MAURÍCIO PEREIRA REGAÇO

Sensor de amônia baseado em filmes finos de polianilina para criadouros de frango de corte

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia.

São Paulo
2006

MAURÍCIO PEREIRA REGAÇO

Sensor de amônia baseado em filmes finos de polianilina para criadouros de frango de corte

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Elétrica

Orientador:
Prof. Dr. Ely Antônio Tadeu Dirani

São Paulo
2006

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

São Paulo, 9 de junho de 2006.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Regaço, Maurício Pereira

**Sensor de amônia baseado em filmes finos de polianilina
para criadouros de frango de corte / M.P. Regaço. -- ed.rev. --
São Paulo, 2006.**

79 p.

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas
Eletrônicos.**

**1.Polímeros (Química orgânica) 2.Amônia 3.Avicultura
4.Filmes finos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.**

À Elisabeth Adriana Dudziac e Ana Angélica Araújo de Moura
meus guias intelectuais neste trabalho,
dedico este projeto.

MENÇÕES DE HONRA

Contribuíram na dissertação ao longo destes quatro anos e meio:

Luis, Renata, Décio, Carlos, Daniela, Maria, Sérgio, Rita, Ricardo, Fernanda, Sílvio, Rubens, Paulo e Daysi, do Instituto de Química da USP;

Tereza, do Instituto de Química da Unicamp;

Geraldo, Leonardo, Henrique, Beth (Biblioteca), Carlos, Teresa, Rita, Cristina, Maria Inês, Gerson, João, José, Victor, Malu, Giuliano, Jair, Ênia Mara, Ricardo, Latiffe, Gustavo, Mauro, Saraiva, Oka, Mansano, Ana (Biblioteca) e Seabra da Poli - Elétrica da USP;

Ivette e Hélio da Poli – Materiais da USP;

Ricardo, José Henrique, Renato, Kleber, Armando, Marcos, Sérgio do IEE da USP;

Manuel, Helena, Lúcia, Cláudio, Marlene, Gilberto, Roberto (Beto), Eduardo, João (do Carmo), Rafael e Lucas do IPEN – USP;

Marcelo, Vitor, André, Carla, Luiz, Camila, Sandro, Fernando, Ricardo e Renato do IPT – USP;

Lúcia, Sônia, Delia, Fabiana, Pasquale e Regina da FFLCH – USP.

Fora da USP: Souza, Paulo, Roberta, Laura, Daniel, Emerson, José Roberto, Paula, Pablo, Erick, Heloísa, Arthur, André, Carlos, Evandro, Luciana, Sílvia, Vieira, Cristina, Eduardo, Augusto, Camila, Adalberto, Armando e Beatriz.

Por fim, ao CAPES pelo apoio financeiro.

“Quando a inteligência fala, o diabo ajuda-a.”

Dostoievski – Crime e Castigo

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo e o desenvolvimento de dispositivos sensores de gás de amônia, utilizando filmes finos de Polianilina como camada ativa, depositados por polimerização *in-situ*. Em comparação com outros materiais, a polianilina apresenta uma alta sensibilidade à amônia e um baixo tempo de resposta, características fundamentais para sensores. Alie-se a isto a sua estabilidade, facilidade de processamento e baixo custo. Estas características tornam a polianilina um material bastante promissor para aplicações em dispositivos sensores de gases. A estrutura dos dispositivos é composta, basicamente, de um substrato de vidro com eletrodos interdigitados em ouro recobertos com uma camada de filme polimérico. Neste trabalho foi analisada a variação da espessura dos filmes em função do tempo de deposição por polimerização *in-situ*, para verificar a reprodutibilidade deste método de deposição. A partir do dispositivo pronto foi estudada sua resposta elétrica, variação da resistência elétrica, em função da concentração de amônia, principal característica do sensor. A caracterização elétrica dos dispositivos, em corrente contínua, teve como parâmetros de estudo a sensibilidade, degradação, tempos de resposta e reversibilidade, estabilidade e suscetibilidade à temperatura e umidade. Verificou-se sensibilidade menor da Polianilina pura em relação à obtida por outros processos de fabricação relatados na literatura, embora o comportamento linear apresentado no conjunto de ensaios até a taxa de 100 ppm de amônia, os parâmetros avaliados e as condições de operação estipuladas para este trabalho tornem competitivo seu uso em sensores de amônia para uso em criadouros de frango. Ao final são mencionados dispositivos eletrônicos nos quais o polímero pode ser utilizado.

