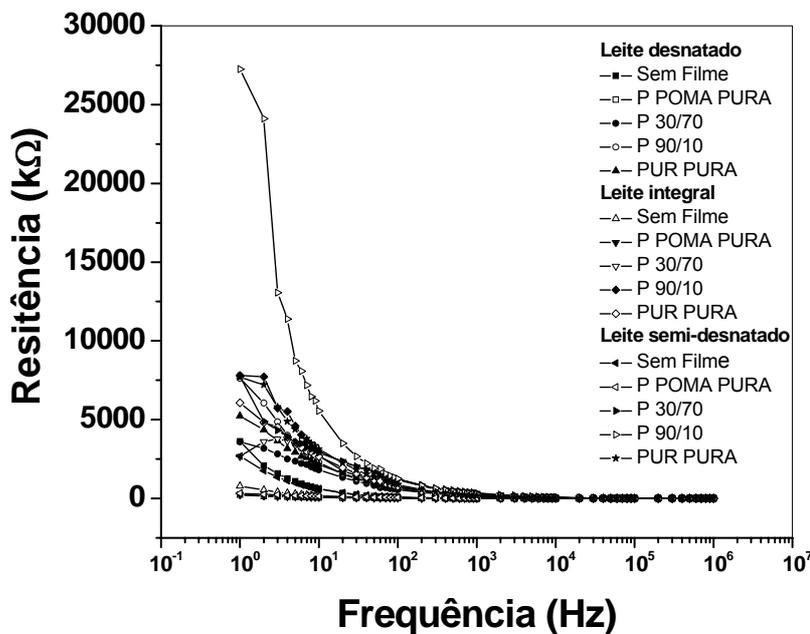
(a) Sensores dopados HCl



(b) Sensores desdopados NH<sub>3</sub>

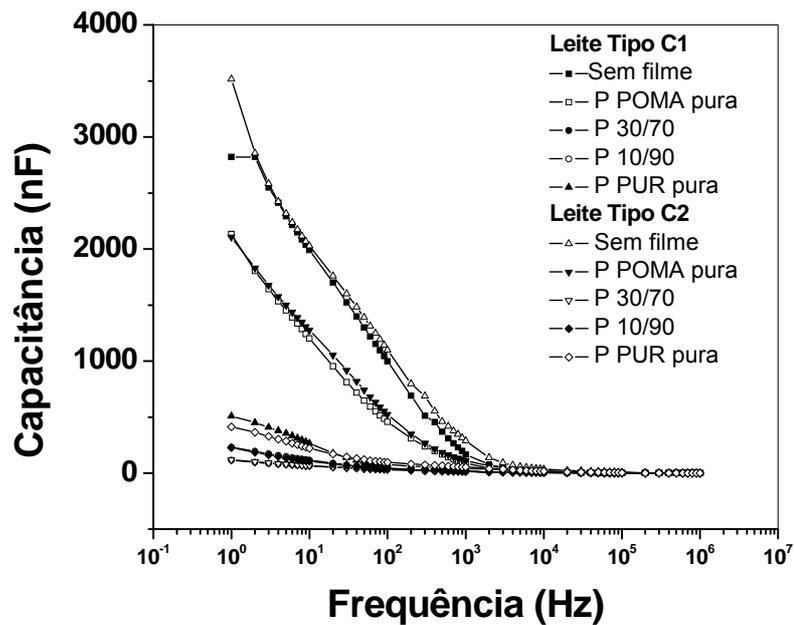


(c) Sensores dopados HCl

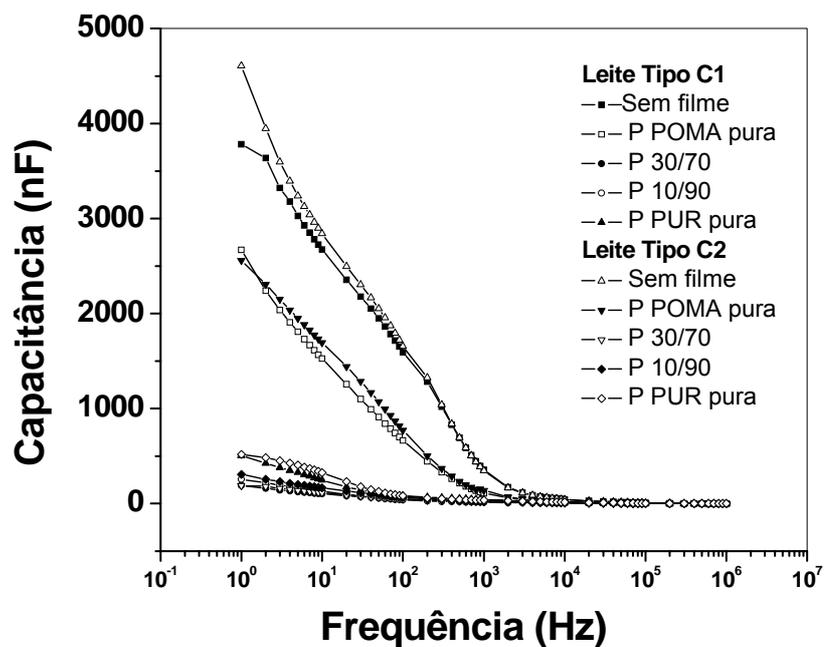


(d) Sensores desdopados NH<sub>3</sub>

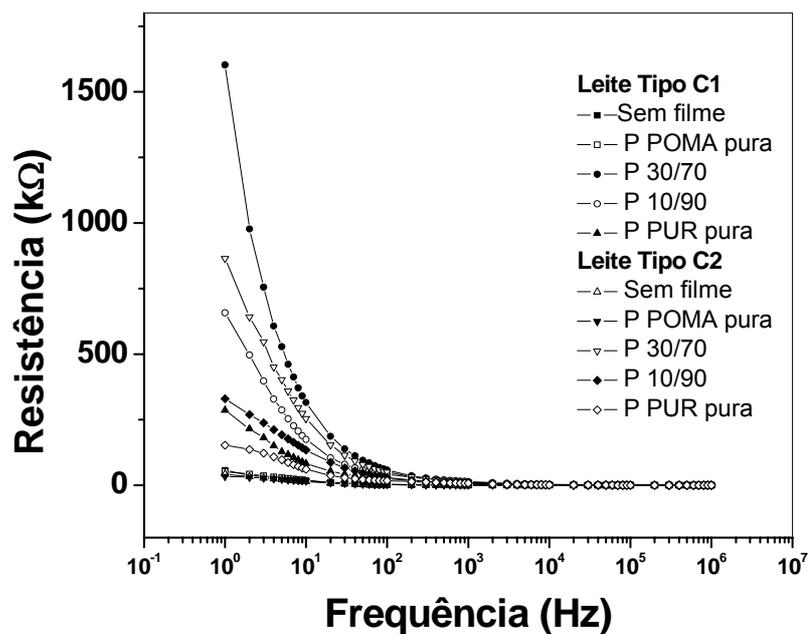
FIGURA 4.25 - Resposta de capacitância e de resistência elétrica dos sensores analisados em leites do tipo: desnatado, integral e semi desnatado. Para os sensores dopados e desdopados.



