DEMETRIUS SARAIVA GOMES

ELETROFIAÇÃO DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS DE POLIACRILONITRILA E
POLIFLUORETO DE VINILIDENO, INCORPORADAS COM NEGRO DE FUMO E
FTALOCIANINA DE COBRE, VISANDO APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS
SENSORES

São Paulo

2018

DEMETRIUS SARAIVA GOMES

ELETROFIAÇÃO DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS DE POLIACRILONITRILA E
POLIFLUORETO DE VINILIDENO, INCORPORADAS COM NEGRO DE FUMO E
FTALOCIANINA DE COBRE, VISANDO APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS
SENSORES

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração:

Engenharia Elétrica – Microeletrônica

Orientador (a):

Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho

São Paulo

2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 06 de março de 2018.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Gomes, Demetrius Saraiva

ELETROFIAÇÃO DE NANOFIBRAS POLIMERICAS DE POLIACRILONITRILA E POLIFLUORETO DE VINILIDENO, INCORPORADAS COM NEGRO DE FUMO E FTALOCIANINA DE COBRE, VISANDO APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS SENSORES / D. S. Gomes – versão corr. – São Paulo, 2017.

124 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Eletrofiação 2.Focagem Eletrodinâmica 3.Nanofibras 4.Fibra Condutora 5.Microbalança de Cristal de Quartzo I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos filhos Beatriz Capuchinho Gomes e Heitor Capuchinho Gomes, que essa obra seja fonte de motivação para que vocês possam trilhar uma boa formação acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me oferecido a oportunidade e disposição para conquistar mais esta etapa da minha vida.

Agradeço a minha orientadora, Prof.^a Dr.^a. Ana Neilde Rodrigues da Silva por toda paciência, dedicação e orientação neste período de 5 anos.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho por assumir a orientação da minha tese.

Agradeço a Prof.^a Dr.^a. Maria Lúcia Pereira da Silva por suas colocações e observações neste trabalho.

Agradeço ao amigo Valtemar Fernandes Cardoso pelas instruções e ajuda para aquisição de dados e por facilitar o manuseio do equipamento de laser para a fabricação das máscaras de cobre e canais nas lâminas de silício.

Agradeço ao Prof. Dr. Rogerio Furlan da Universidade de Porto Rico (Humacao), por disponibilizar os laboratórios e materiais da instituição para levantamento de dados.

Agradeço aos funcionários do LSI-USP, Júlio, Adir, Alexandre, Gustavo e todos os demais funcionários que auxiliaram com a infraestrutura e análises técnicas em caracterizações (perfilômetro, microscópio eletrônico, FTIR e Raman).

Agradeço ao funcionário do LME-USP, Igor Yamamoto Abe, por colaborar com as medidas de FTIR e RAMAN.

A todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente com este trabalho, tanto na parte técnica e emocional.

Pesquisar é ver o que outros viram, e
pensar o que nenhum outro pensou.

(Albert Szent-Gyorgyi)

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo principal a eletrofiação de nanofibras poliméricas de poliacrilonitrila (PAN) e polifluoreto de vinilideno (PVDF), incorporadas com negro de fumo (NF) e ftalocianina de cobre (CuPc), visando aplicações em dispositivos sensores. Inicialmente foram preparadas soluções de PAN puro a 6 % em peso e PVDF puro a 20% em peso e foram misturadas a essas soluções partículas de negro de fumo e ftalocianina de cobre, obtendo soluções de PAN/NF, PVDF/NF, PAN/CuPc e PVDF/CuPc. Foi determinada a viscosidade absoluta das soluções. Realizou-se a eletrofiação para obtenção de nanofibras que foram caracterizadas segundo o diâmetro e morfologia, usando microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura. Para avaliar as interações polímero-polímero, polímero-partícula foram analisadas por espectroscopia FITR e Raman. Com as fibras de PAN/NF foi analisada a resistência e condutância elétrica das membranas usando um picoamperímetro digital, visando aplicação como filtro eletrostático. Foi construído canal na lâmina de silício usando um feixe de laser visando a deposição de fibras dentro do canal usando a técnica de focagem eletrodinâmica com tensão aplicada em máscaras de cobre. Foi usada a técnica da microbalança de cristal de quartzo para determinar a variação de massa adsorvida por membranas de PAN/CuPc e PVDF/CuPc por meio da medida da variação de frequência usando um frequencímetro digital, onde se observou que essas membranas são promissoras para atuar como sensores de vapor de amônia.

Palavras-chave: Eletrofiação, Focagem Eletrodinâmica, Nanofibras, Fibra Condutora, Microbalança de Cristal de Quartzo.

ABSTRACT

The main objective of this work is the incorporation of different particles in order to electrospin polymeric nanofibers of polyacrylonitrile (PAN) and polyvinylidene fluoride (PVDF), aiming at applications in sensor devices. Initially, solutions of PAN pure 6 wt% and PVDF pure 20 wt% were prepared and these solutions were mixed with carbon black (NF) particles and copper phthalocyanine (CuPc), obtaining solutions of PAN/NF, PVDF/NF, PAN/CuPc and PVDF/CuPc. The absolute viscosity of the solutions was determined. The electrospinning was performed to obtain nanofibers that were characterized according to the diameter and morphology, using optical microscope and scanning electron microscopy. To evaluate the polymer-polymer and polymer-particle interactions, FITR and Raman spectroscopy were performed. The resistance and conductance of the membranes electrospun from PAN/NF solution were analyzed using a digital picoammeter, and an increase in the resistance was measured. This result shows that the membrane is suitable to be applied as electrostatic filter. A channel was constructed on the silicon wafer using a laser beam for the deposition of fibers inside the channel using the electrodynamic focusing technique. The quartz crystal microbalance technique was used to determine the applicability of the membranes as sensor layer. The results of PAN/CuPc and PVDF/CuPc membranes suggests that these membranes are promising to act such as ammonia vapor sensors.

Keywords: Electrospinning, Electrodynamic Focusing, Nanofibers, Conductive fiber, Quartz Crystal Microbalance.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Reação de polimerização da poliacrilonitrila [22]	22
Figura 2: Quebra das ligações π entre C e N formando a cadeia cíclica. [28].....	24
Figura 3: Aquecimento até 400 °C para liberação de H ₂ . [28].....	24
Figura 4: Crescimento da cadeia carbônica, após a liberação de H ₂ gasoso. [28]....	25
Figura 5: Aumento da cadeia carbônica, devido a liberação de N ₂ gasoso. [28].....	25
Figura 6: Unidade repetitiva do Polifluoreto de vinilideno (PVDF) [31].....	26
Figura 7: Etapas para produção do monômero fluoreto de vinilideno (VDF) [31].....	27
Figura 8: Estruturas e conformações moleculares do PVDF [35].....	28
Figura 9: Estrutura química do negro de fumo [46]	30
Figura 10: Representação estrutural da Ftalocianina de Cobre [53]	32
Figura 11: Montagem do aparato de eletrofiação [56].....	33
Figura 12: Eletrofiação de nanofibras com formação de contas (<i>beads</i>) [65]	35
Figura 13: Diversas versões da formação do cone de Taylor [61]	36
Figura 14: Ilustração do aparato para realização da focagem eletrodinâmica [68] ...	37
Figura 15: Etapas do processo fotolitográfico [74]	39
Figura 16: Sensor de cristal piezoelétrico de quartzo (PQC) [90].....	42
Figura 17: Viscosímetro digital Brookfield modelo RV DVII+ PRO	46
Figura 18: Montagem do aparato para eletrofiação.....	47
Figura 19: Aparato de eletrofiação acoplado a uma bomba de infusão	48
Figura 20: Montagem do aparato de eletrofiação com focagem eletrodinâmica	49
Figura 21: Perfilômetro Alpha Step 500	51
Figura 22: Modelo de um microscópio óptico e suas características.	52
Figura 23: Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	53
Figura 24: Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	55

Figura 25: Microscópio Raman.....	56
Figura 26: Máquina de corte a laser ProtoLaser U3.....	57
Figura 27: Máscaras de cobre modelo 9 furos, em S, em I e substratos empregadas na focagem eletrodinâmica.	58
Figura 28: Porta máscara para isolar a máscara de cobre do substrato aterrado.....	59
Figura 29: Filmes de PAN/Negro de fumo nas concentrações indicadas.....	60
Figura 30: Picoamperímetro HP 4140B pA meter/DC Voltage Source.....	61
Figura 31: Eletrofiação com focagem eletrodinâmica, aplicado sobre um PQC modelo XJE 7,3728 MHz.....	62
Figura 32: Aparato para aferir a frequência de oscilação no PQC.	63
Figura 33: Aparato adaptado para medir frequência em cinco PQC	63
Figura 34: Imagem SEM das Fibras de PAN, eletrofiadas em função da tensão aplicada para uma solução a 2% em peso, fixando a distância entre agulha e coletor em 15 cm. a) 4 kV; b) 8 kV; c) 16 kV e d) 20 kV. [91].....	66
Figura 35: Viscosidade absoluta da solução de PAN/Negro de fumo	68
Figura 36: Viscosidade absoluta da solução de PAN/CuPc	69
Figura 37: Viscosidade absoluta da solução de PVDF/CuPc.....	70
Figura 38: Incorporação de negro de fumo nas fibras de PAN.....	72
Figura 39: Diâmetro das fibras e a concentração de PAN/Negro de fumo.....	74
Figura 40: Imagens MEV da eletrofiação fibras de solução com (a) 1: 1,0 PAN/CuPc. (b). A imagem óptica das fibras mostra que as partículas são incorporadas como aglomerados, c) imagem MEV das fibras a partir da solução com 1: 1,0 de PVDF/CuPc.....	76
Figura 41: Diâmetro das fibras em relação a concentração de PVDF/CuPc.....	77
Figura 42: Diâmetro das fibras em relação a concentração de PAN/CuPc	78
Figura 43: Espectro FTIR do PAN/Negro de fumo nas proporções de indicadas e PAN puro, ambos a 6 % em peso.	79

Figura 44: Espectro RAMAN do polímero PAN com negro de fumo nas proporções de 1:0,1; 1:0,3; 1:0,5; 1:0,7; 1:1,0 e PAN puro.	81
Figura 45: Espectro FTIR do PVDF/CuPc nas proporções de 1:0,1; 1:0,2; 1:0,4; 1:0,6; 1:0,8 e 1:1,0 e PVDF puro, ambos a 20 % em peso.	82
Figura 46: Espectro Raman do polímero PVDF/CuPc nas proporções de 1:0,1; 1:0,2; 1:0,4; 1:0,6; 1:0,8 e 1:1,0 e PVDF puro.	83
Figura 47: Relação entre a Condutância e a concentração de Negro de fumo no filme.	85
Figura 48: Configuração para medição de resistência no HP4140 B.	86
Figura 49: Curvas ($i \times V$) obtidas pelo picoamperímetro HP4140 B para membranas eletrofiadas a partir das dispersões de PAN puro e PAN/negro de fumo 1: 0,5.	87
Figura 50: Máscaras de FR4 com revestimento de cobre, com corte a laser.	88
Figura 51: Desenho em CAD das larguras dos canais nas lâminas de silício.	89
Figura 52: Medidas da profundidade de canal na lâmina de silício	90
Figura 53: Microcanal na lâmina de silício, com 150 μm de profundidade por 150 μm na largura do canal.	91
Figura 54: Eletrofiação com focagem eletrodinâmica de fibras de PAN/CuPc 1:1,0.	92
Figura 55: Imagens das fibras em microscópio óptico com ampliação de 5x, após processo de focagem eletrodinâmica, com tensão aplicada na máscara variando de 400 volts a 900 volts.	93
Figura 56: Deposição de fibras de PAN/CuPc 1:1,0 no microcanal de silício.	94
Figura 57: variação da frequência (ΔF) em função do tempo para adições de 2mL de amônia com intervalos de 10 minutos, sobre nanofibras de PAN, que foi depositado sobre um PQC. A frequência inicial do PQC é $F_0=1,050266$ MHz.	97
Figura 58: Variação de frequência em função da adição de 0,1 mL de amônia no PQC, com uma camada de fibra a partir da eletrofiação da solução de PAN/CuPc 1:1,0 % em peso.	99

Figura 59: Variação da frequência em função da adição de 2,0 mL de vapor de amônia no PQC com uma camada de fibra a partir da eletrofiação da solução de PVDF/CuPc 1:1,0% em peso.	100
Figura 60: Análise da variação de frequência usando dois PQC, sendo um com fibras de PAN puro e outro com fibras de PVDF puro.	102
Figura 61: Análise da variação de frequência usando dois PCQ, sendo um com membranas de PAN puro e outro com membranas de PAN/CuPc 1:0,5	103
Figura 62: Análise da variação de frequência usando dois PCQ, sendo um com membranas de PVDF puro e outro com membranas de PVDF/CuPc 1:0,5	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades para a escolha do substrato	38
Tabela 2: Percentagem em peso da solução e as respectivas massas de polímeros a serem dissolvidas.....	44
Tabela 3: Concentrações de PAN e PVDF com negro de fumo (NF).....	45
Tabela 4: Concentrações de PAN e PVDF com ftalocianina de cobre (CuPc).....	45
Tabela 5: Parâmetros de eletrofiação para PAN/Negro de Fumo, PAN/CuPc e PVDF/CuPc.....	48
Tabela 6: Parâmetros de processo para eletrofiação de fibras de PAN/Negro de fumo	61
Tabela 7: Comparação entre as viscosidades absolutas de PAN/CuPc e PVDF/CuPc	70
Tabela 8: Medidas dos diâmetros das fibras eletrofiadas de PAN/CuPc e PVDF/CuPc.....	78
Tabela 9: Medidas de resistência e condutância de PAN puro e PAN/Negro de fumo.	87
Tabela 10: Dados sobre a construção de microcanais em lâmina de silício	90
Tabela 11: Volume de amônia injetado, número de mols e concentrações	96
Tabela 12: Comparação dos valores da variação de massa calculado e medido, para volume fixo de vapor de amônia de 2mL, para nanofibras de PAN puro.	98
Tabela 13: Variação de massa em função da variação da frequência obtida a partir das experiências.	100
Tabela 14: Comparação dos valores da variação de massa calculado e medido, para volume fixo de vapor de amônia de 2mL, para membrana de PAN/CuPc 1:0,5.	104
Tabela 15: Comparação dos valores da variação de massa calculado e medido, para volume fixo de vapor de amônia de 2mL, para membrana de PVDF/CuPc 1:0,5. ..	106

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

ΔF	Variação de frequência
Δm	Variação de massa
A	Área
BF_3	Trifluoreto de boro
C	Carbono
C_2H_2	Acetileno
$C_2H_4F_2$	Difluoroetano
CO	Monóxido de carbono
cP	CentiPoise
DMF	N, N, Dimetilformamida
G	Condutância
H_2	Gás hidrogênio
HF	Fluoreto de hidrogênio
I	Corrente elétrica
NF	Negro de fumo
NH_3	Amônia
NiPc	Ftalocianina de níquel
NO_2	Dióxido de nitrogênio
PAA	Poli (ácido acrílico)
PAH	Poli (cloridrato de alilamina)
PAN	Poliacrilonitrila
PbPc	Ftalocianina de chumbo
PEO	Poli (óxido de etileno)

ppb	Parte por bilhão
ppm	Parte por milhão
PQC	<i>Piezoelectric quartz Crystal</i>
PVA	Poli (álcool vinílico)
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
R	Resistência
V	Tensão elétrica
VDF	Fluoreto de vinilideno
VOC's	Compostos orgânicos voláteis

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – Introdução.....	18
1.1 – Objetivos e Justificativa	19
1.2 – Estrutura da Tese	21
CAPÍTULO 2 – Fundamentação Teórica	22
2.1 – Propriedades dos polímeros PAN e PVDF	22
2.1.1 – Poliacrilonitrila (PAN).....	22
2.1.2 – Polifluoreto de vinilideno (PVDF).....	26
2.2 – Propriedades das Partículas de negro de fumo e ftalocianina de cobre	29
2.2.1 – Negro de Fumo (<i>carbon black</i>).....	29
2.2.2 – Ftalocianina de Cobre (CuPc)	31
2.3 – Eletrofiação (<i>Electrospinning</i>).....	32
2.3.1 – Aparato para a eletrofiação (<i>Electrospinning</i>)	33
2.3.2 – Focagem Eletrodinâmica (<i>Electrodynamic focusing</i>).....	36
2.4 – Técnicas de caracterização das fibras poliméricas	38
2.5 – Construção de canais em substrato de silício	38
2.6 – Sensores e microbalança de cristal de quartzo	40
2.6.1 – Características de um sensor	40
2.6.2 – Microbalança de Cristal de Quartzo	42
CAPÍTULO 3 – Procedimento Experimental.....	44
3.1 – Preparação das soluções precursoras	44
3.2 – Partículas adicionadas as soluções poliméricas	45
3.3 – Determinação da viscosidade absoluta.....	46
3.4 – O processo de Eletrofiação	47
3.5 – Eletrofiação utilizando a técnica da focagem eletrodinâmica	49
3.6 – Caracterização das fibras poliméricas.....	50
3.6.1 – Medida da profundidade de canal, Morfologia e diâmetro das fibras	50
3.6.2 – Perfilômetro	50
3.6.3 – Microscópio óptico.....	51
3.6.4 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	53
3.6.5 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	54
3.6.6 – Microscopia Raman.....	55
3.7 – Construção de canal em máscaras de cobre e substrato de silício.....	57
3.8 – Condutância das nanofibras de PAN produzidas por Eletrofiação	59

3.9 – Microbalança de cristal de quartzo	62
CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão	65
4.1 – Análise das soluções precursoras	65
4.2 – Análise de viscosidade absoluta de soluções precursoras de PAN e PVDF contendo partículas de negro de fumo e ftalocianina de cobre.	67
4.2.1 PAN e PVDF com negro de fumo.....	67
4.2.2 PAN e PVDF com ftalocianina de cobre	68
4.3 – Análise da morfologia das fibras de PAN e PVDF	71
4.3.1 – Morfologia das fibras de PAN/Negro de fumo	71
4.3.2 Morfologia das fibras de PAN/CuPc e PVDF/CuPc.....	75
4.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman	79
4.4 Condutância das fibras de PAN com negro de fumo.....	84
4.5 – Deposição de fibras em microcanal de silício.....	88
4.6 – Caracterização de fibras sensoras de PAN/CuPc e PVDF/CuPc no PQC	95
CAPÍTULO 5 – Conclusões e trabalhos futuros	108
TRABALHOS PUBLICADOS	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

CAPÍTULO 1 – Introdução

A nanotecnologia tem sido estudada com muita intensidade nos últimos anos, uma vez que se destaca no campo da pesquisa multidisciplinar, com aplicações em diversas áreas, tais como indústria farmacêutica, eletrônica, agronegócios, medicina, indústria têxtil, entre outros. Esta ciência, ao estudar os nanomateriais estruturados, vislumbra a possibilidade de se desenvolver sensores e biossensores, a partir de materiais poliméricos nanoestruturados, com aplicação em detecção e qualificação de produtos alimentícios, líquidos e gases. Desta forma, um sensor construído com esses materiais pode apresentar alta sensibilidade e grande capacidade de detecção [1].