ABSTRACT

This work is devoted to study and develop sensor devices for ammonia detection, employing thin films of polyaniline as active layers, deposited by in-situ polymerization. Compared to other materials polyaniline exhibits a high sensitivity to ammonia and a short-time response which are fundamental characteristics for use in sensors. Moreover, it is a stable material, may be easily processed at low cost. These characteristics make polyaniline a promising material for applications in electronic devices such as gas sensors. The structure of the devices is basically comprised by a glass substrate with interdigitated gold electrodes coated with a layer of polymeric film. In this work it was investigated the variation of film thickness as a function of the polymerization reaction time in order to verify the reproducibility of the deposition method. With the device it was studied its electrical response as a function of the ammonia concentration. The electrical characterization of different devices in direct current regime (DC) evaluated the sensitivity, degradation, response time and reversibility, stability, and influence of temperature and humidity. It was verified a lower sensitivity for the pristine polyaniline films investigated in this work in comparison to polyaniline films obtained by different methods reported in the literature. Nonetheless, it was verified a linear relationship between the electrical response of the films and ammonia concentration, in a range between 0-100 ppm. From the analysis of different experimental parameters and the conditions established in this work allowed us to conclude that these films may have potential use in ammonia sensors for use in chicken farms. At the end of this dissertation we mention different electronic devices where these polyaniline films can be employed.

SUMÁRIO

RESUMO/ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	JUSTIFICATIVAS.....	1
1.2.	OBJETIVOS.....	3
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1.	POLÍMEROS – HISTÓRICO E PROCESSO DE CONDUÇÃO	4
2.2.	A POLIANILINA.....	9
2.3.	SÍNTESE DA POLIANILINA.....	14
2.4.	POLIANILINA NO USO EM SENSORES DE AMÔNIA	17
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1.	FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS	21
3.1.1.	PREPARAÇÃO DO POLÍMERO	21
3.1.2.	FABRICAÇÃO DOS ELETRODOS.....	23
3.1.3.	DEPOSIÇÃO DA POLIANILINA POR POLIMERIZAÇÃO <i>IN-SITU</i>	25
3.2.	SISTEMA DE ENSAIOS.....	28
3.3.	MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO	32
3.3.1.	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA EM CORRENTE CONTÍNUA	32
3.3.2.	MEDIÇÃO DE ESPESSURA POR PERFILOMETRIA.....	33
3.3.3.	MICROSCOPIA ÓTICA DE SUPERFÍCIE	34
4.	RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO	35
4.1.	AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO <i>IN SITU</i>	36
4.2.	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	40
4.2.1.	ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELÉTRICO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA.....	41
4.2.1.1.	AVALIAÇÃO DA PRECISÃO NAS MEDIÇÕES	43
4.2.1.2.	AVALIAÇÃO DA SENSITIVIDADE.....	45
4.2.1.3.	AVALIAÇÃO DA REVERSIBILIDADE E DEGRADAÇÃO.....	50
4.2.1.4.	AVALIAÇÃO DO TEMPO DE RESPOSTA E DO TEMPO DE REVERSIBILIDADE	52
4.2.1.5.	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE	56
4.2.2.	AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA TEMPERATURA	58

4.2.3. AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA UMIDADE	61
5. CONCLUSÃO.....	65
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	67