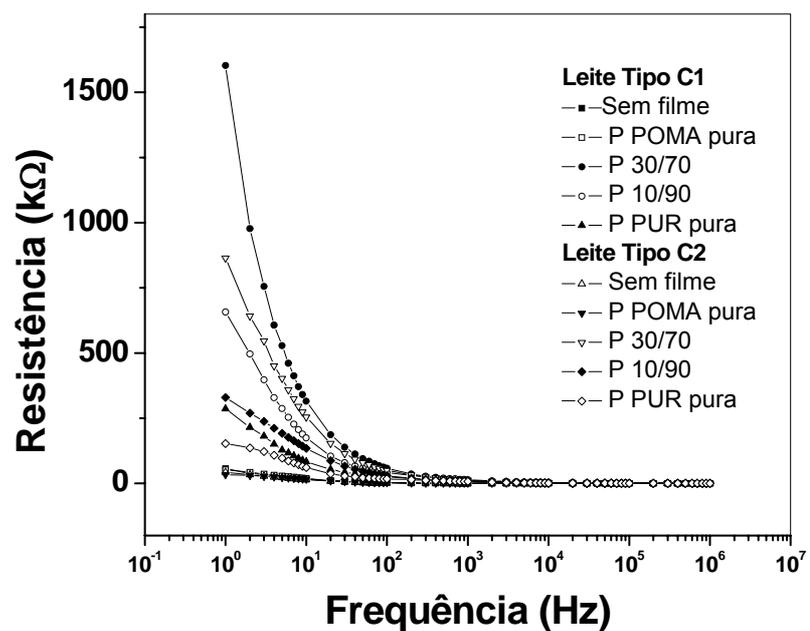
(a) Sensores Dopados



(b) Sensores Desdopados



(c) Sensores Dopados

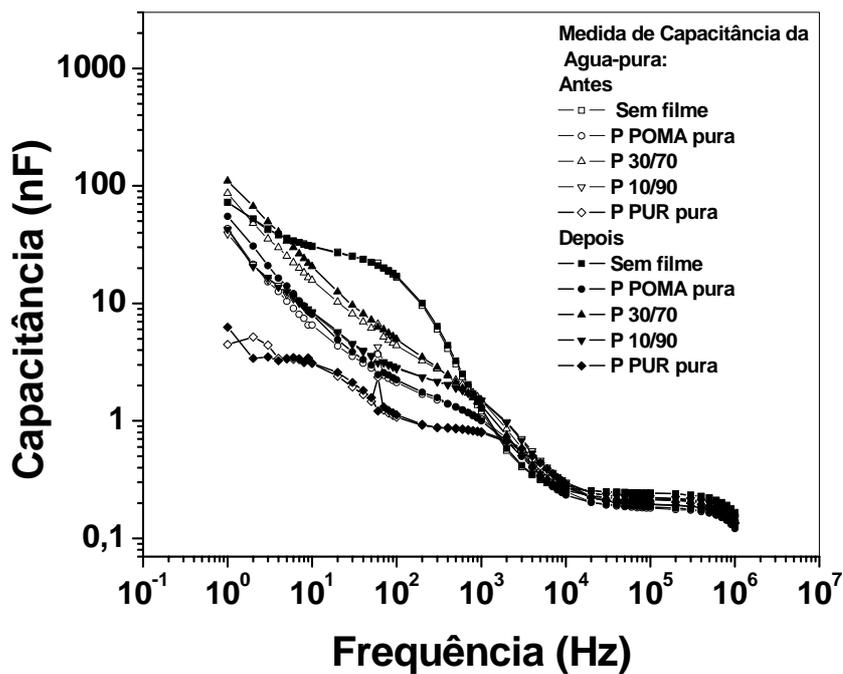


(d) Sensores Desdopados

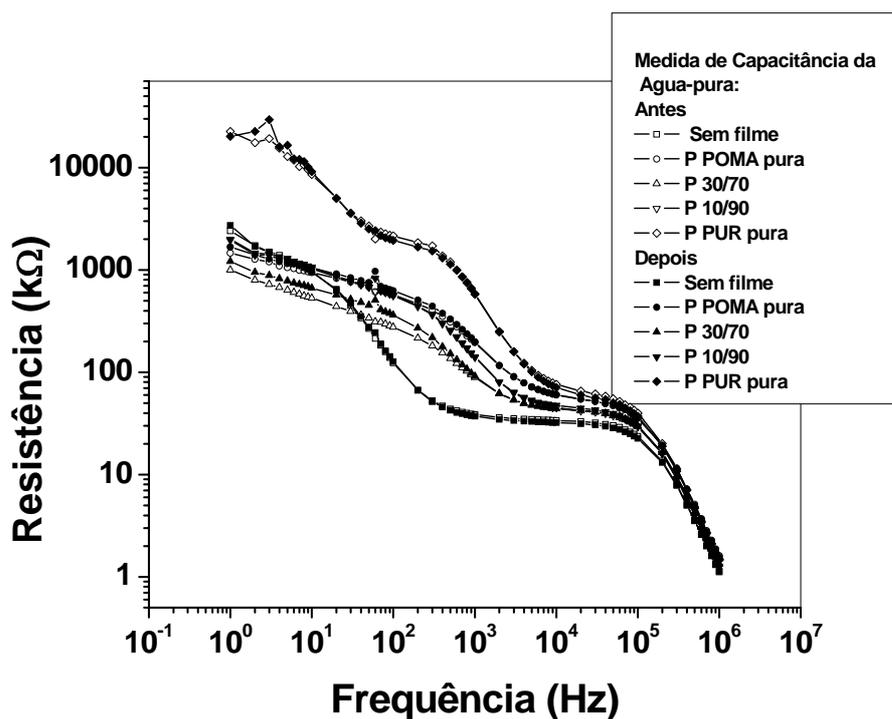
FIGURA 4.26 - Resposta de capacitância e de resistência elétrica dos sensores analisados em leites do tipo: pasteurizado Tipo C1 e pasteurizado Tipo C2. Para os sensores dopados e desdopados.

Pela FIGURA 4.25 e FIGURA 4.26, podemos observar diferença nas respostas elétricas dos sensores dopados e sensores desdopados, onde a variação das respostas dos sensores, para o leite integral, semidesnatado e desnatado,

pode ser devido à quantidade de gordura do leite. Do mesmo modo, os dois tipos de leite pasteurizados, Leite C1 e Leite C2, também tiveram diferenças nas respostas elétricas dos sensores dopados e desdopados, em comparação aos leites UHT. Estas respostas podem estar relacionadas com a interação da gordura do leite com o filme polimérico, isto é, a gordura do leite quando em contato com filme polimérico, por meio de interações de dipolo induzido, faz com que a resposta elétrica do filme seja alterada, entre os leites UHT. Para os leites pasteurizados, não há uma diferença significativa entre os leites C1 e C2, pois, possuem as mesmas quantidades de nutrientes. Em comparação com os leites UHT, as respostas das medidas de resistência elétrica e capacitância elétrica possuem diferenças significativas, isto pode estar relacionada aos nutrientes do leite. Não se pode concluir que a quantidade de íon sódio presente no leite seja responsável pela diferença de capacitância dos sensores. Visto que, as respostas de capacitância dos leites UHT, que possuem maior quantidade de sódio em relação aos leites pasteurizados, foram menores, e maiores em resistência elétrica, na faixa de frequências de 1 a 1000 Hz. Um dos fatores que podem influenciar na resposta dos sensores é a quantidade de gordura. Sendo que o leite UHT desnatado tem menor quantidade de gordura que o leite UHT semidesnatado e o leite UHT integral. Entretanto, o leite pasteurizado tem maior quantidade de gordura que o leite desnatado. A diferença de resposta elétrica não pode ser devido aos sensores, pois, foram realizadas medidas elétricas de resistência e capacitância de água pura, antes e depois das análises do leite, FIGURA 4.27.



(a)



(b)

FIGURA 4.27 – Respostas elétricas das medidas de (a) capacitância e (b) resistência dos sensores em água pura, antes e depois das análises dos leites estudados

Pela FIGURA 4.27 observa-se uma pequena diferença de resistência e capacitância em frequência mais baixas 1 a 100 Hz. Em frequências mais altas não se observa diferenças entre análise de água antes e depois. Sendo assim, os sensores apresentaram boa reprodutibilidade após várias medidas elétricas e várias lavagens em água corrente e água pura.

## CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

## 5 – CONCLUSÕES

Os filmes auto-sustentáveis apresentaram, pelas análises de termogravimetria, perda de massa no intervalo de 25°C a 100°C atribuída à saída da água absorvida pela fase POMA e outra iniciada a partir de 250°C atribuída à decomposição de ambos os polímeros, componentes dos filmes. A estabilidade térmica dos filmes foi maior para os filmes contendo POMA, de acordo com os dados determinados e calculados pelos métodos de IPDT e OI. Pela técnica de UV-Vis foi observada a diminuição da constante aparente,  $k_{\text{aparente}}$ , de reação química do ácido com a POMA.

Pelas análises de DMTA, o deslocamento da transição vítrea para mais altas temperaturas e o aumento do módulo de elasticidade com o aumento do conteúdo de POMA é atribuído a formação de ligação cruzadas entre os polímeros, de acordo com os dados calculados pela densidade numérica de ligações cruzadas. Os filmes não possuem características de blendas poliméricas, mas sim de redes poliméricas interpenetrantes, apresentando grandes diferenças da  $T_g$  calculada pela equação de Fox com os dados de  $T_g$  experimental, atribuída à formação de ligações cruzadas entre os polímeros.

Os ensaios mecânicos indicam aumento do módulo de elasticidade e de tensão na ruptura em tração com o aumento do conteúdo de POMA na mistura de acordo com os resultados de módulo de armazenamento dos filmes por DMTA. Os filmes finos depositados por *spin-coating* apresentaram ótima resistência mecânica de adesão ao substrato de acordo com os dados de ASTM e resistência química de lavagem após várias lavagens dos filmes finos. As espessuras dos filmes finos (pela técnica de deposição de *spin-coating*) apresentaram espessuras entre 45 a 200 nm dependendo da composição da mistura de PUR/POMA. Nas análises de resposta elétrica (capacitância e resistência elétrica) dos sensores, não

foram observadas diferenças significativas de sensibilidade em relação aos ácidos dopantes e filme desdopado com  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Os sensores dopados em HCl e desdopado em  $\text{NH}_4\text{OH}$ , tiveram boas respostas elétricas de resistência e capacitância em medidas cíclicas nos testes de reprodutibilidade, após 3 horas de medidas. E os sensores apresentaram respostas distintas para cada analito, fornecendo uma resposta característica para diferentes concentrações no intervalo de frequência de 1 a  $10^5$  Hz. Assim, os sensores dopados e desdopados podem ser usados como um identificador de impressão digital na detecção de substâncias em diferentes concentrações.

## CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

## 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Alguns tópicos relevantes para pesquisa, visualizados ao longo deste trabalho, são propostos como sugestões para trabalho futuros:

1. Analisar o comportamento térmico dos polímeros condutores utilizando o método não isotérmico e isotérmico. Pelas curvas de perda de massa em relação ao tempo é possível correlacionar os dados experimentais com os dados teóricos (equações matemáticas) determinando os coeficientes de correlação e analisando cada curva com o comportamento térmico (difusão, ordem de reação, mecanismo de degradação etc.)
2. Determinar os parâmetros termodinâmicos das misturas de várias concentrações de PUR/POMA dos dados adquiridos obtidos das análises de tensão-deformação;
3. Sintetizar e preparar filmes de PUR com nanotubos de carbono funcionalizados com polímero condutor a poli(o-metoxianilina). Depositar filmes finos de PUR com nanotubo de carbono funcionalizado com POMA, por *casting*, sobre eletrodos interdigitados utilizando o solvente clorofórmio. Realizar testes na língua eletrônica analisando vários analitos, com diversas concentrações.

## CAPÍTULO 7: REFERÊNCIA

## 7 – REFERÊNCIA

ADHIKARI, B. & MAJUMBAR, S., Polymers in sensor applications. Prog. Polym. Sci., 29, 699, 2004

ALBUQUERQUE, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; BALOGH, D. T., FARIA, R. M., MASTERS, J. G. & MACDIARMID, A. G., A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines, Synt. Met., 113, 19, 2000.

ALVES, W. F., VENANCIO, EVERALDO C., LEITE, FABIO L., KANDA, DARCY H. F., MALMONGE, LUIZ F., MALMONGE, JOSÉ A., MATTOSO, LUIZ H.C. Thermo-analyses of polyaniline and its derivatives. Thermochemica Acta. 502, 43, 2010

ALVES, W. F., KANDA, D. H. F., MALMONGE, L. F., MALMONGE, J. A., MATTOSO & L. H. C. Preparation and characterization of castor oil-based Polyurethane/poly(o-methoxyaniline) blend film, J. App. Poly. Sci., XX, YY, 2007

ALVES, W. F.; Preparação e caracterização de blendas de poliuretano derivado do óleo de mamona com poli(o-metoxianilina): Aplicação em sensores, Dissertação, Pós-graduação em ciencias dos materiais, 2005, Unesp, Ilha Solteira, 145p.

APETREI, M.L. C.; MÉNDEZ, R-.; PARRA, V.; GUTIERREZ, F. & SAJA, J.A.; Array of voltametric sensors for the discrimination of bitter solutions; Sensors and Actuators B, 103, 145, 2004.

BEGUM, M.; SIDDARAMAIAH, SOMASHEKAR, R. & SOMASHEKARAPPA, H.; Structure–Property Relationship of Castor Oil-based PU–PBMA Interpenetrating Polymer Networks, J. Elast. Plasts, 36, 197, 2004.

BIANCHI, R. F.; Estudos das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos, Tese, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

BORATO, C. E. Estudo de filmes poliméricos ultrafinos de polianilinas para aplicação em sensores. 2002. Dissertação, Pós-graduação em Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais Universidade de São Paulo, São Carlos.

BORATO, C. E., JR RIUL, A., FERREIRA, M., OLIVEIRA, O. N. & MATTOSO, L. H. C., Exploiting the Versatility of Sensors Based on Impedance Spectroscopy, Instrumentation Science e Technology, 32, 21, 2004.

BORATO, C. E., LEITE, F. L., MATTOSO, L. H. C., GOY, R. C., FILHO, S. P. C., VASCONCELOS, C. L., NETO, C. G. T., PEREIRA, M. R., FONSECA, J. L. C. & OLIVEIRA, O. N.; Layer-by-layer Films of Poly(o-ethoxyaniline), Chitosan and Chitosan-poly(methacrylic acid) Nanoparticles and their Application in an Electronic Tongue, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 13, 5; 2006.

BORATO, C. E., LEITE, F. L., OLIVEIRA, O. N. & MATTOSO, L. H. C. Efficient taste sensors made of bare metal electrodes: Sensor Letters, 4, 155, 2006.

BRUGNOLLO, E. D., PATERNO, L. G., LEITE, F. L., FONSECA, F. J., CONSTANTINO, C. J. L., ANTUNES, P. A. & MATTOSO, L.H.C.; Fabrication and characterization of chemical sensors made from nanostructured films of poly(o-ethoxyaniline) prepared with different doping acids, Thin Solid Films, 516, 3274, 2008

BRUINS, P.F., Polyurethane technology. New York: Interscience Publishers. 289, 1969.

CABRAL, F. P. A., BERGAMO, B. B., DANTAS, C. A. R., RIUL, A. & GIACOMETTI, J. A., Impedance e-tongue instrument for rapid liquid assessment, Review of Scientific Instruments, 80, 2, 2009.

CALLISTER, W. D., Fundamentals of Materials Science and Engineering, 5th Edition, 2001.

CANGEMI, J. M., DOS SANTOS, A. M. & NETO, S. C.; Poliuretano: De Travesseiros a Preservativos, um Polímero Versátil, QUÍMICA NOVA NA ESCOLA, 31, 3, 2009.

CARL, B., WANGT, STUART L., & COOPER, R, Morphology and Properties of Segmented Polyether Polyurethaneureas Macromolecules, 16, 715, 1983.

CARVALHO, E. R., CONSOLIN, N., FIRMINO, A, OLIVEIRA, O. N. & MATTOSO L. H. C., Martin-Neto L; Sensorial system to detect chloroform in water, SENSOR LETTERS 4, 129, 2006.

CASSU, S. N. & FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas, Quim. Nova, 28, 255, 2005.

CATTARIN, S., DOUBOVA, L., MENGOLI, G. AND ZOTTI, G; Electrosynthesis and properties of ring-substituted polyanilines, *Elect. Act.*, 33, 1077, 1988.

CHEN, Y., ZHOU, S., GU, G. & WU, L., Microstructure and properties of polyester-based polyurethane/titania hybrid films prepared by sol-gel process, *Polymer*, 47, 1640, 2006.

CHIANG, J. C. & MACDIARMID, A. G.; Polyaniline - protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, *Synt. Met.*, 13, 193, 1986.

CHIU, Y.- C., CHOU, I.- C., TSENG, W.- C. & MA, C.- C. M.; Preparation and thermal properties of diglycidylether sulfone epoxy; *Polymer Degradation and Stability*, 93, 668, 2008.

CLARO NETO, S.; Caracterização térmica e viscoelétrica de resinas poliuretanos derivadas de óleo de mamona. Tese (Doutorado), São Carlos, - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1997.

CONSOLIN, N., LEITE, F. L., CARVALHO, E. R., VENÂNCIO, E. C., VAZ, C. M. P. & L.H.C. MATTOSO, Study of poly(o-Ethoxyaniline) Interactions with Herbicides and Evaluation of Conductive Polymer Potential used in Electrochemical Sensors, *J. Braz. Chem. Soc.*, 18, 577, 2007.

CUNHA, C. J.; O programa de gerenciamento dos resíduos laboratoriais do Depto de Química da UFPR. *Quim. Nova* 2001, 24, 424

DAVID, D.J. & STALEY, H.B., Analytical chemistry of the polyurethanes. New York: Robert E. Krieger, 16. 1979

DEVIA, N.; MANSON, J. A.; SPERLING, L.H. & CONDE, A., Simultaneous interpenetrating networks based in castor oil elastomers and polystyrene. 2. Synthesis and characteristics., *Macromolecules*, 12, 360, 1979.

DOYLE, C. D.; Estimating Thermal Stability of Experimental Polymers by Empirical Thermogravimetric Analysis; *Analytical Chemistry*, 33, 77, 1961.

ELIZABETE, F., LUCAS, B. G. S. & MONTEIRO, E.; Caracterização de polímeros - Determinação de peso molecular e análise térmica, ed. E-papers, 2001.

FAEZ, R., GAZOTTI, W. A. & DE PAOLI, M.- A., An elastomeric conductor based on polyaniline prepared by mechanical mixing. *Polymer*, 40, 5497, 1999.

FERREIRA, E. J., PEREIRA, R. C. T., DELBEM, A. C. B., OLIVEIRA, O. N. & MATTOSO, L. H. C.; Random subspace method for analysing coffee with electronic tongue, *Electronic letters*, 43, 21, 2007.

FERREIRA, M., CONSTANTINO, C. J. L., OLIVATI, C. A., BALOGH, D. T., AROCA, R. F., FARIA, R. M. & OLIVEIRA, O. N., Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) films of poly [(2-methoxy,5-n-octadecyl)-p-phenylenevinylene] (OC10C18-PPV), *Polymer*, 46, 5140, 2005.

FERREIRA, M., RIUL, A., WOHNATH, K., FONSECA, F. J., OLIVEIRA, O. N. & MATTOSO, L. H. C.; High-Performance Taste Sensor Made from Langmuir-Blodgett Films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex, *Anal Chem.*, 4, 953, 2003.

FIRMINO, A. Desenvolvimento de materiais para aplicação em sensores gustativos de cafés. 2002. Dissertação, Pós-graduação em Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos.

FITZ, B. D. & MIJOVIC, J.; Molecular Dynamics in Cyanate Ester Resin Networks and Model Cyanurate Compounds, *Macromolecules*, 33, 887, 2000.