O processo de obtenção de fibras poliméricas, utilizando a técnica da eletrofiação, passou a ser explorada mais intensamente no ano 2000 com diferentes tipos de polímeros, tais como o nylon 4.6, nylon 6, nylon 6.6, nylon 12, ácido poliacrílico, polibenzimidazol, policarbonato, polietileno tereftalato, poliestireno, polisulfona, poliuretano, polivinilpirrolidona, polióxido de etileno, poliacrilonitrila, polifluoreto de vinilideno, entre outros [2].

Os pesquisadores detectaram que havia uma vasta área de aplicação que contemplava desde o setor de cosméticos, farmacêutico, tintas, têxtil, biomédica, eletrônica, entre outros [3, 4, 5]. No caso de particular para aplicação em eletrônica, mais precisamente na construção de sensores é possível associar, em relação a geometria das fibras obtidas, a grande área superficial, a relação área/volume que a fibra apresenta, onde é possível fazer camadas sensíveis e também membranas, filtros, pré-concentradores e diversas outras aplicações em sensores [2, 5, 6, 7].

Dependendo do tipo de polímero utilizado e das modificações que se pode fazer no polímero, como por exemplo, a incorporação de partículas é possível obter fibras condutoras, seletivas para detecção de gases, entre outros [8].

O processo de eletrofiação (*Electrospinning*) foi aperfeiçoado com o passar do tempo [9, 10], inclusive com a inclusão da técnica de focagem eletrodinâmica (*Electrodinamic Focusing*) onde é possível direcionar a deposição das fibras para dentro de um orifício ou mesmo efetuar a deposição dentro de um canal numa lâmina [11, 12].

O processo de eletrofiação é considerado de baixo custo, pois se utilizam itens simples, tais como seringa, agulha hipodérmica, fonte de alta tensão, cabos de

conexão, suporte universal para fixar a seringa e um substrato, podendo ser uma lâmina de silício ou similar, para coletar as fibras [13].

Os parâmetros do processo de eletrofiação que podem ser controlados para a obtenção de fibras poliméricas são:

- ✓ As propriedades da solução polimérica, como a viscosidade absoluta, condutividade, tensão superficial e tamanho das partículas incorporadas na solução [14];

- ✓ Variáveis de controle, como o potencial elétrico aplicado na agulha hipodérmica, a distância entre a agulha e o coletor, o tipo de substrato, tensão aplicada na máscara (processo de focagem eletrodinâmica) [15]; e

- ✓ Parâmetros ambientais, tais como temperatura ambiente, umidade relativa do ar, presença de corrente de ar durante o processo de eletrofiação [16].

A técnica de focagem eletrodinâmica se baseia em conceitos de campo elétrico, que favorece a deposição de fibras poliméricas em regiões estabelecidas em um substrato. Ao serem geradas linhas de campo elétrico é possível direcionar a deposição das fibras. Além disso é interessante realizar o estudo das diferentes composições e modificações das propriedades dos polímeros, além de modificar o processo de eletrofiação, visando assim obter muitas e diferentes aplicações bem como a versatilidade de processos [17].

Dentro desse contexto, podemos estudar a eletrofiação usando conjuntamente a técnica da focagem eletrodinâmica, visando depositar fibras dentro de canais e estudar as propriedades dos seguintes polímeros: poliacrilonitrila (PAN) [18], polifluoreto de vinilideno (PVDF) [19] [20].

1.1 – Objetivos e Justificativa

O presente trabalho tem como objetivo geral a produção e caracterização de nanofibras poliméricas a partir da incorporação de partículas de negro de fumo (*carbon black*) e ftalocianina de cobre (CuPc) em polímeros (PAN, PVDF), por meio das técnicas de eletrofiação e focagem eletrodinâmica.

Para alcançar essa meta, o trabalho foi organizado de acordo com os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Caracterização das soluções poliméricas precursoras, de PAN e PVDF, puras e adicionadas com partículas de negro de fumo e ftalocianina de cobre,

através de medidas de viscosidade e condutividade, que permitem entender os mecanismos de interação entre o polímero e as partículas e a sua possível incorporação nas fibras durante o processo de eletrofiação;

- ✓ Estudo da influência da viscosidade absoluta das soluções poliméricas puras e com partículas, visando obter nanofibras modificadas e detectar as condições de melhor repetibilidade e reprodutividade após o processo de eletrofiação;

- ✓ Estudo da técnica de focagem eletrodinâmica (*electrodynamic focusing*) visando direcionar a deposição de fibras em canais e no cristal de quartzo (QCM), usado na microbalança de quartzo;

- ✓ Estudo da condutividade elétrica de solução polimérica de PAN a 6 % em peso e outra de PVDF a 20 % em peso visando obter nanofibras condutoras após processo de eletrofiação, para efetuar a medida de resistência e condutância do material, de forma a comprovar se as fibras podem apresentar propriedades elétricas com aplicação em dispositivo sensor, como por exemplo, filtro eletrostático

- ✓ Estudo da aplicabilidade de tecidos de nanofibras como camada sensora.

A justificativa para a realização desse trabalho é que a técnica da eletrofiação é um método simples e econômico para a obtenção de micro e nanofibras, além disso quando aliada à técnica de focagem eletrodinâmica, permite a deposição de fibras de maneira controlada. Nesse caso, é necessário utilizar mais uma fonte de alta tensão.

A relação entre a área e o volume das fibras é uma característica relevante no processo de geração de fibras que podem ser utilizadas em sensores de gases. Também podem modificar propriedade de condutividade elétrica, sem a necessidade de passar por processo térmico (pirólise a vácuo).

Além disso, este trabalho apresenta um caráter acadêmico, uma vez que há o interesse em desenvolver dispositivos com fins didáticos, podendo ser usados em aulas para alunos da graduação.

1.2 – Estrutura da Tese

Este trabalho foi estruturado em cinco capítulos:

CAPÍTULO 1 – Introdução

CAPÍTULO 2 – Fundamentação Teórica

CAPÍTULO 3 – Procedimento Experimental

CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussões

CAPÍTULO 5 – Conclusões

No primeiro capítulo são apresentados o contexto e a organização desse trabalho, bem como o objetivo geral e os objetivos específicos. O capítulo 2 aborda a fundamentação teórica, onde são apresentados os conceitos gerais relacionados ao tema de pesquisa que auxiliam no melhor entendimento do trabalho. No capítulo 3 é relatado o procedimento experimental metodológico utilizado para o desenvolvimento deste trabalho. O capítulo 4 apresenta os resultados e as discussões das caracterizações de viscosidade, morfologia, FTIR e RAMAN das nanofibras a partir das misturas dos polímeros PAN e PVDF com as partículas de negro de fumo e ftalocianina de cobre (CuPc), bem como as caracterizações da condutância elétrica e ensaios com PQC para gás amônia. Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas a partir dos resultados e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 – Fundamentação Teórica

2.1 – Propriedades dos polímeros PAN e PVDF

2.1.1 – Poliacrilonitrila (PAN)

O monômero para a produção da poliacrilonitrila, ou seja, a acrilonitrila, foi descoberto em 1893 pelo químico francês C. Moreau, pela desidratação de etilenocianidrina ou metanolacetona nitrila (C_3H_5NO) com pentóxido de fósforo [21].

A poliacrilonitrila (PAN) é uma macromolécula produzida a partir da polimerização da acrilonitrila (CH_2CHCN), utilizando-se catalisadores, como o cátion férrico e os ânions persulfato e bissulfito. Ela pertence ao grupo dos polímeros acrílicos, pois seu monômero (acrilonitrila) é uma nitrila que deriva do ácido acrílico [22]. A sua reação de polimerização está representada na Figura 1:

Figura 1: Reação de polimerização da poliacrilonitrila [22]

Fonte: (Fogaça, 2015).

O polímero obtido é um pó branco, que é tratado com solventes apropriados, do qual se obtém a Poliacrilonitrila, uma fibra sintética que substitui principalmente a

lã e o algodão. Seu nome comercial é Orlon, mas também é denominada de Acrilon e de Darlon. Sua densidade é de aproximadamente $1,18 \text{ g/cm}^3$ e sua massa molecular média varia entre 50.000 g/mol e 100.000 g/mol [23].

A poliacrilonitrila é predominantemente amorfa, possuindo boa resistência a solventes químicos. Entretanto, os solventes que conseguem dissolver esse polímero são a N, N dimetilformamida (DMF) e soluções de tiocianato de amônio e de cloreto de zinco. A partir da solução de PAN, utilizando a técnica de eletrofiação é possível gerar fibras poliméricas em escalas micro e nanométricas [24, 25].

Este polímero apresenta a propriedade de não ser fundido, uma vez que o aquecimento acima de 180°C promove a ciclização dos agrupamentos nitrílicos ($\text{C}\equiv\text{N}$), liberando grande quantidade de gases e energia, transformando-se, assim, em um resíduo preto que é usado na produção de fibras de carbono [26].

Nanofibras de carbono podem ser usadas em diversas áreas, como por exemplo, materiais nanoeletrônicos, fotônicos e nanosensores. As fibras de carbono podem ser obtidas usando o processo de fabricação que inclui a eletrofiação e a pirólise a vácuo [27].

As fibras de carbono são produzidas a partir de uma solução precursora de Poliacrilonitrila e N, N dimetilformamida (PAN/DMF), usando inicialmente o processo de eletrofiação e posteriormente a pirólise a vácuo, em temperaturas variando entre 500 a 1.000°C (773 K a 1.273 K) e tempos de 30 minutos, 2 h e 5 h , respectivamente. O sistema de vácuo é mantido a baixa pressão ($1,33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) [28].

As reações químicas que ocorrem com as fibras de carbono são apresentadas a seguir: Ao se aquecer as fibras de PAN até 250°C ocorre a quebra das ligações π entre o átomo de carbono (C) e o átomo de nitrogênio (N), formando uma cadeia cíclica, conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2: Quebra das ligações π entre C e N formando a cadeia cíclica. [28]

Fonte: (Gomes, 2005)

Nessa etapa ocorre a evaporação de solvente que está adsorvido nas fibras. Aumentando a temperatura até 400 °C ocorre a liberação de gás hidrogênio e a cadeia carbônica se torna aromática, conforme ilustra a Figura 3.

Figura 3: Aquecimento até 400 °C para liberação de H_2 . [28]

Fonte: (Gomes, 2005)

Quando as fibras são aquecidas gradativamente, de 400 °C a 600 °C, os átomos de hidrogênio se desprendem da cadeia carbônica, formando o gás hidrogênio que evapora e ocorre à formação de cadeias adjacentes (Figura 4), promovendo assim o crescimento da cadeia polimérica de carbono.

Figura 4: Crescimento da cadeia carbônica, após a liberação de H_2 gasoso. [28]

Fonte: (Gomes, 2005)

Em seguida, promove – se o aquecimento até 1.300 °C, onde ocorre a liberação de gás nitrogênio e, conseqüentemente, a cadeia carbônica fica ainda maior, conforme ilustra a Figura 5. Com isso, têm – se as fibras de carbono.

Figura 5: Aumento da cadeia carbônica, devido a liberação de N_2 gasoso. [28]

Fonte: (Gomes, 2005)

Uma vez obtidas as fibras de carbono, é possível determinar valores de resistência, por meio da curva I – V e também a condutância das fibras [29].

A partir da habilidade de fabricação de fibras poliméricas, usando o processo de eletrofiação e controlando os parâmetros de processo para evitar a formação de *electrospray*, é possível estabelecer uma série de aplicações em nanotecnologia, em especial na área de microeletrônica [29].

Sendo assim, neste trabalho é proposto a incorporação de partículas de negro de fumo a uma solução polimérica de PAN a 6 % em peso e outra de PVDF a 20 % em peso visando obter nanofibras condutoras após processo de eletrofiação, para efetuar a medida de resistência e condutância do material, de forma a comprovar se as fibras podem apresentar propriedades elétricas com aplicação em dispositivo sensor, como por exemplo, filtro eletrostático.

2.1.2 – Polifluoreto de vinilideno (PVDF)

O polifluoreto de polivinilideno (PVDF) é um polímero de alta massa molar, sendo sua unidade de repetição ilustrada na Figura 6. É um material cristalino, com temperatura de fusão cristalina de 170 °C e densidade de 1,78 g/cm³ [30, 31].

Figura 6: Unidade repetitiva do Polifluoreto de vinilideno (PVDF) [31]

Fonte: (Ferreira, 2011)

Sua produção ocorre a partir da reação de polimerização do monômero fluoreto de vinilideno (VDF), sendo esse obtido de diferentes formas, como por exemplo, a reação do acetileno (C₂H₂) com fluoreto de hidrogênio (HF), tendo como catalizador o trifluoreto de boro (BF₃), formando 1,1 – difluoroetano (C₂H₄F₂), também denominado de CFC152.

Na sequência, o CFC152 é clorado para a obtenção de 1 – cloro – 1,1 – difluoroetano ($C_2H_3ClF_2$), conhecido como (CFC142) e posteriormente o CFC 142 sofre abstração de cloreto de hidrogênio (HCl), originando o monômero vinilideno fluorado ($C_2H_2F_2$) [31], conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7: Etapas para produção do monômero fluoreto de vinilideno (VDF) [31]

Fonte: (Ferreira, 2011)

Sua cristalinidade varia entre 35% e 70% dependendo do processamento e do histórico termomecânico. Suas propriedades podem ser influenciadas pela massa molar, distribuição da massa molar, irregularidades nas cadeias poliméricas e forma cristalina, sendo resistente a maioria das substâncias químicas e solventes, mesmo ácidos e bases fortes [32, 33, 34].

O PVDF apresenta um complexo polimorfismo cristalino, com quatro formas cristalinas distintas, denominadas de formas alfa (α), beta (β), gama (γ) e delta (δ), também conhecidas como II, I, III e IV, respectivamente, que se formam de acordo com o método de processamento do polímero [35].

Na Figura 8 são mostradas as estruturas moleculares e cristalinas dessas formas moleculares.

Figura 8: Estruturas e conformações moleculares do PVDF [35]

Fonte: (De Souza, 2011)

O PVDF cristalizado na fase apolar alfa (α) é usado em aplicações estruturais, devido as suas boas propriedades mecânica (elasticidade, resistência a tração) e química (resistente a altas temperaturas, ácidos fortes e alogéneos) [14]. Esta fase pode ser obtida usando solventes, tais como N, N dimetilformamida (DMF), n-metilpirrolidona, entre outros, em temperaturas superiores a 120 °C [36].

A fase beta (β) é a de maior interesse devido as suas propriedades ferroelétricas, piroelétricas e piezoelétricas. Esta fase pode ser obtida por cristalização a partir da dissolução com N, N dimetilformamida (DMF) ou n – metilpirrolidona em temperaturas abaixo de 70 °C. Também podem ser usados acetona ou mistura de acetona e DMF na proporção de 1:3, respectivamente [36, 37].

A fase gama (γ) também é apolar e sua fase ocorre em temperaturas superiores as das fases α e β , podendo ser obtida a partir de soluções a temperaturas acima de 155 °C ou pela cristalização a partir do fundido sob altas pressões. A fase delta (δ) é polar e é formada pela aplicação de um alto campo elétrico a fase α [37, 38, 39].

O PVDF na fase β é um material de fácil manuseio, que pode ser usado no preparo de soluções em acetona, menos tóxico que o DMF. Além disso, o PVDF não é tóxico comparado ao PAN e pode ser usado como polímero base a ser incorporado com partículas de ftalocianina de cobre e se tornar seletiva para compostos orgânicos voláteis, sendo nesse caso, para a detecção de gás amônia [40, 41].

As principais aplicações do PVDF em dispositivos são em células de combustível, células fotovoltaicas, transistores orgânicos, eletrodos para catálise, sensores de gás, dispositivos eletrocromicos e memórias ópticas [42, 43, 44].

2.2 – Propriedades das Partículas de negro de fumo e ftalocianina de cobre

2.2.1 – Negro de Fumo (*carbon black*)

O negro de fumo é uma variedade de carvão das mais puras, leve e finamente pulverizado. É obtido por decomposição térmica (pirólise) ou combustão incompleta de compostos orgânicos [45, 46] sendo sua estrutura apresentada na Figura 9.

Figura 9: Estrutura química do negro de fumo [46]

Fonte: (Saron & Felisbert, 2006)

O negro de fumo possui estrutura amorfa e apresenta as seguintes propriedades [47]:

- Hidrofóbico;
- Confere pigmentação;
- Absorvedor de raios ultravioleta (U.V.);
- Doador de carbono;
- Apresenta condutividade térmica e elétrica;
- Modificador de propriedades mecânicas;
- Fotoxidativo de termoplásticos e borrachas.

Para a utilização no processo de incorporação em polímeros, quanto menor for o tamanho das partículas, maior o poder tintorial, entretanto, maior será a dificuldade de dispersão do pigmento.

Esse material também pode ser utilizado como agente condutivo. Nas aplicações em polímeros, como por exemplo, poliolefinas, dependendo do tamanho das partículas de negro de fumo, estrutura e concentração da solução, pode – se obter, após o processo de eletrofiação, material condutivo [48].

A partir da propriedade de condutividade do negro de fumo é possível promover a incorporação de partículas e, por eletrofiação, gerar fibras poliméricas condutoras que podem ser usadas como eletrodo poroso [49, 50].

2.2.2 – Ftalocianina de Cobre (CuPc)

As ftalocianinas pertencem aos grupos nafta e cianas. São conhecidas por sua utilização em corantes. Essas substâncias despertam grande interesse na área tecnológica por apresentar capacidade de adsorção com compostos orgânicos voláteis (VOC's) [51].

Por serem facilmente cristalizadas e sublimadas, resultam em um material de alto grau de pureza. Outras características relevantes encontradas nas ftalocianinas são suas cadeias carbônicas, que geram na molécula uma estabilidade térmica e química, favorecendo sua aplicação, especialmente como filme fino e em dispositivos sensores [52].

Há estudos realizados em relação ao uso de ftalocianina em sensores de gases voláteis, como a amônia. Foi constatado que as ftalocianinas metálicas, como a ftalocianina de cobre (CuPc) possuem baixa quantidade de elétrons, ou seja, é portadora de lacunas e possui alta sensibilidade na presença de moléculas doadoras de elétrons, como no caso da amônia (NH_3) [53].

Também é possível a construção de sensores utilizando ftalocianinas de níquel (NiPc) e ftalocianinas de chumbo (PbPc) uma vez que ambas apresentam sensibilidade à amônia (NH_3) e a umidade [54].

A representação da estrutura da Ftalocianina de Cobre é mostrada na Figura 10.

Figura 10: Representação estrutural da Ftalocianina de Cobre [53]

Fonte: (Centurion, 2010)

Membranas de CuPc apresentam alta sensibilidade, na ordem de partes por bilhão (ppb), provocada pela presença de amônia que atua como agente oxidante e isso implica em poder utilizar esse material como sensor de gás [55].