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - DIAGRAMA DE BANDAS DE ENERGIA ³⁰	7
FIGURA 2 - FAIXAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE DIVERSOS MATERIAIS À TEMPERATURA AMBIENTE EM COMPARAÇÃO COM A POLIANILINA. ^{33, 47}	8
FIGURA 3 - ESTRUTURA QUÍMICA DA ANILINA. ³²	9
FIGURA 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DA POLIANILINA NA FORMA BÁSICA (NÃO DOPADA). ^{29, 37, 80}	10
FIGURA 5 - ESTADOS DE OXIDAÇÃO DA POLIANILINA. ^{33, 47}	11
FIGURA 6 - FORMAS DE DOPAGEM E PROPRIEDADES DA POLIANILINA. ^{49, 62, 74, 79, 82}	13
FIGURA 7 –APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA A DESTILAÇÃO DA ANILINA.	21
FIGURA 8 –DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DOS ELETRODOS INTERDIGITADOS DE OURO E NÍQUEL DEPOSITADOS SOBRE UM SUBSTRATO DE VIDRO. A DISTÂNCIA ENTRE OS DEDOS CORRESPONDE AO MESMO VALOR DE D, OU SEJA, 0,1 MM.....	23
FIGURA 9 - A) SUPORTE CONTENDO OS SUBSTRATOS DE VIDRO QUE SERÃO IMERSOS NA SOLUÇÃO DE ANILINA. B) RECIPIENTE CONTENDO A SOLUÇÃO POLIMÉRICA MANTIDO A TEMPERATURA DE 0°C.....	25
FIGURA 10 – DIAGRAMA DE BLOCOS MOSTRANDO A SEQUÊNCIA DE ETAPAS NO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO <i>IN-SITU</i>	26
FIGURA 11 - DISPOSITIVO OBTIDO COM A DEPOSIÇÃO DE POLIANILINA PELO MÉTODO <i>IN-SITU</i>	27
FIGURA 12 – CÂMARA DE ENSAIOS.	28
FIGURA 13 – SERINGA UTILIZADA PARA A INJEÇÃO DE GÁS NA CÂMARA.....	29
FIGURA 14 – SISTEMA DE MEDIDAS: CÂMARA DE ENSAIOS E SERINGA.....	30
FIGURA 15 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE ENSAIO PARA O DISPOSITIVO SENSOR DE GÁS.	30
FIGURA 16 – CÂMARA DE VARIAÇÃO CLIMÁTICA.....	31
FIGURA 17 – EQUIPAMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA EM CORRENTE CONTÍNUA.....	33
FIGURA 18 – PERFILÔMETRO UTILIZADO PARA A MEDIÇÃO DAS ESPESSURAS DOS FILMES.....	34
FIGURA 19 – EQUIPAMENTO DE MICROSCOPIA ÓTICA UTILIZADA PARA VERIFICAÇÃO DA UNIFORMIDADE DOS FILMES FINOS OBTIDOS.....	34
FIGURA 20 – ESPESSURAS DOS FILMES OBTIDAS PELA POLIMERIZAÇÃO <i>IN-SITU</i> EM DOIS CONJUNTOS DE AMOSTRAS.....	37
FIGURA 21 – APROXIMAÇÃO ENTRE ESPESSURAS OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE E RETA DE CRESCIMENTO AJUSTADA MATEMATICAMENTE.....	38
FIGURA 22 – IMAGEM DE FILME DE POLIANILINA OBTIDOS PELA POLIMERIZAÇÃO <i>IN-SITU</i> , TENDO COMO REFERÊNCIA DE AMPLIAÇÃO UM FIO DE 0,5 MM DE DIÂMETRO.	39
FIGURA 23 – GRÁFICO DE REFERÊNCIA DE MEDIÇÃO DA VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DE FILMES EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO PARA A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA DE 0 A 100 PPM.....	42
FIGURA 24 – SENSITIVIDADE MÉDIA NOS PERÍODOS DE DEPOSIÇÃO DE 35 A 55 MINUTOS PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA.	46

FIGURA 25 - EFEITO DA AMÔNIA NA POLIANILINA. ^{49, 79}	49
FIGURA 26 - AVALIAÇÃO DA REVERSIBILIDADE DO FILME POLIMÉRICO PARA DIFERENTES ESPESSURAS.	50
FIGURA 27 - TEMPOS DE RESPOSTA PARA DIFERENTES ESPESSURAS DO FILME E DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA.	52
FIGURA 28 – TEMPO DE REVERSIBILIDADE PARA 100 PPM DE AMÔNIA PARA DIFERENTES ESPESSURAS DO FILME.....	54
FIGURA 29 – TEMPO DE RESPOSTA E DE REVERSIBILIDADE PARA FILMES DE 130 NM DE ESPESSURA SOB DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA (TEMPERATURA ~ 25 °C E TAXA DE UMIDADE ~ 60 %).	55
FIGURA 30 – ESTABILIDADE DOS FILMES POLIMÉRICOS DE 195 NM DE ESPESSURA EXPOSTOS A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA.	57
FIGURA 31 – SENSITIVIDADE DA POLIANILINA À TEMPERATURA SOB DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA PARA FILMES DE 162 NM DE ESPESSURA (TAXA DE UMIDADE ~ 60 %).	59
FIGURA 32 - SENSITIVIDADE DA POLIANILINA UMIDADE RELATIVA DO AR SOB DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AMÔNIA PARA FILMES DE 162 NM DE ESPESSURA (TEMPERATURA ~ 25 °C).	62
FIGURA 33 – EFEITO DA ÁGUA SOBRE A POLIANILINA. ⁸⁹	63

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CONDUTIVIDADE E COR NOS DIFERENTES ESTADOS DE OXIDAÇÃO DA POLIANILINA. ^{18, 49, 74}	13
---	----

1. INTRODUÇÃO

1.1. JUSTIFICATIVAS

A globalização da economia tem provocado aumento crescente de competitividade no setor avícola, atraindo sobre si o foco da tecnologia através da aplicação intensa da automação na linha produtiva. São investimentos direcionados em equipamentos como comedouros e bebedouros automatizados e sistemas de climatização que visam adequar as instalações de modo a aproveitar todo seu potencial e atingir sua amortização no menor tempo possível. Entretanto, um sistema de criação de animais, em geral, apresenta desempenho produtivo e reprodutivo variável em função do cuidado com diversos fatores como a nutrição, sanidade e instalações escolhidas, os quais são de vital importância no processo de adequação^{1, 2}. Nesse contexto, problemas causados com a qualidade do ar nos criadouros de frangos de corte são freqüentes em razão da presença de odores como a amônia, da concentração de pó e da presença de patógenos prejudiciais à saúde das aves e dos seres humanos^{3, 4, 5}. A amônia (NH₃) é um gás incolor causador de irritações nas vias respiratórias, sendo mortal ao homem à exposição em concentrações acima de 5.000 ppm, embora danos à saúde sejam causados a partir de taxas próximas a 100 ppm^{6, 7}.