FOCANT, J.- F., SJÖDIN, A., TURNER, W. E., & PATTERSON, JR., D. G.; Measurement of Selected Polybrominated Diphenyl Ethers, Polybrominated and Polychlorinated Biphenyls, and Organochlorine Pesticides in Human Serum and Milk Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Isotope Dilution Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 76, 6313, 2004

FRISCH, K. C.; KLEMPNER, D. & HIAO, H. X.; Recent studies on interpenetrating polymer networks *Poly. Eng. Sci.*, 25, 758, 1985

GAZOTTI, W. A. & PAOLI, M. A.; High yield preparation of a soluble polyaniline derivative; *Synth. Met.*, 80, 263, 1996.

GHOSH, P., CHAKRABARTI, A., KAR, S. B. & CHOWDHURY, R.; Conducting blends of poly(o-toluidine) and poly(ester)urethane, *Synt. Met.*, 144, 241, 2004.

GLATZ-REICHENBACH, J. K., SORRIERO, L. J. & FITZGERALD, F., Influence of Crosslinking on the Molecular Relaxation of an Amorphous Copolymer Near Its Glass-Transition Temperature, *Macromolecules*, 27, 1338, 1994.

GONGALVES, D., WADDON, A., KARASZ, F.E. & AKCELRUD, L., Conducting blends of soluble polyurethane and poly(o-methoxyaniline), *Synt. Met.* 74, 197, 1995.

GUNKO, V. M., ZARKO, V. I., GONCHARUK, E. V., ANDRIYKO, L. S., TUROV, V. V., NYCHIPORUK, Y. M., LEBODA, R., SKUBISZEWSKA-Z., J., GABCHAK, A. L., OSOVSKII, V. D., PTUSHINSKII, Y. G., YURCHENKO, G. R., MISHCHUK, O. A., GORBIK, P. P., PISSIS, P. & BLITZ,

J. P., TSDC spectroscopy of relaxational and interfacial phenomena, *Advances in Colloid and Interface Science*, 131.1, 2007

GUPTA, M. C. & UMARE, S. S.; Studies on poly(ortho-methoxyaniline); *Macromolecules*, 25, 138, 1992.

HARSANYI, G., *Polymer films in sensor applications*, 1,1, ISBN 1-56676-201-4, 1995.

HEEGER, A. J.; *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials*, *Synth. Metals.*, 125, 23, 2002.

HIRATA, T; TAKAGI, K & AKIYA, M, Development of a taste sensor based on a carbon nanotube-polymer composite material, *Japanese Journal of Applied Physics*, 46, 12, 314, 2007.

<http://leiteadulterado-ufrrj.blogspot.com/>

HU, J., LI, X., GAOB, J. & ZHAO, Q., Ageing behavior of acrylic polyurethane varnish coating in artificial weathering environments, *Progr. Org. Coat.*, 65, 504, 2009.

JARDIM, W. F.; Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa *Quim. Nova* 21, 671, 1998.

JEEVANANDA, T., & SIDDARAMAIAH, Synthesis and characterization of polyaniline filled PU/PMMA interpenetrating polymer networks, *Eur. Polym. J.*, 39, 569, 2003.

JEON, B. H., KIM, S, CHOI, M. H. & CHUNG, I. J., Synthesis and characterization of polyaniline-polycarbonate composites prepared by an emulsion polymerization, *Synth. Met.*;104, 95, 1999.

KANDA, D. H. F., NAGASHIMA, H. N., MALMONGE, J. A., SAKAMOTO, W. K. & CHIERICE, G. O. Effect of polyol excess on the electrical property of vegetable-polyurethane film, *J Mater Sci* 43, 5436, 2008.

KOMSIYSKA, L., TSACHEVA, T. S. & TSAKOVA, Electrochemical formation and copper modification of poly-o-methoxyaniline. *Thin Sol. Fil.*, 493, 88, 2005.

LASKA, J., Conformations of polyaniline in polymer blends, *J. Mol. Struc.* 701, 13, 2004.

LEE, J. H. & KIM, S. C.; Synthesis and thermal-properties of polyurethane, poly(butyl methacrylate), and poly(methyl methacrylate) multi-component ipns; *Polym J.*;16, 453, 1984.

LEITE, F. L. , PATERNO, L. G., BORATO, C. E., HERRMANN, P. S. P., OLIVEIRA, O. N., & MATTOSO, L. H. C., Study on the adsorption of poly(o-ethoxyaniline) nanostructured films using atomic force microscopy, *Polymer*, 46, 1250, 2005.

LEYVA, M. E., SOARES, B. G. & KHASTGIR, D., Dynamic-mechanical and dielectric relations of SBS block copolymer: polyaniline blends prepared by mechanical mixing, *Polymer*, 43, 7505, 2002.

LIAO, D.C.; HSIEH, K. H.; CHERN, Y. C. & HO, K. S.; Interpenetrating polymer networks of polyaniline and maleimide-terminated polyurethanes, *Synth. Met.*, 87, 61, 1997.

MACDIARMID, A. G. & EPSTEIN, A. J. Secondary doping in polyaniline, *Synthetic Metals*, 69, 85, 1995.

MACDIARMID, A. G., CHIANG, J. C., RICHTER, A. F. & EPSTEIN, A. J.; Polyaniline - A new Concept in conducting polymers, *Synth Met.*, 18, 285, 1987.

MALMONGE, J. A.; Preparação, caracterização e estudo do mecanismo de transporte de cargas em blendas do copolímero P(VDF-TrFE) com poli(o-metoxianilina), São Carlos, 1997, pPrograma de pós-graduação da física, Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, 86p.

MALMONGE, L. F. & MATTOSO, L. H. C. Morphology of poly(vinylidene fluoride) and poly(o-methoxyaniline) blends, *Synthetic metals*, 69, 123, 1995.

MALMONGE, L. F. & MATTOSO, L. H. C., Electroactive blends of poly(vinylidene fluoride) and polyaniline derivatives, *Polymer*, 36, 245, 1995.

MALMONGE, L.F. & MATTOSO, L.H.C.; Thermal analysis of conductive blends of PVDF and poly(o-methoxyaniline), *Polymer*, 41, 8387,2000.

MARIA, D. J., PAOLI, M. A., ALVES, O. L., ZARBIN, A. J. G. & NEVES, S.; Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Quím. Nov.*, 32, 204,1999.

MASTERS, J.G.; SUN, Y., MACDIARMID, A.G. & EPSTEIN, A.J., Polyaniline – allowed oxidation states, *Synth. Met.* 41, 715, 1991.

MATTOSO L. H. C; Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades; *Química Nova* 19, 388, 1996.

MATTOSO, L. H. C. & MALMONGE, L. F.; Morphology variation as a function of composition for blends of PVDF and a polyaniline derivative, *Polymer*, 40, 513 1999.