2.3 – Eletrofiação (*Electrospinning*)

Na eletrofiação, uma alta tensão é aplicada a uma solução precursora de modo que as cargas são induzidas nessa solução. Quando as cargas dentro da solução atingem um valor crítico, um jato é ejetado a partir da gota na ponta da agulha hipodérmica, resultando na formação de um cone denominado cone de Taylor [56, 57].

O jato de fibras ejetado a partir do cone de Taylor é direcionado para a região de menor potencial, ou seja, um coletor aterrado. Existem diversos parâmetros que influenciam a morfologia das fibras eletrofiadas, tais como a viscosidade, tipo de solvente, concentração da solução precursora, entre outros. Os parâmetros que afetam a eletrofiação e as fibras são a viscosidade absoluta da solução de polímero, condições de processamento que incluem a tensão, a temperatura e o efeito aplicados do coletor e as condições ambientais. Uma vez estabelecido os parâmetros, é possível produzir estruturas fibrosas de várias formas e arranjos. Também é possível criar nanofibras com diferentes morfologias, variando os parâmetros [58].

2.3.1 – Aparato para a eletrofiação (*Electrospinning*)

A eletrofiação é um método simples de produção de fibras poliméricas e de baixo custo, sendo que as fibras podem apresentar diâmetros em escala nanométrica, ou seja, da ordem de 1×10^{-9} metros (um bilionésimo do metro) [59]. A Figura 11 mostra a montagem do aparato de eletrofiação.

Figura 11: Montagem do aparato de eletrofiação [56]

Fonte: Autor

Existem basicamente três componentes usados para a montagem do aparato de eletrofiação: (a) uma fonte de alta tensão (DC); (b) uma agulha hipodérmica de aço inoxidável; e (c) um substrato para coletar as fibras.

No processo de eletrofiação, um eletrodo (polo positivo) é colocado na ponta da agulha metálica e o outro eletrodo (polo negativo) é fixado no coletor. Ao se aplicar uma alta tensão DC é gerado um jato eletricamente carregado de solução polimérica, que é expelido através do tubo capilar da agulha metálica [60].

Os parâmetros relacionados a técnica de produção de fibras poliméricas por eletrofiação podem ser divididos em quatro partes: [61]

a) Condições ambientais: temperatura e umidade relativa do ar

No caso das condições do ambiente onde é realizado o processo de eletrofiação, o controle de temperatura e umidade são extremamente importantes, pois deseja-se evitar a formação de grumos que podem entupir o canal da agulha hipodérmica. O controle das condições do local deve ser monitorado e a eletrofiação deve ser realizada num local onde haja sistema de exaustão, pois há desprendimento de vapores do solvente presente na fibra durante o processo de formação das mesmas [62].

b) Propriedades inerentes as soluções poliméricas: viscosidade, concentração, condutividade elétrica e tensão superficial;

Numa etapa preliminar, na preparação da solução precursora é importante adequar a escolha do polímero, do solvente e da concentração da solução [63, 64].

No processo de eletrofiação, a viscosidade tem papel importante, uma vez que a geração de fibras ocorre numa determinada faixa de concentração. Isso significa que se a viscosidade da solução polimérica for muito elevada ocorrerá o entupimento da agulha e não obteremos fibras [65].

Se a viscosidade da solução for baixa, haverá o fenômeno de eletropulverização (*electrospray*) juntamente com a eletrofiação, com formação de contas (*beads*), conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12: Eletrofiação de nanofibras com formação de contas (*beads*) [65]

Fonte: Autor

A condutividade elétrica é outro fator importante, pois soluções poliméricas que apresentam alta condutividade propiciam maior fluidez de carga e por consequência, geram fibras de menor diâmetro. Sais iônicos podem ser adicionados a solução polimérica para melhorar sua condutividade [66].

É por esse motivo que é comum utilizar solventes de alta constante dielétrica, como o N, N dimetilformamida, metanol ou etanol para solubilização dos polímeros, pois esses solventes aumentam sua condutividade [66, 67].

c) Propriedades das partículas que podem ser incorporadas

Neste caso, o tamanho das partículas e suas propriedades físico-químicas podem promover alterações nas propriedades das fibras geradas, podendo conferir a elas características de condutividade, seletividade, entre outros.

d) Parâmetros do processo: tensão aplicada, distância entre agulha e coletor, diâmetro interno da agulha e fluxo de injeção da solução.

Na medida em que se aumenta o potencial elétrico (DC) aplicado, ocorre a indução de carga na superfície do líquido. Nesse momento, a superfície do fluido na extremidade da agulha metálica prolonga-se para formar uma figura cônica, denominada cone de Taylor, [61] conforme mostrado na Figura 13.

Figura 13: Diversas versões da formação do cone de Taylor [61]

(a) Afunilamento aparente

(b) Chicoteamento espiralado

(c) Chicoteamento com formação de “guirlanda”

Fonte: (Alcobia, 2013)

Nota-se pelas figuras (a), (b) e (c) que a trajetória percorrida pelo jateamento é complexa e sujeita a instabilidades diversas, provenientes de diversas forças envolvidas no estiramento da solução polimérica [62, 63].

Após o jateamento da fibra, ao se deslocar através do ar ocorre a evaporação do solvente e sua solidificação, de modo que as fibras passam a ser coletadas na forma de um emaranhado de pequenas fibras.

Chen, Shao, Ru e Yang [64] descrevem um modelo de análise matemática para o controle de campo elétrico durante a eletrofiação, onde são controlados os parâmetros do processo, que são a pressão hidrostática no tubo capilar e o potencial elétrico aplicado.

2.3.2 – Focagem Eletrodinâmica (*Electrodynamic focusing*)

A técnica da focagem eletrodinâmica pode ser utilizada em conjunto com a eletrofiação, com o objetivo de direcionar as fibras no processo de deposição das mesmas em um substrato [68, 69]. O esquema do aparato é apresentado na Figura 14.

Figura 14: Ilustração do aparato para realização da focagem eletrodinâmica [68]

Fonte: (Salim, Son & Ziaie, 2008)

Ao aplicarmos um potencial elétrico (DC) de 12 kV na agulha metálica, há a formação do cone de Taylor e posterior ejeção das fibras em direção ao substrato. Entretanto, no substrato temos máscaras de ouro que recebem potencial elétrico (DC) de 500 V. Com isso, as fibras são direcionadas para dentro dos canais, onde se deseja que as mesmas sejam depositadas, conforme a geometria da máscara utilizada [68].

Verifica-se que o processo de focagem eletrodinâmica proposto por Salim, Son e Ziaie [68] permite a eletrofiação de fibras dentro de uma cavidade com o auxílio de uma máscara de metal com um potencial elétrico aplicado, o que leva as fibras no interior da cavidade.

2.4 – Técnicas de caracterização das fibras poliméricas

Para a caracterização das fibras poliméricas, visando analisar os diâmetros, morfologia das fibras (tamanho e forma), interação entre o polímero e as partículas pode ser utilizado o microscópio óptico, o microscópio eletrônico de varredura, a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia Raman [70, 71, 72].

2.5 – Construção de canais em substrato de silício

Uma técnica convencional para a construção de canais em substrato de silício consiste na utilização da fotolitografia, onde se utiliza um substrato para a construção de microestruturas, que podem ser canais, bombas, válvulas, filtros ou sensores sobre o substrato [73].

Os substratos utilizados são o silício, quartzo, vidro, metais, cerâmicas e polímeros (polimetilmetacrilato, polietileno, polidimetilsiloxano, polietilenotereftalato, policarbonato, poliuretano, polimida, poliamida, entre outros).

Em relação as características para a escolha do substrato, podemos citar as seguintes propriedades, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades para a escolha do substrato

Propriedade	Descrição
Ópticas	Transparência à radiação UV menor que 300 nm e ausência de fluorescência
Elétricas	Isolante elétrico
Térmicas	Isolante térmico e selagem a baixa temperatura
Mecânicas	Adequação ao processo de microfabricação
Químicas	Inércia química
Financeira	Baixo custo

No processo fotolitográfico, os substratos mais empregados são o silício, o quartzo e o vidro [74]. Em relação às etapas de processo fotolitográfico, podemos citar o esquema da Figura 15.

Figura 15: Etapas do processo fotolitográfico [74]

Fonte: Ilustração adaptada de (Betanzo, 2003)

Verifica-se que no processo litográfico há a necessidade de se passar por diversas etapas, sendo que para a obtenção de canais em lâmina de silício se faz necessário a execução de sete etapas, sendo esse processo demorado e com uso de sala limpa [75].

Como técnica não-convencional foi proposto o uso do laser para a fabricação de canais em lâmina de silício, sendo essa técnica considerada seca, por não haver necessidade de se utilizar produtos químicos, nem a utilização de fotomáscara no processo de construção do canal.

2.6 – Sensores e microbalança de cristal de quartzo

2.6.1 – Características de um sensor

Sensor consiste em um dispositivo capaz de transformar uma resposta física ou química num sinal elétrico, conferindo ao sensor uma aplicação direcionada, como por exemplo, a detecção de um gás no ambiente. Em relação a sua construção utilizando as nanofibras de polímero eletrofiadas, existem diversos autores que trabalham com sensores de gás, sensores químicos, sensores ópticos e biossensores [76, 77, 78, 79].

Considera-se que os sensores de elevada sensibilidade podem ser montados por nanofibras, que possuem alta relação superfície/volume. Outra vantagem ao se trabalhar com sensores montados com nanofibras diz respeito ao elevado tempo de resposta. Existem casos em que o material de detecção interfacial do sensor é substituído por membranas poliméricas nanofibrosas [80].

Sendo assim, o princípio dos sensores de nanofibra é similar ao sensor convencional, ou seja, ele utiliza a reação química ou física entre um material direcionado e um material sensível, convertendo o resultado desses fenômenos químicos ou físicos na saída elétrica e, finalmente, faz-se a medição quantitativa dos materiais detectados.

Sensores de gás

A detecção de gases tóxicos, como monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e amônia (NH₃) consiste numa questão relevante, no que diz respeito a proteger as pessoas em locais como residência, escritório e fábrica [81].

Por exemplo, em uma residência, o CO é gerado pelo resultado da combustão incompleta de óleo de cozinha. No período de inverno, ocasionalmente surgem vítimas envenenadas por gás que utilizaram fogões a gás de forma inadequada. A engenharia de segurança do trabalho, por exemplo, estabelece para o gás NH₃ no Reino Unido que o limite de exposição é de 25 ppm (partes por milhão) em 8 horas e 35 ppm em 10 minutos [82].

Já no caso para a proteção do soldado dos ataques de gás promovido por terroristas, é necessário um excelente sistema de alerta. Sendo assim, a demanda de sensores de gás de elevada sensibilidade aumentou nos últimos anos [83].

Para a detecção de gás NH_3 , podemos considerar o uso do sensor piezelétrico de cristal de quartzo (*piezoelectric quartz crystal* – PQC) ou microbalança de cristal de quartzo (*quartz crystal microbalance* – QCM) com eletrofição de nanofibras [84].

Reconhece-se que os sensores PQC são amplamente utilizados para detectar a mudança de massa na presença de material de revestimento que reage com o gás alvo. Existe uma série de materiais que podem ser utilizados como material de revestimento de sensores PQC, como por exemplo, membrana nanofibrosa aplicada para o revestimento de sensores PQC [84].

O poli (ácido acrílico) (PAA) pode ser utilizado como membrana nanofibrosa, uma vez que grupos carboxilo de PAA reagem com amônia.

No entanto, as membranas nanofibrosas eletrofiadas de PAA não podem ser bem secas devido à forte ligação entre grupos carboxílicos e moléculas de água. Para resolver esse problema, pode ser feita uma blenda com o poli (álcool vinílico) (PVA) misturado com a solução de PAA e então realizar o processo de eletrofição. Foi demonstrado que a sensibilidade dos sensores PQC revestidos com membrana fibrosa nano PVA-PAA a 50 ppm de NH_3 aumentou com o aumento da quantidade de PAA [84].

Os sensores PQC revestidos com nanofibras demonstraram maior sensibilidade ao gás em comparação com os sensores revestidos com filme de PAA-poli (cloridrato de alilamina) (PAH). Foi revelado que a grande área superficial da membrana nanofibrosa contribuiu para uma alta sensibilidade ao gás.

Outros pesquisadores tentaram ainda melhorar a sensibilidade dos sensores PQC para situações onde havia presença de menor concentração de NH_3 . Assim, foi desenvolvida uma membrana nanofibrosa pura de PAA a ser aplicada aos sensores PQC. Como resultado, o limite de detecção dos sensores PQC foi melhorada até 130 ppb de NH_3 [85].

A fabricação de nanofios de polímero também tem o potencial de detectar o gás NH_3 . Existe, por exemplo, a reatividade do gás NH_3 na superfície da polianilina (PANI). PANI atua como semicondutor tipo p. Isso significa que o gás NH_3 fornece elétrons para os nanofios de PANI, o que resulta na redução da concentração de

carga transportadora em uma cadeia de polímero e, conseqüentemente, a resistência do PANI diminui [86].

Devido a essa propriedade, os nanofios eletrofiados de blendas de PANI/poli (óxido de etileno) (PEO) depositados em eletrodos de ouro apresentaram variação de 0,5 ppm de gás NH_3 . Existe também a mudança de propriedade elétrica de óxidos metálicos sob exposição ao gás. Os óxidos metálicos possuem a propriedade de semicondutores de tipo n, o que significa que a resistência elétrica dos óxidos metálicos aumenta com o aumento da existência de gás no ambiente. [87].

2.6.2 – Microbalança de Cristal de Quartzo

A técnica da microbalança de cristal de quartzo consiste na medida indireta da variação de massa, feita pela medida da frequência. Para que isso ocorra é necessário utilizar um cristal piezoelétrico de quartzo, cujo termo em inglês é *Piezelectric Quartz Crystal* (PQC) e um circuito oscilador, calibrado na frequência de oscilação do PQC [88, 89, 90]. A

Figura 16 mostra o PQC.

Figura 16: Sensor de cristal piezoelétrico de quartzo (PQC) [90]

Fonte: (Gui & Li, 2014)

Essa análise pode ser feita para medidas em fase líquida, para avaliação de adsorção em filmes finos, estruturas e análise de retenção, sendo que no caso do filme fino é feita a deposição diretamente sobre o cristal piezoelétrico [90].

A correlação da massa de gás que pode ser adsorvida num filme fino em relação a frequência de ressonância em um cristal piezoelétrico pode ser calculada por meio da equação de Sauerbrey (1) [89, 90].

$$\Delta F = -2,248 \times 10^{-6} \times F_0^2 \times \frac{\Delta m}{A} \quad (1)$$

Onde:

ΔF = variação de frequência, em Hz

F_0 = frequência inicial, sem a deposição de massa no PQC, em MHz

Δm = variação de massa durante a adsorção de gás no PQC, em gramas

A = área superficial do PQC, em cm^2

Constante de piezoeletricidade do PQC = $-2,248 \times 10^{-6}$

Na medida em que o gás é adsorvido pelas fibras depositadas sobre o PQC, ocorre a diminuição da frequência. A variação de frequência é medida por um frequencímetro e a massa adsorvida é determinada [91].

CAPÍTULO 3 – Procedimento Experimental

3.1 – Preparação das soluções precursoras

As soluções precursoras foram preparadas a partir da dissolução de poliacrilonitrila (PAN, Peso molar = 150.000) em N, N dimetilformamida (DMF, 99,8% de pureza) de forma a obter solução com concentração de 6% em peso e polifluoreto de vinilideno (PVDF, peso molar = 534.000) em N, N dimetilformamida, para obter solução com concentração de 20% em peso. Todos os polímeros foram adquiridos da empresa Sigma – Aldrich Inc.

No cálculo da concentração, deve ser considerada a densidade do DMF, que é de 0,944 g/ml. O volume adotado para dissolução foi de 10 ml de DMF para o PAN e o PVDF. Sendo assim, a massa de soluto é de 9,44 g de DMF ($m_{(DMF)} = 9,44g$).

A massa de polímero foi obtida a partir da equação (2).

$$m_{(polímero)} = \frac{\tau \times m_{(solvente)}}{1 - \tau} \quad (2)$$

Onde:

$m_{(polímero)}$ é a massa do soluto a ser pesada para posterior dissolução no solvente;

τ representa o título da solução, ou a porcentagem em peso;

$m_{(solvente)}$ é a massa do solvente, no caso, DMF.

Os cálculos resultantes para a obtenção das massas de PAN e PVDF a serem dissolvidas no solvente (DMF) são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Porcentagem em peso da solução e as respectivas massas de polímeros a serem dissolvidas.

Polímero	% em peso	$m_{(PAN)}$ [mg]	$m_{(PVDF)}$ [mg]
Poliacrilonitrila	6	600	-----
Polifluoreto de vinilideno	20	-----	2.000

Para a perfeita dissolução dos polímeros (PAN e PVDF), as soluções precursoras foram submetidas à agitação com agitador magnético a 900 rpm, durante 24 horas em temperatura ambiente.

3.2 – Partículas adicionadas as soluções poliméricas

Foram misturadas nas soluções poliméricas (PAN e PVDF) respectivamente, partículas de Negro de Fumo (NF) e a Ftalocianina de Cobre (CuPc).

A partir das soluções puras de PAN a 6% em peso, PVDF a 20% em peso foram separadas cinco amostras com volume de 10 ml de cada uma dessas soluções.

As concentrações das soluções e as quantidades em massa das partículas são apresentadas na Tabela 3 e Tabela 4.

Tabela 3: Concentrações de PAN e PVDF com negro de fumo (NF).

Concentração _(massa)	PAN _(NF) [mg]	PVDF _(NF) [mg]
1:0,1	60	200
1:0,3	180	600
1:0,5	300	1.000
1:0,7	420	1.400
1:1,0	600	2.000

Tabela 4: Concentrações de PAN e PVDF com ftalocianina de cobre (CuPc)

Concentração _(massa)	PAN _(CuPc) [mg]	PVDF _(CuPc) [mg]
1:0,1	60	200
1:0,3	180	600
1:0,5	300	1.000
1:0,7	420	1.400
1:1,0	600	2.000

3.3 – Determinação da viscosidade absoluta

Para determinação da viscosidade absoluta, utilizou-se o viscosímetro digital, da marca Brookfield modelo RV DVII+ PRO (Figura 17), cujo princípio de funcionamento se baseia na medida da resistência do fluxo da solução por meio de uma haste (*spindle*) que gira dentro de um recipiente, cuja unidade da velocidade é dada em rotações por minuto (rpm).

Figura 17: Viscosímetro digital Brookfield modelo RV DVII+ PRO

Fonte: Autor

A escolha da haste depende da viscosidade da solução. Como as soluções preparadas apresentam baixa viscosidade e o volume usado num recipiente padrão é de 10 ml, o modelo da haste é a de número S21. Esse equipamento efetua medidas de viscosidade da ordem de 1 cP a 50.000 cP.

3.4 – O processo de Eletrofiação

Para o processo de eletrofiação, foi construído um aparato composto de uma seringa ($V = 5\text{ml}$), uma agulha hipodérmica ($0,60\text{ mm} \times 25\text{ mm}$, tipo 23G1), um coletor metálico (chapa de alumínio de $15 \times 15\text{ cm}^2$) sobre o qual foi colocada uma lâmina de silício (Si , $\langle 100 \rangle$, $10 - 20\ \Omega\text{cm}$, $1,5 \times 1,5\text{ cm}^2$), um suporte universal para seringa e uma fonte de alta tensão DC (*Gamma High Voltage Research Inc.*, $0 - 30\text{ kV}$). A Figura 18 ilustra a montagem do aparato.