- MATTOSO, L. H. C. Desenvolvimento de sensores poliméricos para aplicações na agroindústria e meio ambiente. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, 33, 2001
- MATTOSO, L. H. C., MACDIARMID, A. G. & EPSTEIN, A. J., Controlled synthesis of high-molecular-weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline), *Synth. Met.*, 68, 1, 1994.
- MCNEILL, I. C., Thermal volatilization analysis - a new method for characterization of polymers and study of polymer degradation, *J. Poly. Sci.*, 4, 2479, 1966
- MEDEIROS, E. S. GREGÓRIO, R., MARTINEZ, R. A. & MATTOSO, L. H. C.; A taste sensor array based on polyaniline nanofibers for Orange juice quality assessment; *Sensor letters*, 7, 1, 2009.
- MEDEIROS, E. S., MARTINEZ, R. A., FONSECA, F. J., FILHO-BERNANDES, R. GREGÓRIO, R. & MATTOSO, L. H. C., Ultra-thin films of alternating semi-interpenetrating layers of a conducting polymer thermisetting phenolic resins for sensor application, *Sensor letters*, 6, 1, 2008.
- MEDEIROS, E. S.; PATERNO, L. G. & MATTOSO, L. H. C.; Applications of conjugated polymers. *Encyclopedia of Sensors*, Stevenson Ranch, 1, 2005.
- NAGATA, T. & OKA, H.; Detection of Residual Chloramphenicol, Florfenicol, and Thiamphenicol in Yellowtail Fish Muscles by Capillary Gas Chromatography–Mass Spectrometry, *J. Agric. Food Chem.*, 44, 1280, 1996.
- NASCIMENTO, M. L. F.; Condutividade elétrica de vidros boratos, Silicatos e Silico-Sulfato, de Íons Alcalinos, Dissertação, 2000, Programa de pós-graduação em física, Universidade de São Paulo, São Paulo,.
- OTTENBRITE, R. M.; UTRACKI, L. A. & INOUE, S., *Current Topics in Polymer Science*, ISBN 3-446-14856-6, p. 187-213, 1987
- PATIL, S., MAHAJAN, J.R., MORE, M. A. & PATIL, P.P., Influence of substrate conductivity on electrochemical polymerization of O-methoxyaniline; *Mat. Sci. Eng.*, B87,134, 2001.
- PIOGGIA, G., FRANCESCO, F. D., FERRO, M., SORRENTINO, F., SALVO & P., AHLUWALIA, A.; Characterization of a carbon nanotube polymer composite sensor for a impedimetric electronic tongue, *Microchimica Acta*, 163, 57, 2008.
- QAZVINI, N. T. & MOHAMMADI, N.; Dynamic mechanical analysis of segmental relaxation in unsaturated polyester resin networks: Effect of styrene content, *Polymer*, 46, 9088, 2005.
- RAHSEPAR, M. & BAHROLOLOOM, M. E., Corrosion study of Ni/Zn compositionally modulated multilayer coatings using electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion Science*, 51, 2537, 2009.
- RAO, P.S., SUBRAHMANYA, S. & SATHYANARAYANA, D.N., synthesis by inverse emulsion pathway and characterization of conductive polyaniline-poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends, *Synth. Met.* 139,397, 2003.
- RIUL, A., MALMEGRIM, R. R., FONSECA, F. J. & MATTOSO, L.H.C.; An artificial taste sensor based on conducting polymers; *Biosensors and Bioelectronics*, 18, 1365, 2003.
- RIUL, A., MALMEGRIM, R. R., FONSECA, F.J. & MATTOSO, L. H. C., An artificial taste sensor based on conducting polymers, *EMBRAPA Instrumentação Agropecuária*, EPUSP.
- RIUL, A., SOUSA, H. C., MALMEGRIM, R. R., SANTOS, D. S. JR., CARVALHO, A. C. P. L. F., FONSECA, F. J., OLIVEIRA, O. N. JR. & MATTOSO, L. H. C.; Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks; *Sensors and Actuators*, 98, 77, 2004.
- RODRIGUES, J. M. E., PEREIRA, M. R., & DE SOUZA, A. G. DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane, *Therm. Act.*, 427, 1, 2005.
- RODRIGUES, P.C. & AKCELRUD, L.; Networks and blends of polyaniline and polyurethane: correlations between composition and thermal, dynamic mechanical and electrical properties. *Polymer* 44, 6891, 2003.
- RODRIGUEZ-ACUNA, F., GENESCA & URUCHURTU, J., Electrochemical evaluation of patinas formed on nineteenth century bronze bells, *J Appl Electrochem* (2010) 40:311–320.
- SÁNCHEZ, C. F.,MCNEIL, C. J. & RAWSON, K., Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development. *Tre. Anal. Chem.*, 24, 1, 2005.
- SCHUSTER, R.; Determination of amino acids in biological, pharmaceutical, plant and food samples by automated precolumn derivatization and high-performance liquid chromatography, *B* 431, 271, 1988
- SCOTT, P. M., PANALAKS, T., KANHERE, S. & MILES, W. F.; Determination of zearalenone in cornflakes and other corn-based foods by thin layer chromatography, high pressure

liquid chromatography, and gas-liquid chromatography/high resolution mass spectrometry. *J Assoc Off Anal Chem.*, 61, 593, 1978.

SCRINZI, E., ROSSI, S. & DEFLORIAN, F., Effect of slurry mechanical damage on the properties of an organic coating system, *Surface Coatings Technology* 203, 2974, 2009.

SHABIR, G. A., Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis: Understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the International Conference on Harmonization, *J. Chrom.*, A 987, 57, 2003.

SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. R.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W. & HEEGER, A. J.; Electrical conductivity in doped polyacetylene, *Phy. Rev. Lett.*, 17, 1098, 1977.

SIVAKUMAR, C., WEN, T. C., GOPALAN, A. & TENG, H., Electroactive conducting blends of poly(o-toluidine) and poly(vinylidene fluoride) and characterization, *Synt. Met.*, 132, 219, 2003.

SOMMER, A. P., GHEORGHIU, E., CEHRELI, M., MESTER, A. R. & WHELAN, H. T., Biosensor for Detection of Nanobacteria in Water, *Crystal Growth and Design*, 6, 492, 2006.

SOUSA, R. A., ARAÚJO, O. A., FREITAS, P. S. & PAOLI, M. A., Tratamento dos resíduos gerados na síntese de polianilina em escala pré-piloto, *Quim. Nova*, 26, 938, 2003.

SPERLING, L. H. & CARRAHER, C. E., Interpenetrating Polymer Networks Based on Functional Triglyceride Oils and Other Not yet Comercial Tenewable Resources, *Abstracts of the American Chemical Society*, 199, 45, 1990.

SPERLING, L. H.; *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, Plenum Press, New York, 1981.

STRIXINO, F. T.; PEREIRA, E. C.; MELLO, S. V. & OLIVEIRA, N. O.; Self-Doping Effect in Poly(o-methoxyaniline)/ Poly(3-thiopheneacetic acid) Layer-by-Layer Films; *Langmuir*, 20, 3740, 2004.

SUNG, W. J. & BAEB, Y. H.; Glucose oxidase, lactate oxidase, and galactose oxidase enzyme electrode based on polypyrrole with polyanion/PEG/enzyme conjugate dopant, *Sensors and Actuators*, B 114, 164, 2006.

TAYLOR, D.M. & MACDONALD, A.G., AC admittance of the metal-insulator-electrolyte interface, *J. Phys. D: Apply. Phys.*, 24, 20, 1987.

THOMPSON, J. N. & HATINA, G.; Determination of Tocopherols and Tocotrienols in Foods and Tissues by High Performance Liquid Chromatography; *J. Liquid Chrom. Rel. Tech.*, 2, 327, 1979

TOKO, K. Taste sensor, *Sensors and Actuators B- Chemical*, 64, 205, 2000.

VALASKI, R., LESSMANN, R.; ROMAN, L. S.; HÜMMELGEN, I. A.; MELLO, R. M.Q. & MICARONI, L.; Poly(3-methylthiophene)-based photovoltaic devices prepared onto tin-oxide/sulfonated-polyaniline electrodes, *Elect. Comm.*, 6, 357, 2004.

VENANCIO, E. C. , MATTOSO, L. H. C. & MOTHEO, A. J.; Characteristics of polyaniline electrosynthesized in propylene carbonate - Medium in the presence of di- and trichloroacetic acids, *J. Brazilian Chem. Soc.*, 4, 526, 2001.

VENANCIO, E. C.; NETO, L. M.; RIUL, A. J.; FONSECA, F. J.; MELLO, S. V.; TAYLOR, D. M.; RIUL, A, MATTOSO, L. H. C. & MARTIN, L.. Sensor à base de plásticos condutores e lipídios para avaliação de paladar de bebidas (língua eletrônica). *International Pending Patent*. PI 0103502-9, 2001.

WAN, M.X.; Absorption-spectra of thin film of polyaniline; *J. Poly. Sci.*,30, 543, 1992.

WEETALL, H. H., Chemical sensors and biosensors, update, what, where, when and how; *Biosensors and Bioelectronics*; 14, 237, 1999.

WEGENER, G., BRANDT, M., DUDA, L., HOFMANN, J., KLESCZEWSKI, B. & KOCH, D., Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry. *A Appl. Catal: Gen.* 221, 303, 2001.

WEN, T. C., SIVAKUMAR, C. & GOPALAN, A., Studies on processable conducting blend of poly(diphenylamine) and poly(vinylidene fluoride), *Materials Letters*, 54, 430, 2002.

WENDLANDT, W. W. M.; *Thermal Analysis*, ed. 3, 1986.

WIZIACK, N. K. L., PATERNO, L. G., FONSECA, F. J. & MATTOSO, L. H. C.; Effect of film thickness and different electrode geometries on the performance of chemical sensors made of nanostructured conducting polymer films; *Sensors and Actuators*, B 122, 484, 2007.

XIAO, H. X., FRISCH, K. C. & FRISCH, H. L., Interpenetrating polymer networks from polyurethanes and methacrylate polymers .2. Interpenetrating polymer networks with opposite charge groups, *J. POLY. SCI.*, 22, 1035, 1984.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA, TÉRMICA E ELÉTRICA DE MISTURAS DE POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA E POLI (O-METOXIANILINA) PARA AVALIAÇÃO NA APLICAÇÃO COMO SENSORES PARA LÍNGUA ELETRÔNICA

YIN, W.; LI, Y.; WU, Y.; GU, T. & LIU, C.; Conducting IPN Based on Polyaniline and Crosslinked Cellulose, *Poly. International*, 42, 276, 1997.

## Apêndice 1 – Tratamento dos resíduos químicos

O tratamento de resíduos gerados em laboratório de pesquisa e laboratório acadêmicos é um dos assuntos mais discutidos entre a comunidade científica. Assim, os resíduos provenientes de sínteses químicas acabam sendo descartados diretamente no sistema de esgoto sanitário, resultando no aumento de teor de carbono orgânico que é responsável pela contaminação ambiental. Entretanto, a crescente preocupação com o meio ambiente tem despertado o interesse de algumas Universidades públicas e Institutos de Pesquisa em criar protocolos de gerenciamento dos resíduos gerados nos laboratórios (**CUNHA, 2001; JARDIM, 1998; SOUSA et al., 2006**).

Neste caso, a Embrapa Instrumentação Agropecuária e a Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, têm a preocupação de gerenciar e tratar os resíduos gerados nos laboratórios. Algumas das medidas que são utilizadas são: minimização dos resíduos produzidos, cadastramento e incineração dos resíduos, tratamento antes da destinação final, e a recuperação daqueles que possam ser reutilizados.