Figura 18: Montagem do aparato para eletrofiação.

Fonte: Autor

Os parâmetros do processo de eletrofiação para produção de fibras de PAN/Negro de fumo, PAN/CuPc e PVDF/CuPc são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros de eletrofiação para PAN/Negro de Fumo, PAN/CuPc e PVDF/CuPc

	PAN/Negro de Fumo 6% em peso	PAN/CuPc 6% em peso	PVDF/CuPc 20% em peso
Tensão aplicada	16 kV	16 kV	10 kV
Tensão na máscara	-----	500 V	300 V
Distância entre agulha e coletor	15 cm	15 cm	10 cm
Tempo de Eletrofiação	5 minutos	5 minutos	3 minutos

No processo de eletrofiação a partir das soluções poliméricas de PAN e PVDF foi adaptado ao aparato uma bomba de infusão para seringas B-D 5 ml e B-D 10 ml (modelo: *Samtronic Infusion Systems*) com o intuito de melhorar o controle de vazão durante a eletrofiação, conforme mostrado na Figura 19.

Figura 19: Aparato de eletrofiação acoplado a uma bomba de infusão

Fonte: Autor

Foi verificado nessa situação que o solvente N, N dimetilformamida (DMF) corroeu a mangueira de silicone que estava acoplada a seringa, onde se perdeu parte da solução.

Nesse caso, optou-se por trabalhar com a seringa posicionada na vertical, uma vez que a solução sai da ponta da agulha hipodérmica por gravidade e também por arraste ao se formar o cone de Taylor ao ligar a fonte de alta tensão, que por sua vez promoveu a quebra da tensão superficial da solução e assim as fibras foram expelidas e coletadas no substrato de silício.

3.5 – Eletrofiação utilizando a técnica da focagem eletrodinâmica

Para o processo de focagem eletrodinâmica se faz necessário uma modificação no aparato de eletrofiação convencional, utilizando duas fontes de tensão, sendo que uma delas possa gerar tensão de 400 V a 1.000 V (*Stanford Research System Inc.*, 0 – 1,2 kV) que é aplicada numa máscara metálica que contém o formato da imagem que se pretende depositar as fibras, conforme mostrado na Figura 20.

Figura 20: Montagem do aparato de eletrofiação com focagem eletrodinâmica

Fonte: Autor

Na montagem do aparato de eletrofiação, colocando duas fontes de tensão para promover a focagem eletrodinâmica, teve-se o cuidado de isolar as máscaras

de cobre do substrato para evitar o curto circuito e a interrupção do processo de eletrofiação.

O isolamento foi feito colocando uma fita de Kapton (laranja) de espessura de 0,02 mm. Com isso, o processo ocorreu de forma satisfatória, com repetibilidade e reprodutividade para várias amostras de PAN e PVDF com ftalocianina de cobre.

3.6 – Caracterização das fibras poliméricas

Na caracterização das fibras de PAN/NF, PVDF/NF, PAN/CuPc e PVDF/CuPc, foram utilizadas as seguintes técnicas:

3.6.1 – Medida da profundidade de canal, Morfologia e diâmetro das fibras

3.6.2 – Perfilômetro

O perfilômetro é um instrumento eletromecânico que mede o perfil de superfícies de materiais sólidos. Nesse trabalho, essa medida teve o objetivo de medir a profundidade do canal feito pelo equipamento laser nas lâminas de silício, onde posteriormente foram depositadas as nanofibras.

O perfilômetro possui uma agulha com ponta de diamante acoplada ao núcleo de um piezoelétrico. Quando a agulha percorre a superfície do substrato a ser medido, no caso uma cavidade, os desníveis provocam deslocamentos verticais originando mudanças na posição da agulha, produzindo um sinal elétrico proporcional a esse deslocamento vertical. Para efetuar essa medida é necessário que haja um degrau no substrato. Nesse caso, o degrau foi gerado por um laser. A Figura 21 mostra o modelo do perfilômetro.

Figura 21: Perfilômetro Alpha Step 500

Fonte: Autor

O equipamento usado foi um Tencor, modelo Alpha Step 500, localizado no laboratório de caracterização da Universidade de Humacao – Porto Rico. A agulha de diamante do aparelho possui 12,5 μm e uma margem de erro de ± 10 nm.

3.6.3 – Microscópio óptico

O microscópio óptico é empregado na ampliação de imagens que vistas a olho nu são incapazes de serem observadas. Este tipo de microscópio é constituído de dois sistemas sendo um óptico e o outro mecânico.

No sistema óptico pode ser encontrada uma fonte de luz a qual irá incidir por três sistemas de lentes (ocular, objetiva e condensador). O condensador tem a função de projetar um cone de luz uniforme sobre um objeto. Ao passar pelo objeto, o feixe de luz penetra a objetiva onde a imagem sofrera um aumento no tamanho e resolução, de modo que a imagem resultante possua uma riqueza em detalhes. A imagem projetada pela lente objetiva chega até o plano focal da ocular, onde será novamente ampliada e formando uma imagem virtual, que em comparação a

imagem do real do objeto estará ampliada e invertida. O modelo ilustrativo do microscópio óptico é mostrado na Figura 22.

Figura 22: Modelo de um microscópio óptico e suas características.

Fonte: (Leung, 2012)

O sistema mecânico é constituído pelas estruturas que suportam todo o sistema óptico, onde são incluídas a fonte de luz e as lentes, e também para ajuste do foco das mesmas. O microscópio utilizado para estudo da morfologia das fibras foi o Call Zeiss que permite uma ampliação de até 1.000X.

Esta técnica de análise foi utilizada com o intuito de analisar se realmente foi realizada a incorporação das partículas de negro de fumo e ftalocianina de cobre nas fibras poliméricas. As fibras de PAN com partículas de negro de fumo foram usadas para verificar sua condutividade e as fibras de PAN e PVDF com ftalocianina de cobre foram depositadas sobre o PQC, para posteriormente serem testadas suas características sensoras.

3.6.4 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O Microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento que gera imagens de alta ampliação, podendo chegar até 300.000 vezes e alta resolução. As imagens obtidas pelo MEV apresentam um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos acostumados. A Figura 23 mostra o equipamento usado para visualizar as amostras.

Figura 23: Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Fonte: Autor

Seu funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), ao se aplicar uma diferença de potencial variando de 0,5 a 30 kV. Essa variação de tensão provoca o aquecimento do filamento, e também permite a variação da aceleração dos elétrons.

A parte positiva em relação ao filamento microscópio (eletrodo positivo) atrai os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada por lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da lente objetiva.

A lente objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra. Com isso, as fibras poliméricas incorporadas foram caracterizadas utilizando o (MEV), onde as imagens obtidas foram analisadas de

forma a se obter os valores dos diâmetros das fibras e também verificar a sua morfologia.

3.6.5 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectrometria de infravermelho consiste nas alterações de estados energéticos vibracionais provocados pela interação fóton-matéria na região do infravermelho (100 a 10.000 cm^{-1}). Numa temperatura superior ao zero absoluto, todos os átomos e moléculas encontram-se sob vibração constante em relação uns aos outros. A absorção de radiação infravermelha permite obter informações relevantes em relação a estas vibrações, as quais são intrínsecas de cada átomo e molécula.

O objetivo do espectro de absorção é medir quão bem uma amostra consegue absorver radiação em um determinado comprimento de onda. A forma básica de se medir o comprimento de onda é por meio da técnica de espectroscopia dispersiva, onde a amostra é sujeita a um feixe de luz monocromático e a absorção é medida. Em seguida, a análise é repetida para um outro comprimento de onda.

Sua principal função é identificar grupos funcionais em amostras orgânicas ou inorgânicas, através dos valores peculiares de absorção de cada elemento.

A espectroscopia FTIR é um método menos intuitivo de se obter a mesma informação. Em vez de um feixe de luz monocromático, esta técnica usa um feixe de luz composto, com diversos comprimentos de onda. Depois de feita a medição da absorbância, o feixe de luz é modificado, passando a conter uma combinação de comprimentos de onda diferente do feixe anterior, o qual origina um segundo conjunto de dados.

Este processo é repetido várias vezes e, no final, os dados são recolhidos por um computador, o qual irá inferir, a partir dos dados referentes a cada conjunto de comprimentos de onda, a absorção para comprimento de onda. O equipamento utilizado é mostrado na Figura 24.

Figura 24: Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Fonte: Autor

Neste trabalho foi usado o espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier Bio-Rad QS 300, pertencente ao Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.6.6 – Microscopia Raman

Na análise da presença de negro de fumo e ftalocianina de cobre nas amostras de PAN e PVDF utilizou-se o microscópio Raman (modelo: *Renishaw – Ramascope*) em temperatura ambiente e usando um laser de luz verde, cujo comprimento de onda é de 632 nm, conforme apresentado na

Figura 25.

Na microscopia Raman, usa-se uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente do incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, mas no segundo (espalhamento inelástico) é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia. Na prática, um feixe de radiação laser monocromática, de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada de forma inelástica, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da luz incidente.

A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente.

Como não há somente um tipo de vibração, uma vez que geralmente as espécies químicas presentes são complexas, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências (ou componentes espectrais) as quais precisam ser separadas e ter sua intensidade medida. O gráfico que representa a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia (dada em número de onda e expressa em cm^{-1}) é chamado de espectro Raman.

Cada espécie química, seja um pigmento, corante, substrato, aglutinante, veículo ou verniz, fornece um espectro que é como sua impressão digital, permitindo sua identificação inequívoca ou, por exemplo, a detecção de alterações químicas decorrentes de sua interação com outras substâncias ou com a luz.

Figura 25: Microscópio Raman

Fonte: Autor

O microscópio efetua o escaneamento da amostra na faixa de número de onda compreendido entre 100 e 4.000 cm^{-1} .

A amostra é colocada no microscópio e o feixe de laser incide sobre as fibras, durante um curto espaço de tempo. Como resultado, tem-se uma tabela de dados que relaciona a intensidade do laser e o comprimento de onda, que por sua vez é convertido em um gráfico por meio de sistema computacional que está acoplado ao microscópio.

3.7 – Construção de canal em máscaras de cobre e substrato de silício

As Máscaras e os chanfros nos substratos de silício foram produzidos em uma máquina de corte a laser originalmente usada para protótipos de placas de circuito impresso (LPKF ProtoLaser U3, laser de 355 nm, feixe de 15 microns), conforme mostrado na Figura 26.

Figura 26: Máquina de corte a laser ProtoLaser U3

Fonte: Autor

A operação do equipamento se deu no modo corte, com ajuste de potência de 3,5 mW, ajustando a largura do feixe de laser em 350 nm. Para a construção dos chanfros nas máscaras de cobre, foram adotados os modelos em S e linha retangular, com largura de canal variando de 50 ,100, 150 e 200 micras. Para ajustar as profundidades, o processo de operação do laser foi feito com 2 passadas, 4 passadas, 6 passadas e 8 passadas do feixe de laser sobre a lâmina de silício. As larguras dos chanfros são de 150 μ m de profundidade por 13 mm de largura.

As máscaras usadas no processo de focagem eletrodinâmica foram produzidas empregando placa de circuito impresso revestido de cobre com 74 μ m de espessura (tipo FR-4). O microcanal foi feito em lâmina de silício <100>, conforme mostrado na Figura 27.

Figura 27: Máscaras de cobre modelo 9 furos, em S, em I e substratos empregadas na focagem eletrodinâmica.

Fonte: Autor

O porta máscara foi montado alinhando a abertura na máscara com o canal na lâmina de silício, tendo o cuidado de manter isolada a máscara da região onde está a base aterrada, evitando assim que ocorra curto circuito. Para isso, foi

construído um suporte básico para isolar a máscara e a lâmina de silício do substrato, conforme mostrado na Figura 28.

Figura 28: Porta máscara para isolar a máscara de cobre do substrato aterrado.

Fonte: Autor

A instalação foi montada em um substrato de alumínio devidamente aterrado.

Neste trabalho a máquina de corte a laser (modelo: LPKF ProtoLaser U3) que foi usada pertencente ao Centro Interdisciplinar de Tecnologias Interativas (CITI-USP) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.8 – Condutância das nanofibras de PAN produzidas por Eletrofiação

A condutância das dispersões de negro de fumo na solução precursora de PAN a 6% em peso foi medida através de um procedimento simples. Faixas de filmes foram aplicadas sobre um substrato de vidro (Figura 29) com largura de aproximadamente 5 mm e comprimento de 20 mm. As faixas foram colocadas sobre uma placa quente para evaporar o solvente. Estes filmes foram feitos com as mesmas dispersões utilizadas para eletrofiar as fibras.

Figura 29: Filmes de PAN/Negro de fumo nas concentrações indicadas

Fonte: Autor

O valor da condutância foi obtido a partir da medida de resistência dos filmes. Estas medições foram feitas utilizando um multímetro digital (modelo: 6 ½ Agilent 34401A).

O cálculo dos valores de condutância em função da quantidade adicionada de dispersão de negro de carbono foi feito considerando a equação (3):

$$G = \frac{1}{R} \quad (3)$$

O valor da Resistência (R) é calculado pela lei de Ohm, na equação (4):

$$R = \frac{U}{i} \quad (4)$$

Onde:

- i = Corrente elétrica (A) ou Ampères
- U = Tensão (V) ou Volts
- R = Resistência (Ω) ou Ohm
- G = Condutância (S) ou Siemens

Em seguida foram produzidas membranas de PAN puro e PAN com negro de fumo nas concentrações de 1:0,1 – 1:0,3 – 1:0,5 – 1:0,7 e 1:1,0 por eletrofiação, ajustando os parâmetros, conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros de processo para eletrofiação de fibras de PAN/Negro de fumo

Parâmetro	Valor
Tempo de deposição	5 minutos
Distância entre agulha e coletor	15 cm
Tensão aplicada	16 kV
Substrato	Lâmina de silício

Para a medida da Resistência das membranas foi usado o picoamperímetro HP 4140B pA meter/DC Voltage Source, sendo que os parâmetros de ajuste foram: função I – V, Int.Time: Medium, Va: degraus e tensão aplicada de 20 volts.

A

Figura 30 mostra o modelo do picoamperímetro utilizado.

Figura 30: Picoamperímetro HP 4140B pA meter/DC Voltage Source

Fonte: Autor

3.9 – Microbalança de cristal de quartzo

A técnica da microbalança de cristal quartzo (Quartz Crystal Microbalance – QCM) consiste na medida indireta da variação de massa, feita pela medida da oscilação de frequência usando um frequencímetro.

Para que isso ocorra é necessário utilizar um cristal piezoelétrico de quartzo (*Piezoelectric Quartz Crystal* – PQC) e um circuito oscilador, calibrado na frequência de oscilação do PQC, sendo nesse caso o modelo XJE de 7,3728 MHz.

Sendo assim, foram produzidas amostras de membranas de PAN/CuPc e PVDF/CuPc depositadas no PQC por eletrofiação com focagem eletrodinâmica, controlando o tempo de deposição em 1 minuto de cada lado para que se formasse uma camada fina de membrana sobre o PQC, conforme mostrado na Figura 31.

Figura 31: Eletrofiação com focagem eletrodinâmica, aplicado sobre um PQC modelo XJE 7,3728 MHz.

Fonte: Autor

Em relação ao circuito oscilador, inicialmente foi montado um aparato contendo um frequencímetro digital de bancada (modelo FD – 990) ligado ao PQC, que por sua vez foi introduzido numa câmara de volume conhecido (1 litro), conforme mostrado na Figura 32.

Figura 32: Aparato para aferir a frequência de oscilação no PQC.

Fonte: Autor

Utilizando uma seringa de 10 ml foram feitas injeções de gás amônia (NH_3) em quantidades de 5 ml, 2 ml, 1ml e 0,5 ml para medir a variação de frequência no equipamento.

Em seguida, foi montado outro aparato, colocando cinco PQC juntos na câmara visando realizar medidas em série com um circuito oscilador calibrado com a frequência do PQC, conforme mostrado na Figura 33

Figura 33: Aparato adaptado para medir frequência em cinco PQC

Fonte: Autor

Com esse arranjo modificado foi possível realizar medidas simultâneas em PQC contendo membranas a partir de soluções precursoras de concentrações variadas sob efeito do gás no mesmo ambiente, sendo (I) o PQC encapsulado, (II) PQC sem encapsulamento, (III) PQC com membrana 1:0,5 de CuPc, (IV) PQC com membrana de 1:0,1 de CuPc e (V) PQC com membrana de 1:0,05 de CuPc.

CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão

No processo de incorporação de partículas na solução polimérica precursora, foram adotados dois polímeros, a poliacrilonitrila (PAN) e o polifluoreto de vinilideno (PVDF). Para cada um desses polímeros foram preparadas soluções, usando como solvente o N, N dimetilformamida (DMF).

A partir das soluções de PAN e PVDF, respectivamente, foram misturados negro de fumo (NF) e ftalocianina de cobre (CuPc) em quantidades distintas onde foram geradas amostras de PAN/NF, PVDF/NF, PAN/CuPc e PVDF/CuPc. Essas amostras foram submetidas a medida de viscosidade para averiguar a relação da viscosidade com a concentração e posterior viabilidade de execução da eletrofiação.

Em seguida, efetuou-se o processo de eletrofiação para a produção de fibras e posteriormente foi realizada a caracterização das fibras, onde foram avaliados: diâmetro, morfologia das fibras (tamanho e forma), interação entre o polímero e as partículas por espectroscopia FTIR e Raman e caracterização elétrica visando medir a resistência e condutância das fibras, quando incorporadas com NF e sua sensibilidade em relação a adsorção de gás amônia, quando as fibras são incorporadas com CuPc.

4.1 – Análise das soluções precursoras

Inicialmente, optou-se por escolher os polímeros PAN e PVDF porque o PAN é um polímero que pode ser utilizado para produzir fibras de carbono (condutoras), usando a técnica de pirólise a vácuo, sendo que a proposta nessa pesquisa foi, de forma simples e de baixo custo, tornar as fibras de PAN condutoras por meio da incorporação de nanopartículas de carbono, usando negro de fumo.

Sabemos, baseado em pesquisa realizada no mestrado [92], que é possível produzir fibras a partir de soluções de PAN que variam de 2% a 10% em peso. Para a escolha da concentração de trabalho nessa pesquisa, optou-se por usar PAN a 6% em peso porque nessa concentração são geradas fibras uniformes, com morfologia regular e com diâmetros com pouca variação ao longo da fibra. Para eletrofiação a partir de soluções de concentração abaixo de 6% em peso ocorre a formação de fibras com contas (*beads*) [93], conforme mostrado na Figura 34.

Figura 34: Imagem SEM das Fibras de PAN, eletrofiadas em função da tensão aplicada para uma solução a 2% em peso, fixando a distância entre agulha e coletor em 15 cm. a) 4 kV; b) 8 kV; c) 16 kV e d) 20 kV. [91]

Fonte: Autor

Para soluções acima de 6% em peso pode ocorrer entupimento na agulha hipodérmica dificultando o processo de eletrofiação.