Desta forma, o tratamento de resíduo das sínteses da PANI, da POMA e da POEA é de grande importância. Na síntese de oxidação química da PANI, por exemplo, são gerados aproximadamente 2,5 L de resíduo. E durante cinco anos de doutoramento foi gerado 80 L de resíduo. Uma das maneiras de reduzir ou eliminar este resíduo é por meio de incineração. O processo de incineração torna-se caro, pois o preço cobrado para incineração do produto é por quantidade. Com isso, a preocupação em destinar e reduzir custo, desta quantidade de resíduo levou-se a utilizar a metodologia de tratamento por carvão ativado (**JARDIM, 1998**), para minimização da quantidade de resíduo.

Para o tratamento dos resíduos, foi utilizado o seguinte procedimento experimental: primeiramente o pH do resíduo foi ajustado em torno de  $\text{pH} = 1$ , para aumentar a absorção pelo carvão ativado. Em seguida foi colocada no resíduo uma massa de 10 a 12 g de carvão ativado para 50 ml de resíduo líquido. Após a mistura da solução de resíduo com carvão ativado, a solução foi deixada em repouso durante 15 dias, com agitação esporádica. Depois deste período, o sobrenadante

foi tratado com bicarbonato de sódio para ajustar o pH em torno do pH=7, e em seguida o sobrenadante foi destilado para retirada de acetona. O sólido restante foi colocado para secagem à temperatura ambiente.

A FIGURA 1 mostra o espectro, obtido na região do UV-Vis, do resíduo da síntese da PANI, POMA e POEA, antes e após o tratamento. Os resultados mostram que os compostos orgânicos, responsáveis pela forte absorção em 265 nm, foram adsorvidos completamente pelo carvão ativado após 15 dias de tratamento. Com este resultado, o tratamento do resíduo mostrou-se eficiente na absorção dos compostos orgânicos.

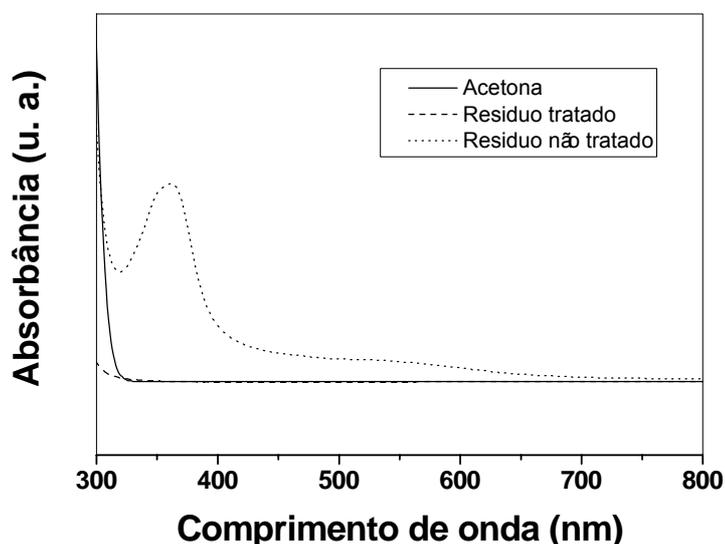


FIGURA 1 – Espectro de Uv-vis do resíduo, resíduo tratado e da acetona.

## Apêndice 2 - Cinética de reação química

Experimentos cinéticos estudam a velocidade na qual as reações ocorrem, ou seja, como a concentração de algumas espécies molecular muda em função do tempo. Em um gráfico de concentração *versus* tempo, a **velocidade da reação** é simplesmente a inclinação.

As **equações de velocidade** ou **leis de velocidade** mostram a variação na concentração de uma espécie molecular em relação ao tempo (a **velocidade**) como uma função matemática da **constante de velocidade** ou da **constante cinética**, especificada por  $k$ , e a concentração de cada espécie molecular que participa da reação. Como exemplo, uma das leis de velocidade mais simples e para reações de primeira ordem. Usa-se a lei de velocidade para achar a concentração de um reagente A no tempo  $t$ , sabendo que a concentração molar inicial de A é  $[A]_0$ . Para o consumo de primeira ordem de A é:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

Essa expressão é uma equação diferencial e é resolvida por integração. Primeiro, dividimos ambos os lados por  $[A]$  e multiplicamos por  $dt$ :

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

Integrando ambos os lados entre os limites  $t=0$  (quando  $[A] = [A]_0$ ) e o tempo de interesse,  $t$  (quando  $[A] = [A]_t$ ):

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

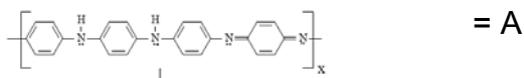
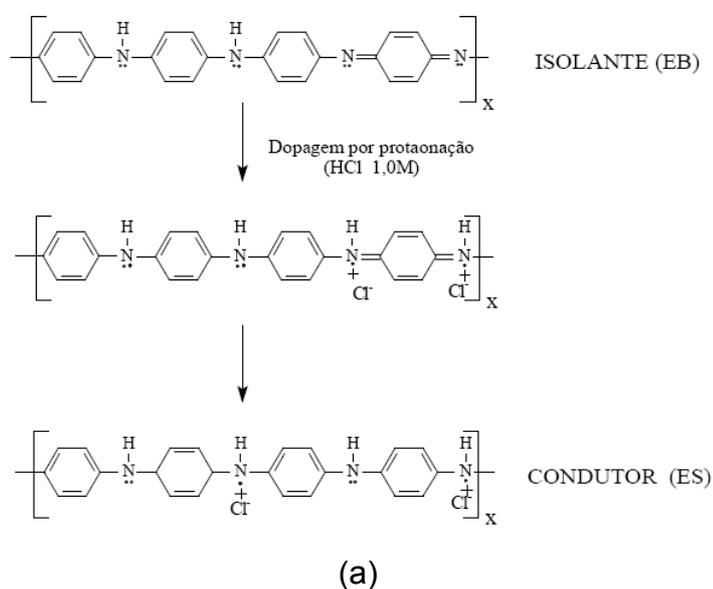
Calculando a integral temos:

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt$$

O gráfico de  $\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)$  *versus* tempo, nos fornecera pela inclinação da reta a constante de velocidade,  $-k$ .

## Dopagem Química e Estudo cinético da POMA

A dopagem da POMA consiste na adição de prótons na cadeia polimérica, por um agente dopante provocando deslocamento de elétrons do sistema  $\pi$ . Durante a reação de dopagem, não ocorre reação *redox* e, portanto o número de elétrons da cadeia não é alterado. A completa protonação dos átomos de nitrogênio na Base de Esmeraldina (EB) por um ácido protônico não oxidante (HCl) resulta na formação de um sal do polímero protonado, FIGURA 2.



(b)

FIGURA 2: (a) Representação esquemática de reação de dopagem da POMA com HCl, (b) representação da forma integrada da reação bi molecular.

Este tipo de reação é característico de reação bi-molecular, FIGURA 2 (a), ou seja, envolve a associação do não oxidante (HCl) com o nitrogênio imina da base de esmeraldina formando o sal de esmeraldina. E a equação de velocidade esta representada na FIGURA 2. Geralmente, as reações bi-moleculares tem soluções

complexas; para contornar este problema, existem três tipos de caminhos que são utilizados para determinar a cinética de reação e a constante de velocidade de segunda ordem.

(1) Misturar A e B no tempo zero e estimar a velocidade inicial da reação com diferentes concentrações dos reagentes. Em  $t = 0$ ,  $[A] = [A_0]$  e  $[B] = [B_0]$ , e a constante de velocidade é calculada como:

$$k = (\text{velocidade inicial}) / ([A_0][B_0])$$

(2) Fazer o experimento com  $[A_0] = [B_0]$ . Agora a solução integrada é idêntica à reação de dimerização mostrada acima e a constante de velocidade pode ser obtida pelo gráfico de  $1/[A]$  ou  $1/[B]$  *versus* tempo.

(3) Fazer o experimento onde  $[A_0] \gg [B_0]$  ou vice-versa. Se A está em grande excesso em relação a B, então a concentração de [A] não irá variar significativamente durante a reação e a equação de velocidade pode ser escrita como:

$$-d[B]/dt = k[A_0][B] = k_{\text{aparente}} [B] \text{ onde } k_{\text{aparente}} = k[A_0]$$

### Apêndice 3 - Integral Procedure Decomposition Temperature (IPDT)

O *integral procedure decomposition temperature (IPDT)* foi calculado pelo método proposto por Doyle, Equação A.1.

$$IPDT(^{\circ}C) = AK \times (T_f - T_i) + T_i \quad (A.1)$$

Onde  $A$  é a razão da área total da curva experimental do termograma.  $T_i$  é a temperatura inicial e  $T_f$  temperatura final do experimento.  $A$  e  $K$  pode ser calculado pela Equação A.2 e Equação A.3. Os valores de  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$  são as áreas determinadas e calculadas por **DOYLE (1968)**, Equação A.2 e Equação A.3.

$$A = \frac{S_1 + S_2}{S_1 + S_2 + S_3} \quad (A.2)$$

$$K = \frac{S_1 + S_2}{S_1} \quad (A.3)$$

A FIGURA abaixo, apresenta-se as cálculos das áreas do termograma, FIGURA 1.