Outro fator que deve ser considerado é o peso molecular do polímero, que pode influenciar no processo de preparação da solução polimérica e na concentração ideal para a eletrofiação [94].

No caso do PVDF foi adotada a solução precursora a 20% em peso, no entanto verificou-se que a diluição do negro de fumo não foi satisfatória, uma vez que se formou um aglutinado com viscosidade elevada, inviável para se realizar a eletrofiação.

No preparo da solução [95], existem dois estágios quando um polímero se dissolve no solvente. Inicialmente o solvente difunde-se lentamente na massa de polímero para produzir um gel inchado. Se as forças intermoleculares de polímero-polímero forem elevadas como resultado de ligação cruzada, cristalinidade ou

ligação de hidrogênio forte, as interações polímero-solvente podem não ser suficientemente fortes para quebrar a ligação polímero-polímero. A segunda fase da solução só ocorrerá quando a ligação polímero-polímero for quebrada para gerar uma solução verdadeira.

Foi possível preparar as soluções de PAN/CuPc e PVDF/CuPc contendo partículas de ftalocianina de cobre em todas as amostras nas proporções de 0,1 a 1,0 % em peso.

4.2 – Análise de viscosidade absoluta de soluções precursoras de PAN e PVDF contendo partículas de negro de fumo e ftalocianina de cobre.

Para a medida da viscosidade absoluta das soluções precursoras, foi usado o viscosímetro digital Brookfield modelo RV DVII+ PRO, usando uma haste (*spindle*) número S21, sendo que as soluções foram colocadas num recipiente padrão de 10 ml.

4.2.1 PAN e PVDF com negro de fumo

No processo de incorporação de partículas de negro de fumo nas fibras de poliacrilonitrila, a partir da análise das soluções precursoras, verificou-se inicialmente que a viscosidade absoluta aumenta com o aumento da concentração de negro de fumo na solução precursora de PAN, conforme mostrado na Figura 35.

Figura 35: Viscosidade absoluta da solução de PAN/Negro de fumo

Fonte: Autor

As medições de viscosidade absoluta mostram que a razão entre as viscosidades da solução de PAN puro, sem adição de carbono e da solução de PAN com a máxima adição de negro de fumo foi de cerca de 3,3 vezes. Isso implica em dizer que a medida em que se aumenta a quantidade de partículas dispersadas na solução de PAN, maior a sua viscosidade.

Em relação a viscosidade de PVDF/Negro de fumo, não foi possível efetuar as medidas, uma vez que foram obtidas as soluções com viscosidade elevada a ponto de inviabilizar as medições de viscosidade absoluta.

4.2.2 PAN e PVDF com ftalocianina de cobre

A partir das soluções precursoras de PAN a 6% em peso e de PVDF a 20% em peso, foram adicionadas partículas de ftalocianina de cobre em diversas proporções e em seguida, foram realizadas as medidas de viscosidade absoluta sendo os resultados obtidos representados na Figura 36 para PAN/CuPc.

Figura 36: Viscosidade absoluta da solução de PAN/CuPc

Fonte: Autor

Observou-se que ocorre o aumento da viscosidade a medida em que a concentração da solução aumenta, devido a adição de ftalocianina de cobre, nas proporções indicadas na Figura 36.

A relação entre a máxima viscosidade (1:1,0) em função da menor viscosidade (1:0,1) foi de 1,65 e analisando o crescimento dos pontos no gráfico percebe-se que o aumento da viscosidade é lento e gradativo, indicando que ocorre incorporação das partículas de ftalocianina de cobre na solução polimérica de PAN.

Na sequência, foi medida a viscosidade para a solução de PVDF/CuPc, sendo o resultado apresentado na Figura 37.

Figura 37: Viscosidade absoluta da solução de PVDF/CuPc

Fonte: Autor

Foi verificado que também ocorreu o aumento da viscosidade a medida em que a concentração da solução aumentou, devido a adição de ftalocianina de cobre, nas proporções indicadas na figura 37.

A relação entre a máxima viscosidade (1:1,0) em função da menor viscosidade (1:0,1) foi de 25,18 e analisando o crescimento dos pontos no gráfico percebe-se que a viscosidade aumentou rapidamente a partir da concentração de 1:0,5.

Com esses valores foi estabelecida uma comparação entre o aumento das viscosidades das soluções de PAN/CuPc e PVDF/CuPc, conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7: Comparação entre as viscosidades absolutas de PAN/CuPc e PVDF/CuPc

	Viscosidade (cP) 1:0,1	Viscosidade (cP) 1:1,0	Taxa de crescimento da viscosidade
PAN/CuPc	109	180	1,65
PVDF/CuPc	11	277	25,18
Razão entre as taxas	----	----	15,26

Comparando as taxas de crescimento da viscosidade na tabela 1, verificou-se que a viscosidade de PVDF/CuPc aumenta mais rapidamente do que a viscosidade de PAN/CuPc. Além disso, a relação entre as taxas de crescimento das viscosidades de PVDF/CuPc em relação a de PAN/CuPc é cerca de 15,26 vezes maior.

Isso leva a análise de que a interação das partículas de ftalocianina de cobre nas respectivas soluções de PAN e PVDF pode ser explicada considerando o tamanho e a polaridade da cadeia polimérica. A PAN apresenta maior polaridade em relação ao PVDF devido ao grupo nitrilo ($C\equiv N$) fazendo com que as cadeias poliméricas da PAN sejam estiradas e com isso a ftalocianina acaba por se incorporar em agrupamentos (*clusters*) ao longo das fibras.

No caso do PVDF, as fibras se encontram emaranhadas e com isso há maior quantidade de ftalocianina de cobre aderida ao polímero e isso faz com que a viscosidade aumente rapidamente a medida em que se aumenta a concentração de ftalocianina de cobre na solução.

4.3 – Análise da morfologia das fibras de PAN e PVDF

No estudo da morfologia das fibras de PAN/NF, PAN/CuPc e PVDF/CuPc foram analisados o tamanho, forma e diâmetros das fibras observadas usando um microscópio óptico (Carl Zeiss) e por microscopia de varredura eletrônica (SEM FEG).

4.3.1 – Morfologia das fibras de PAN/Negro de fumo

Após o processo de eletrofiação das fibras, a partir das soluções de PAN/Negro de fumo, foram observadas as características da morfologia das fibras recolhidas, como mostrado na Figura 38. Usando o microscópio eletrônico de varredura com ampliações de 2.500 vezes e 40.000 vezes observou-se inicialmente que as fibras de PAN puro a 6% em peso, ou seja, sem a adição de partículas de negro de fumo, apresenta aspecto liso ao longo do seu comprimento, com pouca variação de diâmetro em cada uma das fibras verificadas na ampliação de 2.500 X. Quando ampliamos a 40.000 X notamos que as fibras apresentam uma leve rugosidade superficial.

Figura 38: Incorporação de negro de fumo nas fibras de PAN.

Fonte: Autor

A medida em que ocorre o aumento da presença de partículas de negro de fumo na solução, as imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura

(MEV) mostram que a concentração de negro de fumo determina o diâmetro e a morfologia das fibras.

O número de aglomerados de negros de fumo aumenta com o aumento da concentração, ou seja, ao longo das fibras ocorrem agrupamentos de partículas de negro de fumo, sendo que nesses pontos houve aumento da rugosidade e com isso há o aumento da relação de área/volume, provocando o inchamento da fibra e isso favorece a condutividade elétrica ao longo do comprimento das fibras.

Observou-se também que o diâmetro das fibras tende a aumentar, onde houve uma maior incorporação de negro de fumo, como mostrado na Figura 39.

Figura 39: Diâmetro das fibras e a concentração de PAN/Negro de fumo

Fonte: Autor

Na medida em que a concentração de negro de fumo aumenta na solução precursora de PAN, por conta do aumento da quantidade de partículas de carbono adicionado na solução, ocorre o aumento dos diâmetros das fibras, porém de forma irregular ao longo do seu comprimento.

Conclusão parcial

Foi demonstrado que é possível efetuar a medição da viscosidade absoluta por meio do viscosímetro digital, para as soluções de PAN/Negro de fumo nas diversas proporções apresentadas.

Não foi possível fazer a medida da viscosidade de PVDF/Negro de fumo, pois as mesmas não foram diluídas completamente pela solução de DMF nas proporções de 1:0,3 a 1:1,0 e no caso de 1:0,1 a viscosidade foi considerada alta e isso inviabiliza o processo de eletrofiação.

Comparando as taxas de crescimento da viscosidade das soluções de PAN/CuPc e PVDF/CuPc, verificou-se que a o crescimento da viscosidade de PVDF/CuPc em relação a solução de PAN/CuPc foi 15,26 vezes maior, indicando que ocorre maior incorporação de partículas de Ftalocianina de cobre na solução precursora de PVDF/CuPc.

Além disso, foi possível determinar uma relação entre o diâmetro da fibra e a concentração de negro de fumo. O diâmetro das fibras, a partir da solução de PAN/Negro de fumo, aumentou em função do aumento da concentração de partículas na dispersão. A morfologia das fibras de PAN/Negro de fumo também indica a incorporação de partículas de carbono à fibra.

4.3.2 Morfologia das fibras de PAN/CuPc e PVDF/CuPc

Na análise da morfologia (tamanho, forma e diâmetro) das fibras da PAN/CuPc e PVDF/CuPc verificou-se que a ftalocianina de cobre (CuPc) foi incorporada nas fibras como agregados, como pode ser observado na Figura 40.

Figura 40: Imagens MEV da eletrofiação fibras de solução com (a) 1: 1,0 PAN/CuPc. (b). A imagem óptica das fibras mostra que as partículas são incorporadas como aglomerados, c) imagem MEV das fibras a partir da solução com 1: 1,0 de PVDF/CuPc.

Fonte: Autor

A imagem MEV da eletrofiação fibras de solução com 1: 1,0 PAN/CuPc na Figura 40 (a) mostra que existe rugosidade na superfície das fibras, que sugerem a incorporação de partículas no interior das fibras. Na Figura 40 (b), a imagem óptica das fibras confirma que as partículas são incorporadas como aglomerados, e na Figura 40 (c) a imagem MEV da eletrofiação de fibras a partir da solução com 1: 1,0 de PVDF/CuPc nos apresenta as fibras emaranhadas e com aspecto de úmidas, pois no processo de eletrofiação o solvente não foi totalmente eliminado do PVDF,

ou seja, não houve tempo para que o DMF fosse evaporado completamente das fibras de PVDF, sendo que essas se depositaram sobre o substrato ainda úmidas e secaram permanecendo no formato.

Observou-se também que os diâmetros das fibras aumentam em função da concentração de ftalocianina de cobre, como pode ser visto na Figura 41.

Figura 41: Diâmetro das fibras em relação a concentração de PVDF/CuPc

Fonte: Autor

Nesse caso, foi observado que a relação dos diâmetros para a concentração de 1:1,0 em relação a concentração de 1:0,1 foi 2,08 vezes maior, o que indica que houve incorporação das partículas de ftalocianina de cobre nas fibras de PVDF e a medida em que a concentração foi elevada, ou seja, mais CuPc foi incorporado nas fibras.

O mesmo ocorreu com as fibras de PAN ao serem incorporadas com partículas de CuPc, sendo que também houve aumento do diâmetro das fibras a medida que aumenta a concentração na solução precursora de PAN, conforme mostrado na Figura 42.

Figura 42: Diâmetro das fibras em relação a concentração de PAN/CuPc

Fonte: Autor

Nesse caso, verificou-se que a razão dos diâmetros para a concentração de 1:1,0 em relação a concentração de 1:0,1 foi 1,89 vezes maior, o que indica que também ocorreu incorporação das partículas de ftalocianina de cobre nas fibras de PAN. Com os dados obtidos, foi comparada a taxa de crescimento dos diâmetros para as soluções precursoras de PAN/CuPc e PVDF/CuPc, conforme mostrado na Tabela 8.

Tabela 8: Medidas dos diâmetros das fibras eletrofiadas de PAN/CuPc e PVDF/CuPc

	diâmetro (nm) 1:0,1	diâmetro (nm) 1:1,0	Taxa de crescimento do diâmetro
PAN/CuPc	460	870	1,89
PVDF/CuPc	360	750	2,08
Razão entre as taxas	-----	-----	1,10

A razão entre as taxas de crescimento dos diâmetros das fibras de PVDF/CuPc em relação aos diâmetros das fibras de PAN/CuPc foi 1,10 vezes maior, o que indica que ocorreu maior incorporação de ftalocianina de cobre nas fibras de PVDF. Além disso, para a obtenção das imagens, um resultado inesperado e interessante foi observado, pois não houve necessidade de depositar uma camada de ouro sobre as fibras para permitir a análise MEV. As fibras com ftalocianina de cobre incorporada não acumulam cargas durante a análise MEV.

4.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman

a) Análise FTIR do PAN puro e PAN com Negro de Fumo

O uso do FTIR é realizado para identificação de estruturas e grupos funcionais em compostos, sendo que para esta situação foram analisadas as estruturas do PAN puro e do PAN contendo nanopartículas de Negro de fumo nas proporções de 1:0,1; 1:0,3; 1:0,5; 1:0,7; 1:1,0 e PAN puro (Figura 43).

Figura 43: Espectro FTIR do PAN/Negro de fumo nas proporções de indicadas e PAN puro, ambos a 6 % em peso.

A Figura 43 mostra o espectro FTIR das membranas eletrofiadas a partir de soluções preparadas com polímero PAN incorporado com partículas de Negro de Fumo em proporções variando de 0,1 a 1,0 % em peso em relação a massa do polímero. Nos espectros observa-se a presença das bandas em 2241 cm^{-1} que corresponde a vibrações de estiramento (*stretching*) da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$, em 1450 cm^{-1} relativa a vibração de flexão da ligação CH_2 do PAN. Observa-se também em 1377 cm^{-1} a banda referente a vibração de estiramento no plano da ligação CH e em 1253 cm^{-1} a vibração de estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$. As bandas em 667 e 536 referem-se a vibrações do substrato de silício.

Nota-se que a medida em que a concentração de negro de fumo adicionado à solução precursora aumenta, a amplitude da absorbância em 2241 cm^{-1} diminui, sugerindo que a cadeia polimérica se torna cada vez mais estática devido a formação de ligações do tipo ponte de hidrogênio entre o polímero e as partículas de negro de fumo. Isso implica dizer que a ponte de hidrogênio se forma entre o N da molécula de PAN e átomos de hidrogênio presentes na superfície das partículas de negro de fumo.

Da mesma forma a banda de estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ em 1253 cm^{-1} diminui em função do aumento da quantidade de negro de fumo presente na amostra, confirmando que as partículas interagem com o polímero através de pontes de hidrogênio com o nitrogênio.

b) Análise RAMAN do PAN puro e PAN com Negro de Fumo

Na Figura 44 é apresentado o espectro Raman para a poliacrilonitrila contendo negro de fumo em diversas proporções.

Figura 44: Espectro RAMAN do polímero PAN com negro de fumo nas proporções de 1:0,1; 1:0,3; 1:0,5; 1:0,7; 1:1,0 e PAN puro.

Fonte: Autor

A incorporação do negro de fumo nas fibras é confirmada pelos espectros Raman. No espectro das nanofibras de PAN puro só é possível observar as bandas características do PAN em 2241 e 2443 cm^{-1} relativa a vibração da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$. Observa-se que as banda referentes a “vibração” D e G (diamante e grafite) em 1341 cm^{-1} e 1582 cm^{-1} respectivamente aparecem bem definidas nos espectros de todas as amostras.

Nos espectros das amostras com concentrações de negro de fumo 1:0,1 e 1:0,3 aparecem as bandas relativas ao polímero, a partir das concentrações 1:0,5 essas bandas não estão bem definidas. Na medida em que aumenta a concentração de Negro de fumo na solução precursora de PAN as intensidades das bandas de pico mais acentuadas para as concentrações de 0,3, 0,5 e 0,7, respectivamente.

c) Análise FTIR do PVDF puro e PVDF com Ftalocianina de cobre

Na

Figura 45 é apresentado o espectro FTIR do PVDF puro e com incorporação de ftalocianina de cobre em diversas proporções.

Figura 45: Espectro FTIR do PVDF/CuPc nas proporções de 1:0,1; 1:0,2; 1:0,4; 1:0,6; 1:0,8 e 1:1,0 e PVDF puro, ambos a 20 % em peso.

Fonte: Autor

De acordo com Souza [96] o polifluoreto de vinilideno possui diferentes formas cristalinas, sendo alfa (α), beta (β), gama (γ) e delta (δ) e estas podem ser visualizadas e quantificadas pelo espectro FTIR. Em 1400 cm^{-1} corresponde a deformação axial da ligação CH_2 . Em 1167 cm^{-1} temos a deformação axial assimétrica da ligação CF_2 . Em 876 cm^{-1} temos a deformação angular fora do plano para a ligação CF_2 e em 729 cm^{-1} temos a banda referente a vibração de estiramento das ligações CH_2 e CF_2 .

A medida em que a concentração de ftalocianina de cobre adicionado à solução precursora aumenta, a amplitude da absorbância em 729 cm^{-1} diminui,

sugerindo que a cadeia polimérica se torna cada vez mais estática devido a formação de ligações do tipo ponte de hidrogênio entre o polímero e as partículas de CuPc.

d) Análise RAMAN do PVDF puro e PVDF com Ftalocianina de cobre

No espectro das nanofibras de PVDF puro é possível observar as bandas características do PVDF para as soluções de concentração variando de 0,1 a 1,0 % em peso de ftalocianina de cobre, conforme apresentado na Figura 46.

Figura 46: Espectro Raman do polímero PVDF/CuPc nas proporções de 1:0,1; 1:0,2; 1:0,4; 1:0,6; 1:0,8 e 1:1,0 e PVDF puro.

Fonte: Autor

No espectro das nanofibras de PVDF/CuPc é possível observar as bandas características em 313 cm^{-1} referente a vibração e torção da ligação CF_2 . Na banda de 603 cm^{-1} verifica-se a presença das ligações C-C e CF_2 devido ao estiramento (*stretching*) e compressão da cadeia do polímero. Na banda de 1152 cm^{-1} verifica-se a ligação CF_2 devido ao estiramento. Na banda de 1534 cm^{-1} verifica-se a presença

de ligação C-C devido ao estiramento e para as bandas de 1349 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} verifica-se a presença de ligação CN referente a vibração.

A medida em que ocorre a incorporação de partículas de ftalocianina de cobre na solução de PVDF nota-se que as intensidades de mobilidade da cadeia do polímero tendem a diminuir devido a ligação tipo ponte de hidrogênio que se estabelece entre a ftalocianina de cobre e o PVDF, fazendo com que este incorpore CuPc.

4.4 Condutância das fibras de PAN com negro de fumo

O valor da condutância foi obtido inicialmente a partir da medida de resistência dos filmes de PAN com negro de fumo em diversas concentrações. Estas medições foram feitas utilizando um multímetro convencional.