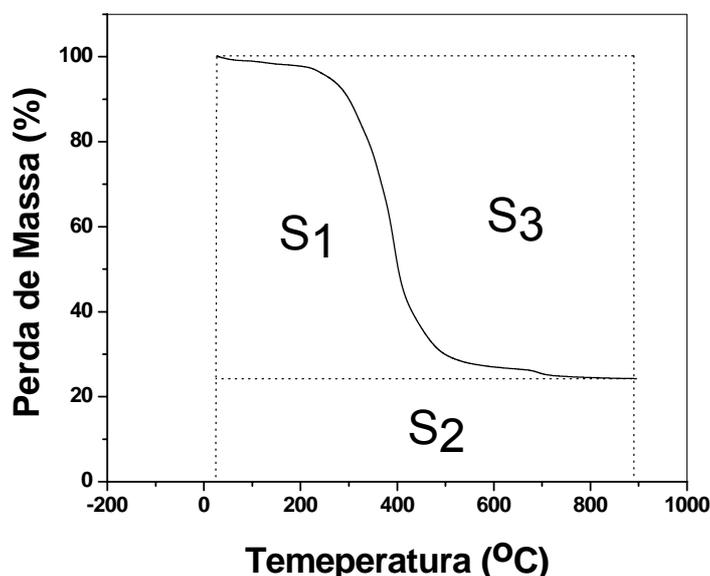


FIGURA 1: Típico termograma de degradação de polímero.  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$  são as áreas determinadas e calculadas por Doyle.

## Apêndice 4 - Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica que investiga as propriedades elétricas de materiais, no *bulk* ou na interface, ou seja, qualquer propriedade intrínseca ou um processo de difusão (moléculas ou íons) dentro do material afeta a condutividade elétrica do material e este processo pode ser estudado pela espectroscopia de impedância. É uma técnica não evasiva, não destrutiva e seus dados coletados são fáceis de interpretação (**MALMONGE , 1997; SÁNCHEZ et al., 2005; CABRAL et al., 2009**).

O uso da espectroscopia de impedância é amplo, indo desde o estudo de corrosão das superfícies de metais (**RAHSEPAR et al., 2009; RODRIGUEZ-ACUNA et al., 2010**), de tintas (**HU et al., 2009; SCRINZI et al. 2009**) e propriedade elétrica e mecânica de polímeros (**MALMONGE e MATTOSO, 2002; GUNCO et al., 2007**). Recentemente, foi publicado um grande número de trabalhos que utilizam a espectroscopia de impedância para área de desenvolvimento de novos sensores e biosensores (**SOMME et al., 2006; SUNG e BAEB, 2006; HIRATA et al., 2006**), e também de metodologia aplicada à melhoria de novos transdutores (**BORATO et al., 2006**), pois estes permitem sensores mais baratos e eficientes com boas propriedades elétricas. É considerada uma ferramenta analítica que permite à medição das mudanças das propriedades elétrica dos sensores com o aumento da concentração do analito (**MATTOSO, 2001; CARVALHO et al., 2006**).

O princípio de aquisição de dados de um equipamento de impedância envolve a aplicação de uma perturbação de potencial. Esta perturbação de potencial é de pequena amplitude e a sua resposta é uma corrente que difere em amplitude da fase com a voltagem aplicada. Além disto, é possível perturbar o sistema usando diferentes valores de frequência.

A razão da voltagem aplicada,  $V(\omega)$ , com a corrente elétrica medida,  $I(\omega)$ , tem como resposta a impedância  $Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)}$ , em que o  $\omega$  é frequência em radianos.

A impedância  $Z(\omega)$  pode ser expressa segundo a equação:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 \cdot e^{i\omega t}}{I_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi)}} = |Z|e^{-i\varphi}. \quad (1)$$

Em que  $t$  é o tempo e  $\varphi$  é a fase entre a voltagem aplicada pela corrente,  $Z(\omega)$  é um número complexo que pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo de  $|Z|$  e pela fase  $\varphi$  (Eq. 1), ou em coordenadas cartesianas conforme a equação (1') e a FIGURA 1:

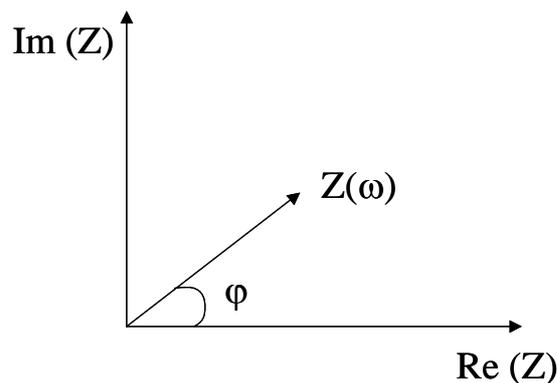


FIGURA 1 - Representação no plano complexo da impedância.

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z) = Z' + iZ'', \quad (2)$$

onde  $\text{Re}(Z)$  é a parte real (atribuído para resistor) e  $\text{Im}(Z)$  a parte imaginária da impedância (atribuído para contribuição da capacitor)  $Z$  e ainda  $i = \sqrt{-1}$ . Utiliza-se também a notação  $Z'$  e  $Z''$  respectivamente para as partes real e imaginária de  $Z$ . Muitas vezes é prático apresentar os dados na forma de admitância ( $Y$ ), o que permite a análise dos resultados em função de outros parâmetros (elemento do circuito), sendo a admitância definida como recíproco da Impedância,  $Z$ :

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (3)$$

Substituindo Eq.1' na Eq. 2 tem-se

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z'+iZ''} = \frac{Z'-iZ''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (4)$$

e rearranjando a Eq. 4:

$$Y(\omega) = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} - i \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} = G + i\omega \cdot C, \quad (5)$$

onde  $G$  é a condutância e  $C$  a capacitância definidas por Erro! Indicador não definido.,Erro! Indicador não definido.,Erro! Indicador não definido.,

$$G = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (6)$$

e

$$C = -\frac{1}{\omega} \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}. \quad (7)$$

Outra maneira de obter a resposta elétrica é a apresentação na forma de um gráfico de impedância vs a frequência (**NASCIMENTO, 2000; BIACHI, 2001**), FIGURA 2.

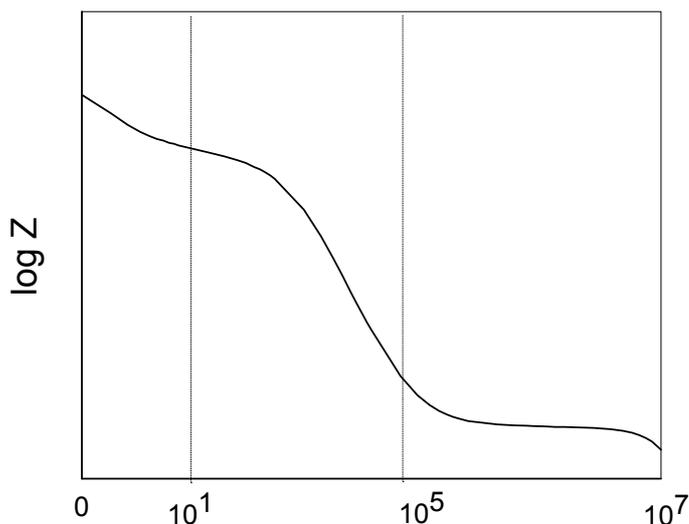


FIGURA 2 – Gráfico de log da impedância vs a frequência .

Neste espectro podem ser analisados vários processos de diferentes cinéticas, que ocorrem no sistema sobre estudo, e estes processos são dominantes em região diferentes de frequência. Ou seja, quando o sensor (um eletrodo de metal com revestimento uniformemente de camada de um material semicondutor de interesse), é colocado em uma solução de eletrólito, forma-se na superfície do filme uma dupla camada elétrica. Para interpretar corretamente a resposta de frequência deste sistema modificado de eletrodo/eletrólito é necessário identificar e esclarecer todos os processos que podem contribuir na impedância do sistema. A consideração deve ser dada ao revestimento do eletrodo, à interface do filme/eletrólito e ao volume do eletrólito. Na FIGURA 3 representa o sistema da interface eletrodo metálico/polímero/solução da região de dupla camada elétrica (dce) (interface polímero/solução ou interface eletrodo/polímero). Nesta região, o que existe é a presença de íons (cátions e ânions), que apresentando uma relativa ordenação, faz com que o valor de capacitância de dupla camada elétrica dependa fortemente de força iônica do meio. O aumento da força iônica diminui a espessura da dupla camada elétrica, acarretando um aumento no valor de  $C_{dce}$  (APETREI et al., 2004; RIUL et al., 2004).