A Figura 47 mostra o comportamento da condutância em função da concentração de negro de fumo no filme. Observa-se que há um aumento da condutância para as dispersões com concentração de 0,7 em massa. A partir dessa concentração o valor da condutância tende a ser constante, sugerindo que aumentando a quantidade de negro de fumo na dispersão, a condutância não aumentará.

Embora a condutância do filme deva ser preferencialmente através das partículas de negro de fumo e também considerando que ao aumentar a concentração de partículas na dispersão precursora estas estão mais próximas, existe uma concentração de partículas de saturação acima da qual a condutância não aumenta.

Figura 47: Relação entre a Condutância e a concentração de Negro de fumo no filme.

Fonte: Autor

A resistência elétrica das membranas eletrofiadas a partir das soluções de PAN a 6,0% em peso e PAN/Negro de fumo 1: 0,5, foi avaliada visando a sua aplicação em dispositivos. Considerando que esse procedimento apresenta algumas dificuldades, algumas aproximações foram feitas.

As medidas $i \times V$ das membranas de PAN/Negro de fumo foram realizadas em um picoamperímetro HP4140 B. Para realizar as medidas, a membrana de nanofibras com partículas de negro de fumo foi apoiada sobre um substrato de vidro para isolar do suporte metálico do equipamento e foi mantida uma distância entre as sondas de 2,0 cm para permitir a medição da resistência. (Figura 48)

Figura 48: Configuração para medição de resistência no HP4140 B.

Fonte: Autor

A Figura 49 mostra o gráfico da corrente elétrica versus tensão ($i \times V$) comparando o comportamento elétrico da membrana PAN pura e da membrana de PAN/Negro de fumo.

No processo de obtenção da membrana de PAN contendo negro de fumo foi utilizada apenas a técnica da eletrofiação a partir da solução precursora de PAN/Negro de fumo 1: 0,5 onde o tempo de eletrofiação foi estabelecido em 10 minutos, visando a formação de uma camada espessa de fibras.

Figura 49: Curvas ($i \times V$) obtidas pelo picoamperímetro HP4140 B para membranas eletrofiadas a partir das dispersões de PAN puro e PAN/negro de fumo 1: 0,5.

Fonte: Autor

Na Figura 49 observa-se que a resistência é elevada para ambas as membranas. Os valores de resistência calculados estão resumidos na Tabela 9.

Tabela 9: Medidas de resistência e condutância de PAN puro e PAN/Negro de fumo.

Material	R ($10^9 \Omega$)	G ($10^{-6} S$)
PAN puro	207,93	4,8
PAN/Negro de fumo	68,05	14,7

No entanto, a resistência elétrica da membrana com o negro de fumo incorporado resultou ser 3 vezes menor que a da membrana PAN pura, confirmando que a presença de partículas de negro de carbono aumentou a condutância da membrana como já observado anteriormente nos filmes de PAN/Negro de fumo. Esses resultados são promissores, sugerido que é possível produzir membranas condutivas para aplicação em filtro eletrostático.

4.5 – Deposição de fibras em microcanal de silício

A Figura 50 apresenta as máscaras produzidas usando laminado de cobre como substrato, sendo sua área de $2,5 \text{ cm}^2$, mostrando que o equipamento de laser proporciona um corte nítido e suave. Isto é obrigatório porque, devido à alta tensão aplicada, pode ocorrer curto circuito próximo as pontas afiadas e por isso as rebarbas devem ser evitadas.

Como os laminados de cobre apresentam espessuras de 0,05 mm (canal estreito e formato “S”) e 0,22 mm (máscara 9 furos), as máscaras produzidas são auto-sustentadas e podem ser usadas várias vezes.

Figura 50: Máscaras de FR4 com revestimento de cobre, com corte a laser.

Fonte: Autor

Para a escolha da largura de canal nas lâminas de silício, foram desenhadas em CAD quatro modelos, sendo 50 µm, 100 µm, 150 µm e 200 µm, conforme mostrado na Figura 51. Na operação, o laser executa o processo de formação do chanfro de acordo com o número de passes, ou seja, a cada passada do feixe de laser sobre a lâmina de silício, há o desgaste na superfície e o chanfro é aprofundado.

Figura 51: Desenho em CAD das larguras dos canais nas lâminas de silício.

Fonte: Autor

Após o ajuste do equipamento de laser no modo corte, calibrando a potência em 3,5 mW, com feixe de laser de 350 nm, foram produzidos canais nas lâminas de silício, de acordo com o número de varreduras (2, 4, 6 e 8) visando gerar os microcanais.

Na medida da profundidade dos microcanais, usando o perfilômetro, foi verificado na Figura 52 a) que ao efetuar 2 varreduras do laser sobre a lâmina de silício, houve apenas um processo de fusão superficial, com elevação de superfície rugosa de 5 μm, sendo que não ocorreu a formação do canal.

Na Figura 52 b) ocorreu o aprofundamento do canal, chegando a 150 μm porém de forma irregular, ocorrendo um afunilamento (formato de um cone) sendo este canal produzido com 4 varreduras.

Na Figura 52 c) efetuando 6 varreduras do laser, ocorreu o aprofundamento do canal, chegando a 150 μm e este apresentou uma geometria mais uniforme em relação ao anterior, apesar de termos uma superfície rugosa.

Na Figura 52 d) efetuando 8 varreduras do laser, também ocorreu o aprofundamento do canal, a imagem mostra que as paredes possuem melhor geometria em comparação ao anterior, com superfície irregular porém, nesse caso, o canal atingiu a profundidade de 100 μm.

Figura 52: Medidas da profundidade de canal na lâmina de silício

Fonte: Autor

Um resumo dessas informações é apresentado na Tabela 10.

Tabela 10: Dados sobre a construção de microcanais em lâmina de silício

Nº de varreduras do laser	Largura no fundo do canal	Largura na superfície do canal	Profundidade do canal	Característica do canal
2	Zero	320 μm	Zero	Superfície rugosa, com elevação de 5 μm.
4	Zero	320 μm	150 μm	Em forma de cone.
6	≅ 200 μm	500 μm	≅ 150 μm	Paredes não uniformes e superfície rugosa.
8	≅ 230 μm	580 μm	≅ 100 μm	Paredes com formato mais uniforme em relação ao anterior, com superfície rugosa.

Em todas as situações o microcanal de silício produzido por laser apresentou superfície rugosa no fundo e na lateral do canal, com irregularidades espaçadas, devido ao tamanho do feixe do laser. Nota-se que quanto maior a quantidade de varreduras do laser sobre a lâmina de silício, há uma melhora na uniformidade da parede lateral do canal, porém a rugosidade é efeito do processo de fusão no silício, provocado pelo laser, conforme mostrado na Figura 53.

Figura 53: Microcanal na lâmina de silício, com 150 μm de profundidade por 150 μm na largura do canal.

Fonte: Autor

A rugosidade no fundo do microcanal, levando em consideração a área de superfície aumentada, pode ser útil para a deposição de fibras. No caso de se promover uma aplicação em microfluídica, as irregularidades verticais podem aumentar os efeitos de pré-concentração na superfície rugosa do canal porque este tipo de irregularidade geralmente cria caminhos preferenciais fluidos que pode favorecer a condensação da amostra gasosa na superfície do canal.

Usando a máscara de cobre com 9 furos, foi realizada a eletrofiação com focagem eletrodinâmica da solução de PAN/CuPc 1:1,0 com tensão de 15 kV aplicada na agulha, 300 Volts aplicados na máscara de cobre e distância entre agulha e substrato de silício de 15 cm. Como resultado verificou-se que as fibras

foram direcionadas para dentro dos orifícios, devido ao campo elétrico gerado, conforme mostrado na Figura 54.

Figura 54: Eletrofiação com focagem eletrodinâmica de fibras de PAN/CuPc 1:1,0

Fonte: Autor

A partir dessa observação, foi realizada uma verificação para identificar a influência do aumento da tensão aplicada na máscara em relação à quantidade de fibras depositadas nos orifícios, variando a tensão aplicada na máscara de 400 volts a 900 volts, com intervalo de 100 volts.

Nesse caso, os parâmetros do processo para PAN/CuPc 1:1,0 foram mantidos, sendo a tensão aplicada na agulha hipodérmica de 15 kV, tensão aplicada na máscara variando de 400 volts a 900 volts e distância entre agulha e substrato de silício em 15 cm, sendo as imagens apresentadas na Figura 55.

Figura 55: Imagens das fibras em microscópio óptico com ampliação de 5x, após processo de focagem eletrodinâmica, com tensão aplicada na máscara variando de 400 volts a 900 volts.

Fonte: Autor

Nota-se inicialmente que há passagem de fibras pelo orifício da máscara, sendo que uma parte delas foi depositada no substrato. Entretanto, ocorreu o aumento da quantidade de fibras sobre o orifício, formando uma membrana que acabou por dificultar a passagem das fibras. Também verificou-se que há o aumento da quantidade de contas (*beads*) nas fibras, sendo que esse efeito ocorre devido ao efeito do campo elétrico gerado no orifício da máscara de cobre.

Na medida em que se aumenta a tensão aplicada na máscara, ocorre o aumento da quantidade de fibras que são depositadas tanto na máscara quanto no centro da lâmina de silício, sendo que as fibras tendem a ficar mais concentradas no centro do orifício para tensões variando de 500 volts a 700 volts, onde se apresentam mais fibras no substrato, o que caracteriza melhor condição de

operação ao se aplicar a tensão na máscara, ou seja, entre 500 – 700 volts no caso de orifício com diâmetro de 800 μm .

Em seguida, foi montado o aparato de eletrodeposição com focagem eletrodinâmica usando a máscara de cobre FR4 com canal estreito, aplicando tensão de 500 volts na máscara. Verificou-se que as máscaras com largura de 50 μm , 100 μm e 150 μm não permitiram a passagem das fibras pelo canal das máscaras, uma vez que se formou uma membrana espessa sobre as mesmas.

Ao usarmos a máscara com canal de 200 μm , conseguimos obter fibras dentro do canal da lâmina de silício, conforme mostrado na Figura 56.

Figura 56: Deposição de fibras de PAN/CuPc 1:1,0 no microcanal de silício.

Fonte: Autor

Usando a máscara de 200 μm de largura, foi possível fazer a deposição de fibras de PAN/CuPc 1:1,0. Entretanto, a quantidade de fibras depositadas no canal foi pequena, uma vez que a abertura do canal da máscara é relativamente menor (200 μm) em comparação a máscara contendo orifícios (800 μm de diâmetro).

Nas demais máscaras utilizadas, verificou-se que as fibras formaram uma membrana sobre o canal e isso impediu a deposição das fibras nos canais.

Conclusão parcial

O processo de eletrofiação usando focagem eletrodinâmica se mostrou eficiente para a deposição de fibras dentro de microcanais produzidos com laser em substrato de silício. O tamanho do canal medido pela perfilometria em silício confirma que o processo de corte a laser é eficiente para produzir microcanais. ,.

4.6 – Caracterização de fibras sensoras de PAN/CuPc e PVDF/CuPc no PQC

Usando o processo de eletrofiação com focagem eletrodinâmica, foram eletrofiadas membranas de PAN/CuPc e PVDF/CuPc, ambas na proporção de 1:1,0 de CuPc. Conforme apresentado na literatura [97], a ftalocianina de cobre (CuPc) apresenta sensibilidade para amônia e por isso, a proposta foi depositar fibras incorporadas com partículas de CuPc sobre um cristal piezoelétrico de quartzo (PQC). Em seguida o PQC foi acoplado a um oscilador de frequência e inserido numa câmara com volume de 1 litro. Para medir a variação de frequência foi utilizado um frequencímetro digital.

Utilizando uma seringa com agulha hipodérmica, retiramos o vapor do frasco de amônia e injetamos dentro da câmara, em pequeno volume fixo. Com a câmara é fechada, as medições são realizadas no modo estacionário. Cada injeção é feita após a frequência do PQC se tornar estável.

Visando obter a massa efetiva que foi inserida em cada adição de amônia, foram determinados os números de mols (n) de amônia para cada injeção. Para calcular o número de mols foi usada a equação (5) de Clapeyron.

$$n = \frac{P \times V}{R \times T} \quad (5)$$

Onde:

n = Número de mols;

P = Pressão de vapor da amônia (NH₃) = 0,73 atm;

V = Volume de amônia injetado (em litros);

R = Constante dos gases perfeitos = 0,082 $\frac{\text{atm} \times \text{L}}{\text{mol} \times \text{K}}$;

T = Temperatura, em Kelvin (293 K = 20 °C).

Uma vez definido o valor de n , podemos obter o valor da massa de amônia (m_{NH_3}), por meio da equação (6).

$$m_{\text{NH}_3} = n \times pm_{\text{mNH}_3} \quad (6)$$

Onde:

m_{NH_3} = Massa de NH_3 em (g)

n = Número de mols

pm = Peso molecular da amônia
($\cong 17\text{g/mol}$)

Na Tabela 11 são apresentados os volumes de cada injeção de amônia, com seus respectivos números de mols e concentrações em ppm.

Tabela 11: Volume de amônia injetado, número de mols e concentrações

Volume de NH_3 (mL)	n (nº de mols)	$\Delta m_{\text{calculado}}$ (g)	Concentração de NH_3 (10^{-6} g/L)
0,1	$3,04 \times 10^{-6}$	$5,17 \times 10^{-5}$	51,70
2,0	$6,08 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-3}$	1.030

Com as concentrações de amônia obtidas na tabela 3, os valores de massa de amônia são adotados como a variação de massa de amônia na injeção calculado ($\Delta m_{\text{calculado}}$) e comparados com os valores de massa de amônia obtidos nos gráficos, por meio da medida da variação de frequência.

a) Medidas de variação de massa usando um PQC no aparato 1.

As medidas preliminares foram realizadas por meio de três injeções de vapor de amônia, com volume fixo de 2 mL em intervalos de aproximadamente 10 minutos, sendo que no início da operação foi adotado o tempo de 5 minutos antes da primeira injeção, visando a estabilização do sistema. O resultado é mostrado na Figura 57.

Figura 57: variação da frequência (ΔF) em função do tempo para adições de 2mL de amônia com intervalos de 10 minutos, sobre nanofibras de PAN, que foi depositado sobre um PQC. A frequência inicial do PQC é $F_0=1,050266$ MHz.

Fonte: Autor

Observou-se que na primeira adição a variação da frequência (ΔF) foi de 13,4 Hz, na segunda adição o valor foi de 10 Hz, e na terceira e última adição o valor foi de 9 Hz. Verificou-se que o comportamento do gráfico é decrescente durante toda a medida, o que indica que não houve tempo para o processo de dessorção na superfície da fibra, ou seja, a cada adição feita ainda havia amônia adsorvida na fibra, porém mostrou o padrão de comportamento do PAN onde o mesmo é pouco sensível a amônia.

Com os valores de ΔF obtidos, foi possível calcular a variação da massa de amônia adsorvida no PQC (Δm_{medido}) através da equação (7).

Considerando os valores de frequência $F_0=1050266$ Hz e de área do PQC $A=0,125$ cm² sendo constantes, a relação entre a variação de frequência e a massa adsorvida será igual a:

$$\Delta f = -19,94 \times 10^6 \cdot \Delta m \quad (7)$$

Na Tabela 12, os valores de massa obtidos da equação (Δm_{medido}) foram comparados com os valores de massa injetada ($\Delta m_{\text{calculado}}$) durante as medidas. O processo de dessorção na superfície das fibras, impede que haja a adsorção na injeção seguinte, assim parte da amônia não é adsorvida. Além disso, a pouca quantidade de ftalocianina de cobre também pode ser a causa da baixa adsorção de amônia.

Tabela 12: Comparação dos valores da variação de massa calculado e medido, para volume fixo de vapor de amônia de 2mL, para nanofibras de PAN puro.

Nº de injeções	Volume de NH ₃ (mL)	$\Delta m_{\text{calculado}}$ (g)	Δm_{medido} (g)	Variação de massa (%)
1	2mL	1030×10^{-6} 1030 ppm	672×10^{-9} (672 ppb)	$65,8 \times 10^{-3}$
2	2mL	1030×10^{-6} (1030 ppm)	501×10^{-9} (501 ppb)	$49,1 \times 10^{-3}$
3	2mL	1030×10^{-6} (1030 ppm)	451×10^{-9} (451 ppb)	$44,2 \times 10^{-3}$

Nesse caso, não foi constatada variação significativa na frequência, o que indica que a membranas de PAN puro não interagem com o vapor de amônia, uma vez que quando um material é adsorvido na superfície do PQC, esse se torna mais pesado e faz com que a frequência de oscilação diminua, apresentando valores negativos, o que não ocorreu.

Nessa operação foi usado um PQC com membrana de PAN/CuPc 1:1,0 em peso ligado ao circuito oscilador, acoplado na câmara, e ligado ao frequencímetro digital. Os testes foram realizados utilizando o vapor de amônia, com injeções de 0,1 mL, com injeções a cada 3 minutos, durante 15 minutos. A Figura 58 apresenta os resultados da variação da frequência em relação ao tempo de injeção de cada quantidade de amônia.

Figura 58: Variação de frequência em função da adição de 0,1 mL de amônia no PQC, com uma camada de fibra a partir da eletrofiação da solução de PAN/CuPc 1:1,0 % em peso.

Fonte: Autor

Em seguida, foi colocado um PQC contendo uma membrana de PVDF/CuPc 1:1,0 % em peso ligada ao oscilador de frequência e conectado a câmara de capacidade volumétrica de 1 L, sendo o sistema da microbalança de cristal de quartzo ligado ao frequencímetro digital. Foram feitas injeções de 2,0 mL de vapor de amônia e o resultado da variação de frequência é mostrado na Figura 59.

Figura 59: Variação da frequência em função da adição de 2,0 mL de vapor de amônia no PQC com uma camada de fibra a partir da eletrofiação da solução de PVDF/CuPc 1:1,0% em peso.

Fonte: Autor

Esses resultados demonstraram que existe uma resposta a diferentes quantidades de amônia, sugerindo que as fibras são uma boa escolha para serem utilizadas como camada sensível.

A massa efetivamente medida, equivalente à variação da frequência obtida a partir de gráficos na figura 4.10 é retomada na Tabela 13.

Tabela 13: Variação de massa em função da variação da frequência obtida a partir das experiências.

PVDF/CuPc		PAN/CuPc	
V=2 mL de NH ₃ (gás)		V=0,1 mL de NH ₃ (gás)	
ΔF (Hz)	Δm (10 ⁻⁹ g)	Δ (Hz)	Δm (10 ⁻⁹ g)
-20	124,2	-31	192,4
-14	86,9	-17	105,5
-9	55,9	-11	68,3
-6	37,2	-12	74,5

A sensibilidade depende do tipo de polímero utilizado em ambos os casos, uma vez que a amônia foi adsorvida sobre a superfície das fibras, que tem morfologias diferentes.

Nesse caso, as fibras de PVDF/CuPc são mais sensíveis em relação as fibras de PAN/CuPc como pode ser inferido a partir dos resultados retomado na tabela 13.