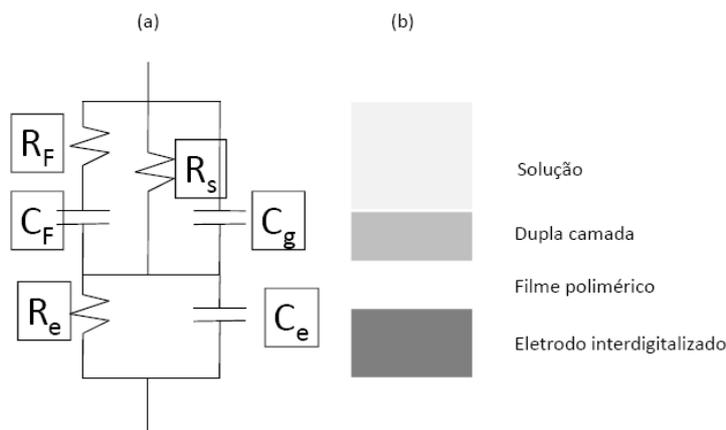
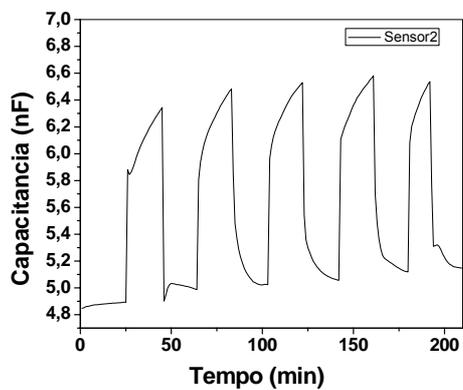


FIGURA 3 – Diagrama representativo de um (a) de um sensor com filme polimérico em uma solução (b) um circuito equivalente de um sistema de ressença metálica de um sensor imerso em uma solução.

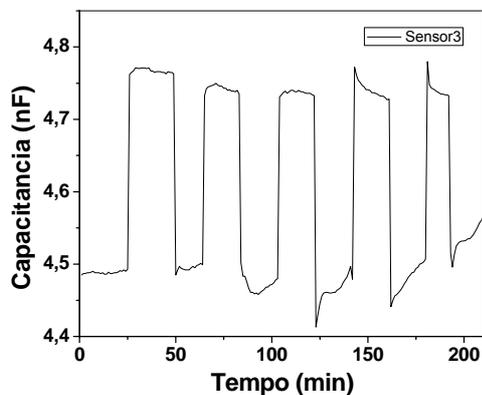
O filme polimérico, como qualquer material, apresenta uma resistência ( $R_F$ ) e capacitância ( $C_F$ ) características, refletindo as propriedades dielétricas do material. A solução contendo o analito também apresenta uma resistência ( $R_s$ ). A capacitância geométrica de um sensor com filme imerso em uma solução é representada por  $C_g$ . E a resistência e capacitância do eletrodo interdigitalizado é representado por  $R_e$  e  $C_e$ , respectivamente.

Os resultados de resistência e capacitância foram descritos por **TAYLOR E MACDONALD (1987)**. Neste trabalho os autores analisaram em uma ampla faixa de frequência, que varia de 10 Hz a  $10^6$  Hz, as características elétricas da interface metal/filme polimérico em contato com eletrólito. Onde, em baixa frequência (abaixo de 50Hz) a impedância é equivalente a um circuito dominado pelo efeito da dupla camada, enquanto, a propriedade para o material polimérico condutor, em contato com o eletrodo, aparece na região entre  $10^2$  Hz e  $10^4$  Hz e em altas frequências, acima de  $10^5$  Hz, o resultado da impedância do sistema é dominado pela geometria do eletrodo (**RIUL et al., 2003**).

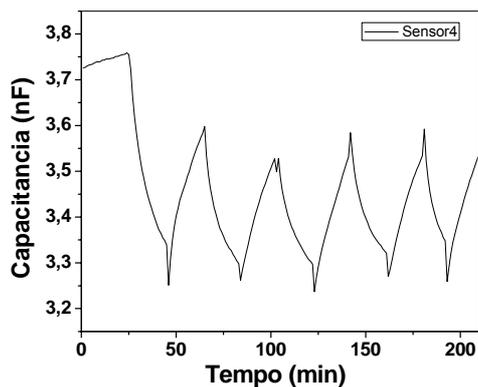
**Anexo 1** - Resposta de capacitância dos sensores desdopados, análise em água pura e em Sacarose 20 mM



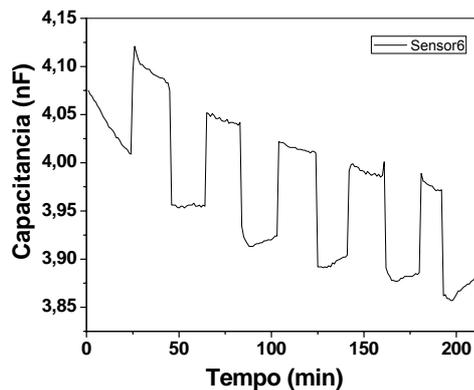
(a)



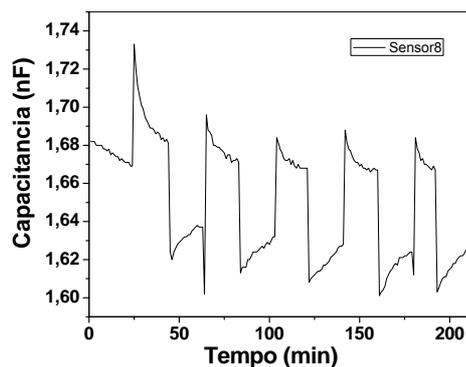
(b)



(c)

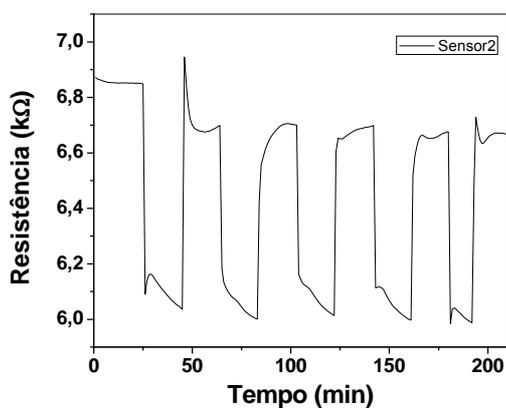


(d)

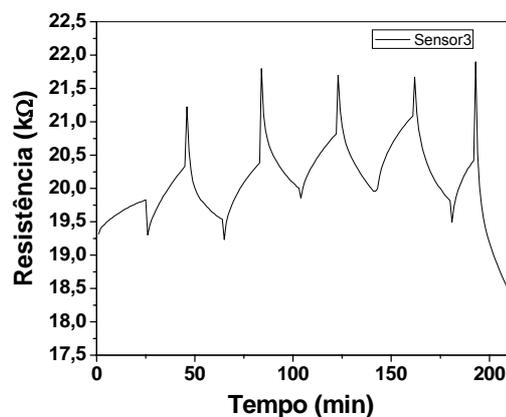


(e)

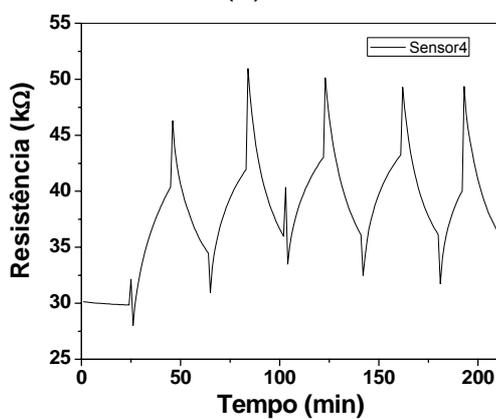
**Anexo 2** - Resposta de resistência dos sensores desdopados, análise em água pura e em Sacarose 20 mM



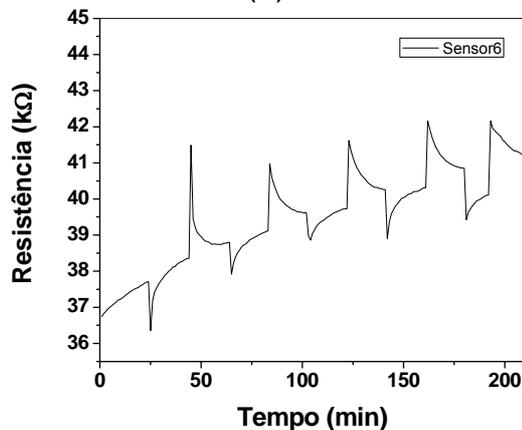
(a)



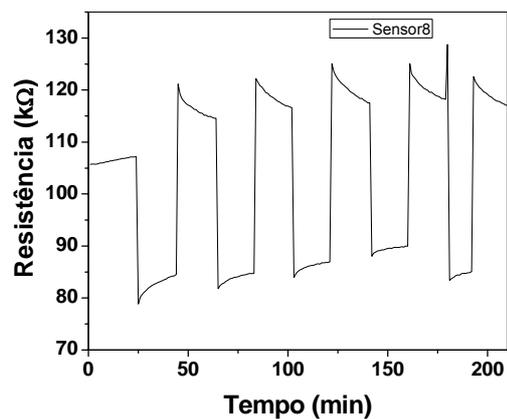
(b)



(c)



(d)



(e)