Além disso, as fibras de PAN/CuPc respondem ao volume adicionado tão baixo como 0,1 ml, durante toda os experimentos, foi possível detectar apenas amônia a partir de injeções de 2 mL quando foram analisadas as fibras de PVDF.

Portanto, a partir de fibras poliméricas incorporadas com ftalocianina de cobre foi possível comprovar que existe sensibilidade das fibras incorporadas com partículas de CuPc e que são promissoras para a construção de um sensor para detecção de amônia. O tipo de polímero utilizado para produzir as fibras, aparentemente não interferem no processo de adsorção de ftalocianina de cobre.

b) Medidas de variação de massa, usando cinco PQC no aparato 2

Foram colocados dois PCQ no oscilador de frequência, sendo um com fibras de PAN puro a 6% em peso e fibras de PVDF puro a 20% em peso. Em seguida, esse sistema foi acoplado na câmara de 1 L e ligado o frequencímetro. Após 10 minutos, para aguardar a estabilização do sistema, realizou-se a primeira injeção de 2 mL de vapor de amônia, e a cada 10 minutos foi realizada uma nova injeção, totalizando 10 injeções no período de 1h e 20 minutos. Como resultado, foi gerado o gráfico da Figura 60.

Figura 60: Análise da variação de frequência usando dois PQC, sendo um com fibras de PAN puro e outro com fibras de PVDF puro.

Fonte: Autor

Para o PQC contendo fibras de PAN puro, verificou-se que praticamente não ocorre o processo de adsorção e dessorção do gás amônia, o que indica que as fibras de PAN puro não são seletivas para amônia.

No caso das fibras contendo PVDF puro nota-se que ocorre adsorção e dessorção praticamente na mesma proporção, ou seja, se as fibras não conseguem reter o vapor de amônia, podemos considerar também que este polímero puro não é seletivo para o vapor de amônia. Em ambos os casos, isso se confirma com o experimento usando o aparato 1.

Comparando o PQC com membrana de PAN puro e membrana de PAN/CuPc na proporção de 1:0,5 foi obtido o gráfico da Figura 61.

Figura 61: Análise da variação de frequência usando dois PCQ, sendo um com membranas de PAN puro e outro com membranas de PAN/CuPc 1:0,5

Fonte: Autor

Nessa análise, o tempo de operação foi de 40 minutos, sendo que se aguardou por 5 minutos para que houvesse estabilização do sistema. Em seguida, foram realizadas injeções de 2 mL de vapor de amônia a cada 10 minutos. Verificou-se que a membrana de PAN pura não sofreu interferência em relação as adições de vapor de amônia. No caso da membrana de PAN/CuPc para cada injeção, houve variação de frequência, onde ocorreu adsorção do vapor de amônia na membrana contendo as fibras de PAN/CuPc.

Observou-se que na primeira adição a variação da frequência (ΔF) foi de 3 Hz, na segunda adição o valor foi de 2 Hz, e na terceira adição o valor foi de 1 Hz e na quarta adição o valor foi de 0,5 Hz. Com os valores de ΔF obtidos, calculou-se a variação da massa de amônia adsorvida no PQC (Δm_{medido}). Considerando os valores de frequência $F_0=1050266$ Hz e de área do PQC $A=0,125$ cm² sendo constantes, a relação entre a variação de frequência e a massa adsorvida será igual a equação (8):

$$\Delta f = -19,94 \times 10^6 \cdot \Delta m \quad (8)$$

Com os valores de $\Delta m_{\text{calculado}}$ e Δm_{medido} foi determinada a variação de massa (%) de vapor de amônia adsorvido pela membrana de PAN/CuPc 1:0,5, conforme apresentado na Tabela 14.

Tabela 14: Comparação dos valores da variação de massa calculado e medido, para volume fixo de vapor de amônia de 2mL, para membrana de PAN/CuPc 1:0,5.

Nº de injeções	ΔF (Hz)	$\Delta m_{\text{calculado}}$ (g)	Δm_{medido} (g)	Variação de massa (%)
1	3	1030×10^{-6} 1030 ppm	150×10^{-9}	$0,15 \times 10^{-3}$
2	2	1030×10^{-6} (1030 ppm)	100×10^{-9}	$0,10 \times 10^{-3}$
3	1	1030×10^{-6} (1030 ppm)	50×10^{-9}	$0,05 \times 10^{-3}$
4	0,5	1030×10^{-6} (1030 ppm)	25×10^{-9}	$0,02 \times 10^{-3}$

A medida em que aumenta a quantidade de vapor de amônia injetado, ocorre o fenômeno de adsorção do vapor na ftalocianina de cobre, sendo que nesse processo houve a saturação do sistema e a membrana perdeu a capacidade de adsorver mais vapor de amônia. Isso ocorre porque, com o aumento da massa de vapor de amônia adsorvido pela membrana há a diminuição da frequência de oscilação do PQC, ou seja, a microbalança de quartzo se torna mais pesada, indicando que houve adsorção.

Analisando a associação de dois PQC contendo no primeiro, membrana de PVDF puro e no segundo membrana de PVDF/CuPc 1:0,5 obteve –se o gráfico da Figura 62.

Figura 62: Análise da variação de frequência usando dois PCQ, sendo um com membranas de PVDF puro e outro com membranas de PVDF/CuPc 1:0,5

Fonte: Autor

No caso do PVDF puro verificou-se que após o período de estabilização do sistema o mesmo não foi afetado pela presença do vapor de amônia, o que comprova o ensaio feito com o aparato 1, indicando que o PVDF puro não adsorve vapor de amônia.

Quando se adiciona ftalocianina de cobre na proporção de 1:0,5 verificou-se que ocorreu variação de frequência na medida em que foram feitas as injeções de 2 mL de amônia na câmara. Nessa situação o tempo de processo foi de 1h 20 minutos com injeções a cada 10 minutos.

Observou-se que na primeira adição a variação da frequência (ΔF) foi de 2 Hz, na segunda adição o valor foi de 1 Hz e nas demais adições também foi de 1 Hz. Com os valores de ΔF obtidos, calculou-se a variação da massa de amônia adsorvida no PQC (Δm_{medido}).

Considerando os valores de frequência $F_0=1049146$ Hz e de área do PQC $A=0,125$ cm² sendo constantes, a relação entre a variação de frequência e a massa adsorvida será igual a equação (9):

$$\Delta f = -19,90 \times 10^6 \cdot \Delta m \quad (9)$$

Com os valores de $\Delta m_{\text{calculado}}$ e Δm_{medido} foi determinada a variação de massa (%) de vapor de amônia adsorvido pela membrana de PVDF/CuPc 1:0,5, conforme apresentado na Tabela 15.

Tabela 15: Comparação dos valores da variação de massa calculado e medido, para volume fixo de vapor de amônia de 2mL, para membrana de PVDF/CuPc 1:0,5.

Nº de injeções	ΔF (Hz)	$\Delta m_{\text{calculado}}$ (g)	Δm_{medido} (g)	Variação de massa (%)
1	2	1030×10^{-6} 1030 ppm	100×10^{-9}	$0,10 \times 10^{-3}$
2	1	1030×10^{-6} (1030 ppm)	50×10^{-9}	$0,05 \times 10^{-3}$
3	1	1030×10^{-6} (1030 ppm)	50×10^{-9}	$0,05 \times 10^{-3}$
4	1	1030×10^{-6} (1030 ppm)	50×10^{-9}	$0,05 \times 10^{-3}$
5	1	1030×10^{-6} (1030 ppm)	50×10^{-9}	$0,05 \times 10^{-3}$
6	1	1030×10^{-6} (1030 ppm)	50×10^{-9}	$0,05 \times 10^{-3}$
7	1	1030×10^{-6} (1030 ppm)	50×10^{-9}	$0,05 \times 10^{-3}$

Observou-se que a curva na Figura 62 para PVDF/CuPc 1:0,5 é decrescente durante toda a medida o que sugere que não houve tempo para o processo de dessorção na superfície da fibra, ou seja, a cada adição feita ainda havia amônia adsorvida no filme. Porém a variação de frequência e o padrão da curva foi mantido

constante na segunda até a sétima adição, mostrando que o PVDF é mais estável que o PAN, sugerindo assim uma maior confiabilidade no uso das nanofibras de PVDF/CuPc.

Conclusão parcial

O experimento confirmou a existência de uma relação entre a variação da frequência correspondente à massa efetivamente adsorvida. Os testes com vapor de amônia demonstraram que as fibras produzidas a partir de ambas soluções, PAN/CuPc e PVDF/CuPc, são promissoras para serem usadas como camada sensível e também para a detecção de contaminantes gasosos.

Como a coleta das medidas foi realizada em ambiente estático, será importante efetuar também medidas com fluxo de gás para comparar os resultados obtidos e verificar se há melhor resposta em relação ao modelo estático.

CAPÍTULO 5 – Conclusões e trabalhos futuros

A incorporação de partículas de negro de fumo e ftalocianina de cobre foi estabelecida para soluções de poliacrilonitrila (PAN) e polifluoreto de vinilideno (PVDF) em diversas concentrações,

Foi possível efetuar a medição da viscosidade absoluta para as soluções de PAN/Negro de fumo, PAN/CuPc e PVDF/CuPc nas diversas proporções apresentadas. No caso de PVDF/NF, a viscosidade medida foi considerada alta e isso inviabilizou o processo de eletrofiação.

Foi possível determinar uma relação entre o diâmetro da fibra e concentração de negro de fumo. O diâmetro das fibras, a partir da solução de PAN/Negro de fumo, aumentou em função da concentração de partículas na dispersão. A morfologia das fibras de PAN/Negro de fumo também apresentou a incorporação de partículas de carbono à fibra.

Verificou-se que foi possível incorporar partículas de ftalocianina de cobre em PAN e PVDF para serem usadas na eletrofiação com focagem eletrodinâmica visando a obtenção de membranas contendo nanofibras. A relação entre o diâmetro das fibras foi determinada em relação a ftalocianina de cobre, sendo que o diâmetro aumenta com o aumento da concentração de partículas na solução. A viscosidade absoluta de PVDF/CuPc é maior, indicando que esta solução é mais promissora para ser usada como camada sensível. A morfologia das fibras também confirma a incorporação de partículas de ftalocianina de cobre.

Comparando as taxas de crescimento da viscosidade das soluções de PAN/CuPc e PVDF/CuPc, verificou-se que a o crescimento da viscosidade de PVDF/CuPc em relação a solução de PAN/CuPc foi 15,26 vezes maior, indicando que ocorre maior incorporação de partículas de Ftalocianina de cobre na solução precursora de PVDF/CuPc.

A medida da condutância mostrou que a resistência elétrica da membrana com o negro de fumo incorporado resultou ser 3 vezes menor em relação a membrana de PAN puro, confirmando que a incorporação de partículas de negro de carbono aumenta a condutância da membrana. Esses resultados são promissores, sugerindo que é possível produzir membranas condutivas para diferentes aplicações como por ex. em filtro eletrostático.

O processo de corte a laser foi eficiente para produzir microcanais em lâminas de silício e as dimensões projetadas foram confirmadas por perfilometria. O processo de eletrofiação usando focagem eletrodinâmica possibilitou a eletrofiação de fibras nos microcanais, feitos com o laser demonstrando a possibilidade de se produzir microestruturas sem a necessidade de instalações para microeletrônica.

Em relação a caracterização de fibras sensoras de PAN/CuPc e PVDF/CuPc, os testes com vapor de amônia demonstraram que as fibras produzidas a partir de ambas soluções, PAN/CuPc e PVDF/CuPc, são promissoras para serem usadas como camada sensível e também para a detecção de contaminantes gasosos.

Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se preparar solução de PVDF com negro de fumo em concentração entre 10 a 15% em peso e analisar a viscosidade absoluta visando obter uma solução com concentração adequada para a realização da eletrofiação visando a obtenção de membranas condutoras, onde suas características de condutância possam ser medidas e comparadas com a membrana de PAN/Negro de fumo.

Como continuidade desse trabalho, poderia ser utilizado um polímero biocompatível, como por exemplo, a polivinilpirrolidona (PVP), visando comparar as características de condutividade ao incorporar negro de fumo e sensibilidade ao se incorporar ftalocianina de cobre e comparar com os resultados com a poliacrilonitrila e o polifluoreto de vinilideno.

TRABALHOS PUBLICADOS

GOMES, D. S., DA SILVA, A. N. R. **Nanocompósito de poliacrilonitrila (PAN) com negro de fumo (Vulcan XC-72R): fabricação de nanofibras e propriedades.** IX Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology, April 24 – 25, 2014, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SEMINATEC 2014.

GOMES, D. S., DA SILVA, A. N. R. **The incorporation of carbon black particle into electrospun nanofiber.** IEEE 29th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), Aracajú, Sergipe – Brasil, September 1 – 5, 2014, DOI: 10.1109/SBMicro.2014.6940091 – SBMicro 2014. pp. 1 – 3.

GOMES, D. S., DA SILVA, A. N. R. **Electrospun Nanofibers with Copper Phthalocyanine for detecting Ammonia.** IEEE 9th Ibero-American Congress On Sensors (IBERSENSOR), Bogotá DC, Colombia, October 15 -18, 2014, DOI: 10.1109/IBERSENSOR.2014.6995511 – IBERSENSOR 2014. pp. 1 – 3.

GOMES, D. S., DA SILVA, A. N. R. **Electrospun nanofibers with incorporated particles as membrane for sensors.** X Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology, April 9 -10, 2015, Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, São Paulo – SEMINATEC 2015. pp. 13 – 14.

GOMES, D. S., DA SILVA, A. N. R. **Electrodynamic focusing of polyvinylpyrrolidone fibers with carbon black.** VII International Materials Symposium. XVII Conference of Sociedade Portuguesa dos Materiais, June 21 – 23, 2015, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal – MATERIAIS 2015.

DA SILVA, A. N. R., GOMES, D. S., FURLAN, R. DA SILVA, M. L. P. **Microreactors with Nanofibers embedded using electrodynamic focusing.** Ciência & Tecnologia dos Materiais 29 (2017) e140 – e145.

GOMES, D. S., DA SILVA, A. N. R. **Fabrication of conductive nanofiber membrane by electrospinning.** IEEE 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), Fortaleza, Ceará – Brasil. 28 Aug.-1 Sept. 2017, DOI: 10.1109/SBMicro.2017.8113017 – SBMicro 2017. pp. 1 – 3 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SCAGION, V. P., SAKAMOTO, K.Y., OLIVEIRA, J. E., MERCANTE, L., MATTOSO, L. H. C., FERREIRA, M. D., CORRÊA, D. S. **Nanofibras poliméricas de PA6/PANI para aplicação como camada sensível em sensores nanoestruturados**. VII Workshop de Nanotecnologia aplicada ao agronegócio. Embrapa. Gado de Leite, Juiz de Fora/MG. 01 – 05 de setembro de 2014.
- [2] RAMAKRISHNA S., FUJIIHARA K., TEO W. E., LIM T. C. MA Z. **An introduction to electrospinning and nanofibers**. Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2005.
- [3] ROJAS R., PINTO N. j. **Using electrospinning for the fabrication of rapid response gas sensor based on conducting polymer nanowires**. IEEE Sensor Journal, Vol. 8, nº 6, Junho de 2008.
- [4] CHEN H. M., YANG M., WEI B., REN Z., YU D. G. **Property improvement of electrospun drug-loaded nanofibers using composite pan/pvp as filament forming matrix**. IEEE DOI 10.1109/SENSOR.2010.5585210, 2010.
- [5] YU D. G., SHEN X. X., NIE W., ZHU L. M., WHITE K., WHITE B. **The application of polarization microscopy in determining electrospinning conditions for preparing drug-loaded nanofibers**. IEEE 978-1-4244-4964-4/10, 2010.
- [6] FUH Y. K., LIEN L. C., JANG J. S. C. **Comparative study of polyvinylidene fluoride nanofibrous membranes prepared by continuous near-field and conventional electrospinning processes**. Micro & Nano Letters, Vol. 7, ISS. 4, DOI: 10.1049/mnl.2012.0161, 2012 pp. 376 – 379.

[7] OU Z. Y., LIU Z. H., PAN C. T., LIN L. W., CHEN Y. J. LAI H. W. **Study on piezoelectric properties of near-field electrospinning PVDF/MWCNT nanofiber.** IEEE NEMS 2012, Kyoto, Japan, March 5 – 8, 2012.

[8] DONG G., LIU X. XIAO X. QJAN B., RUAN J. YANG H., YE S., CHEN D., QIU J. **Upconversion luminescence of Er³⁺ - Yb³⁺ codoped NaYH₄ – PVP electrospun nanofibers.** IEEE Photonics Technology Letters, Vol. 21, n° 1, January, 2009.

[9] ANGAMMANA C. J., JAYARAM S. H., **Analysis of the effects of solution conductivity on Electrospinning process and fiber morphology.** IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 47, n° 3, May/June 2011.

[10] ZHA, J. W., SUN, F., DANG, Z. M. **Fabrication and properties of high performance polyimide nanofibrous films by electrospinning.** 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, Bologna, Italy, June 30 – July 4, 2013.

[11] NEUBERT S., PLISZKA D., GÓRA A., KJAWOREK A., WINTERMANTEL E., RAMAKRISHNA S. **Focused deposition of electrospun polymer fibers.** Journal of Applied Polymer Science, DOI: 10.1002/app.35578, Vol. 125, 820 -827, 2011.

[12] TEO, W. E., INAI, R., RAMAKRISHNA, S. **Technological advances in electrospinning of nanofibers. Science and Technology of Advanced Materials.** DOI: 10.1088/1468-6996/12/1/013002. Vol 12 (2011), 013002 (19pp).

[13] ANDRADE, S. M. B. **Eletrofição e caracterização de membranas biopoliméricas a base de quitosana extraídas dos exoesqueletos de crustáceos.** Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – UFRGN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

[14] THERON S. A., ZUSSMAN E., YARIN A. L. **Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions.** Polymer 45 (2004), pp. 2017-2030.

[15] ANGAMMANA, C. J., JAYARAM S. H. **Investigation of the optimum electric field for a stable electrospinning process.** IEEE Transactions on industry applications, Vol. 48, n° 2, March/April, 2012.

[16] GOMES, D. S.; DA SILVA, A. N. R. **Obtenção de Nanofibras Poliméricas pelo Processo de deposição eletrostática.** Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP – EPUSP, São Paulo, 2005.

[17] TANG, J., VERRELLI, E., TSOUKALAS, D. **Assembly of charged nanoparticles using self-electrodynamic focusing.** Nanotechnology. Vol. 20, n° 36. DOI: 10.1088/0957-4484/20/36/365605, 2009.

[18] GOMES, D. S., DA SILVA, A. N. R. **Nanocompósito de poliacrilonitrila (PAN) com negro de fumo (Vulcan XC-72R): fabricação de nanofibras e propriedades.** IX Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology, April 24 – 25, 2014, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SEMINATEC 2014.

[19] MATTOSO, L. H. C., MALMONGE, J. A. **Thermal and mechanical properties of PVDF/PANI blends.** Materials Research. 2010; 13(4): 465 – 470.

[20] GOMES, D. S., DA SILVA, A. N. R. **Electrodynamic focusing of polyvinylpyrrolidone fibers with carbon black.** VII International Materials Symposium. XVII Conference of Sociedade Portuguesa dos Materiais, June 21 – 23, 2015, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal – MATERIAIS 2015.

[21] FOGAÇA, J. R. V. **Poliacrilonitrila ou Orlon**. Mundo Educação. Disponível em <<http://www.mundoeducacao.com/quimica/poliacrilonitrila-ou-orlon.htm>>. Acesso em 17 de julho de 2015.

[22] Plástico Moderno. **PAN Termoplástica – Poliacrilonitrila – Um novo material de grande potencial tecnológico obtido com glicerina de biodiesel**. Disponível em <<http://www.plastico.com.br/plastico/11851/pan-termoplastica-poliacrilonitrila-um-novo-material-de-grande-potencial-tecnologico-obtido-com-glicerina-de-biodiesel/>>. Acesso em 17 de julho de 2015.

[23] FLEMING, R. R., PARDINI, L. C., ALVES, N. P., BRITO JUNIOR, C. A. R., SALES, R. C. M., MARQUES, V. G. **Avaliação de blendas de PAN/polímeros biodegradáveis por calorimetria**. Revista Materiais, Vol. 17, n° 1, pp. 909 – 918, 2012.

[24] BRITO JÚNIOR, C. A. R., FLEMING, R. R., PARDINI, L. C., ALVES, N. P. **Poliacrilonitrila: processos de fiação empregados na indústria**. Polímeros, Vol. 23, n° 6, p. 764 – 770, 2013.

[25] BARA, A., CHITANU, E., BANCIU, C., MARINESCU, V., TSAKIRIS, V. **Polyacrylonitrile – based electrospun fibers**. 9 th International Symposium on Advanced topics in electrical engineering. May 7 – 9, Bucharest, Romania. 2015.

[26] MARCUZZO, J. S., OTANI, C., POLIDORO, H. A., OTANI, S. **Influence of thermal treatment on porosity formation on carbon fiber from textile PAN**. Materials Research. DOI: 10.1590/S1516-14392012005000165. 16(1): 137 – 144. 2013.

[27] YU, W., SANTIAGO – AVILES, J. J., FURLAN, R., RAMOS, I. **Pyrolysis temperature and time dependence of electrical conductivity evolution for electrostatically generated carbon nanofibers**. IEEE Transactions on Nanotechnology. Vol 2. DOI: 10.1109/TNANO.2003.808510. pp. 39 – 43. 2003.

[28] GOMES, D. S. **Obtenção de nanofibras poliméricas pelo processo de deposição eletrostática**. 2005. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.

[29] YU, W., RAMOS, I. FURLAN, R., SANTIAGO – AVILES, J. J. **Electronic transport properties of incipiente graphitic domains formation in PAN derived carbon Nanofibers**. IEEE Transactions on Nanotechnology. Vol. 3. Issue 1. DOI: 10.1109/TNANO.2004.824036. pp. 80 – 85. 2004.

[30] WIEBECK, H. HARADA, J. **Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

[31] FERREIRA, H. P. **Modificação de Poli (Fluoreto de vinilideno) induzida por radiação gama para aplicação como compósito ionomérico de metal – polímero**. 2011. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011.

[32] DROBNY, J. G. **Technology of fluoropolymers**. 2a ed. Boca Raton, FL: CRC, 2009.

[33] HARPER, C. A. (Ed). **Modern Plastics Handbook**. New York, NY: McGraw – Hill, 2000.

[34] ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4a Ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 2004.

[35] DE SOUSA, E. E. **Análise do comportamento em fadiga do Poli (Fluoreto de vinilideno) (PVDF)**. 2011. 59 f. Projeto de Graduação (Bacharelado em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2011.

[36] COSTA, L. M. M., BRETAS, R. E. S., GREGÓRIO FILHO, R. **Caracterização de filmes de PVDF – β obtidos por diferentes técnicas.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 19, n ° 3, p. 183 – 189, 2009.

[37] SENCADAS, V., GREGÓRIO FILHO, R., LANCEROS – MENEZ, S. **Processing and characterization of a novel poly (vinilidene fluoride) films in the β phase.** Journal of Non – Crystalline Solides, V. 352, p. 2.226 – 2.229, 2006.

[38] SOUZA, F. A. **Avaliação de propagação de entalhe em PVDF.** 2009. 56 f. Projeto de Graduação (Bacharelado em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2009.

[39] ESTERLY, D. **Manufacturing of Poly (vinilidene fluoride) and evaluation of its mechanical properties.** M. Sc. Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia, USA. 2002.

[40] GONZALEZ SANCHEZ, J. A., FURLAN, R., Lopez R., FACHINI, E., DA SILVA, A. N. R. **Piezoelectric effect in nanofibers deposited with magnetic field assisted electrospinning using solutions with PVDF and Fe₃O₄ nanoparticles.** 29 th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro). DOI: 10.1109/SBMicro.2014.6940128. pp. 1 – 3. 2014.

[41] GOMES, D. S., DA SILVA, A. N. R. **Electrospun Nanofibers with Copper Phthalocyanine for detecting Ammonia.** IEEE 9th Ibero-American Congress on Sensors (IBERSENSOR), Bogotá DC, Colombia, October 15 -18, 2014, DOI: 10.1109/IBERSENSOR.2014.6995511 – IBERSENSOR 2014. pp. 1 – 3.

[42] CENTURION, L. M. P. C. **Imobilização de ftalocianinas em filmes nanoestruturados e aplicações em sensores.** 2010. 93 f. Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação em Física – Área de concentração: Física Aplicada), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2010.

[43] FURLAN, R., GONZALEZ – RODRIGUEZ, G., VAZQUEZ – DAVILA, P. M., DA SILVA, A. N. R. **Exploring electrospinning to assemble polymeric structures for adsorption applications**. 28th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro). DOI: 10.1109/SBMicro.2013.6676139. pp. 1 – 3. 2013.

[44] GONZALEZ – SANCHEZ, J. A., FURLAN, R., LOPEZ VALLE, R., VALLE, P. DA SILVA, A. N. R. **Influence of a magnetic field in the electrospinning of nanofibers using solutions with PVDF, DMF, acetone and Fe₃O₄ nanoparticles**. 28th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro). DOI: 10.1109/SBMicro.2013.6676143. pp. 1 – 3. 2013.

[45] MARTINS, A. F., NAPOLITANO, B. A., VISCONTE, L. L. Y., NUNES, R. C. R. **Propriedades mecânicas e dinâmico – mecânicas de composições de policloropreno com negro de fumo**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 12, nº 3, p. 147 – 152, 2002.

[46] SARON, C., FELISBERTI, M. I. **Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros**. Química Nova [online], vol. 29, nº 1, 2006.

[47] NISHIDA, L. S. **Caracterização da incorporação de partículas em fibras poliméricas**. 2012. 36 f. Projeto de Graduação (Tecnólogo em Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos) – Faculdade de Tecnologia de São Paulo, São Paulo, 2012.

[48] KUMAR, S. M. S., HERRERO, J. S., IRUSTA, S., SCOTT, K. **The effect of pretreatment of Vulcan XC – 72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano – particle in acid electrolyte**. Journal of Electroanalytical Chemistry, 647. (2010), 211 – 221.

[49] GOMES, D. S., DA SILVA, A. N. R. **Nanocompósito de poliacrilonitrila (PAN) com negro de fumo (Vulcan XC-72R): fabricação de nanofibras e propriedades**. IX Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology, April

24 – 25, 2014, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SEMINATEC 2014.

[50] GOMES, D. S., DA SILVA, A. N. R. **The incorporation of carbon black particle into electrospun nanofiber.** IEEE 29th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), Aracajú, Sergipe – Brasil, September 1 – 5, 2014, DOI: 10.1109/SBMicro.2014.6940091 – SBMicro 2014. pp. 1 – 3.

[51] KARIMOV, K. S., QAZI, I., SHAFIQUE, U., MAHROOF – TAHIR, M., KHAN, T. A., HAIDER, S. N. **Copper phthalocyanine based organic photo field effect transistor as a sensor for optical instrumentation.** IEEE International Conference on Signal Processing and Communications. ICSPC. DOI: 10.1109/ICSPC.2007.4728452. pp. 848 – 851. 2007.

[52] CENTURION, L. M. P. C. **Imobilização de ftalocianinas em filmes nanoestruturados e aplicações em sensores.** 2010. 93 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física – Área de concentração: Física Aplicada), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2010.

[53] HELENO, C. M. N. **Preparação e caracterização de sensores de amônia baseados em filmes ultrafinos de polianilina e polianilina – ftalocianinas.** 2007. 78 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica – Área de concentração: Microeletrônica), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

[54] BELGHACHI, A., COLLINS, R. A. **The effects of humidity on phthalocyanine NO₂ and NH₃ sensors.** J. Phys. D: Appl.Phys. v23, p223 – 227, 1990.

[55] GOMES, D. S., DA SILVA, A. N. R. **Electrospun Nanofibers with Copper Phthalocyanine for detecting Ammonia.** IEEE 9th Ibero-American Congress On Sensors (IBERSENSOR), Bogotá DC, Colombia, October 15 -18, 2014, DOI: 10.1109/IBERSENSOR.2014.6995511 – IBERSENSOR 2014. pp. 1 – 3.

[56] ANGAMMANA, C. J., JAYARAM, S. H. **Investigation of the Optimum Electric Field for a Stable Electrospinning Process**. IEEE transactions on industry applications, volume 48, number. 2, march/april 2012.

[57]. COSTA R. G. F., OLIVEIRA J. E., PAULA G. F., PICCIANI P. H. S., MEDEIROS E. S., RIBEIRO C., MATTOSO L. H. C. **Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica**. Polímeros, vol. 22, n. 2, p. 170-177, 2012.

[58] BARA A., CHITANU E., BANCUI C., MARINESCU V., TSAKIRIS V. **Polyacrylonitrile-based Electrospun Fibers**. The 9th international symposium on advanced topics in electrical engineering, Bucharest, Romania, May 7-9, 2015.

[59] ISHII, Y., SAKAI, H., MURATA, H. **A new Electrospinning method to control the number and a diameter of uniaxially aligned polymer fibers**. Materials Letters. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.03.038. March 6. 2008.

[60] SATO, J. A. P. **Fabricação e caracterização de sistemas poliméricos nanoestruturados obtidos por meio do uso da técnica de eletrofiação**. 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Materiais Avançados – Área de concentração: Ciência dos Materiais), Universidade Federal do ABC, Santo André – São Paulo, 2011.

[61] ALCOBIA, D. S. **Produção de nanofibras alinhadas de polímeros biodegradáveis para crescimento e regeneração de células neurais**. 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química – Área de concentração: Química Orgânica), Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2013.

[62] RENEKER, D. H., CHUN, I. **Nanometer diameter fibers of polymer, produced by electrospinning**. Nanotechnology, Vol 7, pp. 216 – 223. 1996.

[63] SHIN, Y.M., HOHMAN, M. M., BRENNER, M. P., RUTLEDGE, G. C. **Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities**. Polymer, Vol. 42, pp. 9.955 – 9.967. 2001.

[64] CHEN, J., SHAO, Z., RU, C., YANG, Z. **Mathematical analysis for controllable near-field electrospinning**. International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO), 26 – 30 August, Suzhou, China. 2013.

[65] BERGER, M. **Electrospinning self-healing polymer coating systems**. Nano Werk. (2010). Disponível em < <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=15547.php>>. Acesso em 25 de julho de 2015.

[66] TAN, S. H., INAI, R. KOTAKI, M. Ramakrishna, S. **Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process**. Polymer, Vol 6, pp. 6.128 – 6.134. 2005.

[67] ZHU, Y. CAO, Y. PAN, J. LIU, Y. **Macro-alignment of electrospun fibers for vascular tissue engineering**. J. Biomed Mater Res. Part B, Vol 92, pp. 508- 516. 2010.

[68] SALIM, A., SON, C., ZIAIE, B. **Selective nanofiber deposition via Electrodynamic focusing**. Nanotechnology. 19 (2008) DOI: 10.1088/0957-4484/19/37/375303. 2008.

[69] ZHANG, Z., LIU, Y., LONG, Y., NIE, L., YAO, S. **Effect of the size of molecular imprinted polymers sensing materials on piezoelectric quartz Crystal sensor performance**. Analytical Sciences. Vol. 20, February 2004.

[70] FURLAN R., ROSADO J. A. M., RODRIGUEZ G. G., FACHINI E. R., DA SILVA A. N. R., DA SILVA M. L. P. **Formation and characterization of oriented micro- and nanofibers containing poly (ethylene oxide) and pectin**. Journal of The Electrochemical Society, **159** (3) K66-K71 (2012).

[71] BIAN S., JAYARAM S., CHERNEY E. A. **Electrospinning as a new method of preparing nanofilled silicone rubber composites**. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 19, No. 3; June 2012.

[72] LI W., ZHANG H., WANG C., ZHANG Y., XU L., ZHU K., XIE S. **Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor**. Appl. Phys. Lett., Vol. 70, No. 20, 19 May 1997.

[73] FIORAVANTE JUNIOR N. P. **Caracterização e otimização dos processos de fotolitografia aplicados na fabricação de dispositivos micrométricos mos e microssistemas**. 2006. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica e Computação) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Universidade de Campinas, Campinas. 2006.

[74] BETANZO C. R. **Corrosão por plasma para tecnologias CMOS e Microssistemas**. 2003. 135 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica e Computação) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Universidade de Campinas, Campinas. 2003.

[75] CAIN J. P., ZHANG H., SPANOS C. J. **Optimum sampling for characterization of systematic variation in photolithography**. In Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XVI, Daniel J. Herr, Editor, Proceedings of SPIE vol. 4689, 2002.

[76] CASTRO J. R. M., BRANCO D. L., BALBO, V. R., OLIVEIRA, M. F., ANDRADE J. F. **Determinação de amônia no ar utilizando um sensor piezelétrico de quartzo**. Eclética Química, São Paulo, 36 ,2011.

[77] LOWINSOHN, D., BERTOTTI, M. **Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no**

monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. Química Nova, Volume. 29, Número 6, 1318-1325, 2006.

[78] LIMA, K. M. G., RAIMUNDO Jr, I. M., SILVA, A. M. S., PIMENTEL, M. F. **Sensores ópticos com detecção no infravermelho próximo e médio.** Química Nova, Volume 32, Número 6, 1635-1643, 2009.

[79] MASCAGNI, D. B. T. **Biossensores de glicose baseados na imobilização da glicose oxidase em filmes finos de óxido de grafeno reduzido.** Tese de doutorado. Disponível em <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/151168>>. Acesso em 17 de fevereiro de 2017.

[80] VELEIRINHO, M. B. R. **Desenvolvimento de membranas nanofibrosas por electrospinning: potencial aplicação na clarificação de sumos.** Dissertação de mestrado.

[81] ZHANG, T., MUBEEN, S., YOO, B., MYUNG, N. V., DESHUSSES, M. A. **A gas nanosensor unaffected by humidity.** Nanotechnology, Volume 20, Number 25. 2 June 2009.

[82] CHRISTIE, S., SCORSONE, E., PERSAUD, K., KVASNIK, F. **Remote detection of gaseous ammonia using the near infrared transmission properties of polyaniline.** Sensors and Actuators B: Chemical. Volume, Issues 1 – 3, pages 163 – 169. 20 April 2003.

[83] DALMASCHIO, C. J., SOUZA, E. M. **Desenvolvimento de sensores químicos para gases, transdução eletrônica de sinal e transmissão de dados utilizando protocolo zigbee.** XIV International Conference on Engineering and Technology Education. February 28 – Salvador, BRAZIL. March 02, 2016.

[84] DING, B., KIM, J., MIYAZAKI, Y., SHIRATORI, S. **Electrospun nanofibrous membranes coated quartz crystal microbalance as gas sensor for**

NH₃ detection. Sensors and Actuators B: Chemical. Volume 101, Issue 3, pages 373 – 380. 15 July 2004.

[85] DING, B., YAMAZAKI, M., SHIRATORI, S. **Electrospun fibrous polyacrylic acid membrane – based gas sensors.** Sensors and Actuators B: Chemical. Volume 106, Issue 1, pages 477 – 483. 29 April 2005.

[86] LIU, H., KAMEOKA, J., CZAPLEWSKI, D. A., CRAIGHEAD, H. G. **Polymeric nanowire chemical sensor.** Nano Lett., pp. 671 – 675. DOI:10.1021/nl049826f, 2004.

[87] GOUMA, P. I. **Nanostructured polymorphic oxides for advanced chemosensors.** Rev. Adv. Mater. Sci. 5 (2003). Pp 147 – 154.

[88] LEI, H., CHEN, X., YAO, Y., LI, X. **Novel quartz Crystal capacitive sensor for micro displacement detection.** IEEE Sensors Journal, Vol. 12, n° 6, June 2012.

[89] SANTOS, L. C., BERALDO, F. P., HERNANDEZ, L. F., CARVALHO, R. A. M., DA SILVA, M. L. P. **Desenvolvimento de testes semi-automatizados de miniestruturas.** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, Vol. 25, n° 2, pp. 75 – 81, 2006.

[90] GU, Y., LI, Q. **Designing of a new polymer quartz pieoelectric Crystal air sensitive sensor system for rapidly detecting chinese spirits.** International Conference on Information Science, Electronics and Electrical Engineering (ISEEE). Vol 3, DOI: 10.1109/InfoSEEE.2014.6946245. pp. 1.864 – 1.867. 2014.

[91] GOMES, D. S., DA SILVA, A. N. R. **Electrospun Nanofibers with Copper Phthalocyanine for detecting Ammonia.** IEEE 9th Ibero-American Congress On Sensors (IBERSENSOR), Bogotá DC, Colombia, October 15 -18, 2014, DOI: 10.1109/IBERSENSOR.2014.6995511 – IBERSENSOR 2014. pp. 1 – 3.

[92] GOMES, D. S. **Obtenção de nanofibras poliméricas pelo processo de deposição eletrostática**. 2005. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.

[93] GOMES, D. S., SILVA, A. N. R., MORIMOTO, N. I., MENDES, L. T. F., FURLAN, R., RAMOS, I. **Characterization of an electrospinning process using different PAN/DMF concentrations**. *Polímeros* vol.17 no.3 São Carlos July/Sept. 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282007000300009>.

[94] JÚNIOR, J. Á., ÁVILAI, A. F., TRIPLET, M. H. **Caracterização morfológica de nanomembranas de poliamida-66 dopadas com grafeno obtidas por electrospinning**. *Polímeros* vol.23 no.1 São Carlos 2013 Epub Dec 18, 2012.

[95] RAMAKRISHNA, S., FUJIHARA, K., TEO, W. E., LIM, T. C., MA, Z. **An Introduction to electrospinning and Nanofibers**. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2005.

[96] DE SOUSA, E. E. **Análise do comportamento em fadiga do Poli (Fluoreto de vinilideno) (PVDF)**. 2011. 59 f. Projeto de Graduação (Bacharelado em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2011.

[97] HELENO, C. M. N. **Preparação e caracterização de sensores de amônia baseados em filmes ultrafinos de polianilina e polianilina – ftalocianinas**. 2007. 78 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica – Área de concentração: Microeletrônica), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.