Para os frangos, tem-se a mortalidade a taxas de 100 ppm, resultando em problemas respiratórios e aumento do risco de infecções a partir de 60 ppm e em predisposição a doenças desde 11 ppm a 20 ppm se em exposição contínua^{3, 8, 9}. Nas granjas, o gás tem origem na decomposição microbiana do ácido úrico eliminado pelas aves³, mostrando-se

como um sério problema a ser considerado⁴, em que se alerta sobre a necessidade de um controle rigoroso de sua emissão nos galpões principalmente no período final de criação quando essa liberação é maior⁵.

Além da amônia, variações excedentes de temperatura e umidade em relação aos limites suportáveis pelos animais também podem afetar a produção, tornando estes fatores relevantes para as ações preventivas de problemas causados na saúde dos frangos^{2, 10, 11}. A faixa de temperatura pode variar conforme a espécie, sendo a média compreendida entre 21 e 26 °C^{10, 12, 13}. Para a umidade relativa do ar, que acelera a fermentação dos alimentos nos comedouros¹⁴ e é um dos agentes conversores do ácido úrico em amônia¹⁵, a faixa de abrangência está entre 50 e 70 %^{13, 16}.

A utilização de sensores permite medir grandezas do sistema como a temperatura, pressão, umidade, pH, intensidade luminosa e níveis de determinados gases. Cada sistema sensor diferencia-se dos demais em função de seu funcionamento², havendo na literatura inclusive estudos específicos para a detecção da amônia em criadouros⁴.

Nesse contexto a Polianilina é um dos polímeros conjugados mais promissores para uso em sensores. Apresenta importantes propriedades como estabilidade no meio ambiente e, dependendo da sua dopagem, alta sensibilidade para a amônia. Isto o torna um material bastante interessante para o emprego em dispositivos sensores de amônia em granjas de frango de corte.

1.2. OBJETIVOS

Esta dissertação teve por meta estudar a viabilidade da utilização de polianilina, depositada por polimerização *in-situ*, como elemento ativo em dispositivo eletrônico direcionado ao sensoriamento de amônia, visando a sua aplicação futura em criadouros de frangos de corte.

Para atingir esta meta, a primeira etapa consistiu no estudo e desenvolvimento do eletrodo interdigitado depositado sobre o substrato de vidro.

A segunda etapa compreendeu o estudo da polimerização *in-situ*, técnica utilizada para a deposição do polímero, no que se refere à reprodutibilidade das espessuras e da uniformidade dos filmes.

A terceira etapa foi de estudar o efeito da temperatura e da umidade no desempenho dos dispositivos sensores. Este estudo foi realizado para diferentes concentrações do gás amônia. Este estudo permitiu também a verificação da seletividade, sensibilidade, bem como os tempos de resposta e de reversibilidade do sensor.

A estabilidade foi objeto de estudo através do confinamento de amostras de dispositivos sensores em ambientes a determinadas taxas de gás para extenso período em dias.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMEROS – HISTÓRICO E PROCESSO DE CONDUÇÃO

A idéia de associar propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros ocorreu por volta de 1950 através da incorporação de cargas condutoras, mas as tentativas para se alcançar a condutividade daqueles materiais foram frustradas por muito tempo¹⁷. Somente no início da década de 70 uma classe de polímeros foi preparada com significativa capacidade de conduzir eletricidade¹⁸.

A efetiva descoberta dos polímeros conjugados deu-se acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa, do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976¹⁸. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno (um pó preto), um de seus estudantes produziu um lustroso filme prateado semelhante a uma folha de alumínio. Revendo a metodologia, verificou-se a utilização de uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária. Em 1977, Shirakawa, trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificou que após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme prateado flexível tornou-se uma folha metálica dourada, cuja condutividade elétrica era sensivelmente aumentada¹⁸.

Essa descoberta criou um novo campo de pesquisas e desafios entre físicos e químicos, com um incontável número de oportunidades para novas aplicações¹⁷ e uma maior variedade de materiais condutores¹⁹. Dessa forma, os polímeros conjugados vêm sendo extremamente pesquisados desde a última década, atraindo sobre si a mesma atenção recebida pelo silício no uso em microsensores no passado^{20,21}.

As propriedades de condução elétrica destes polímeros advêm do caráter conjugado das cadeias poliméricas, ou seja, da alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono ao longo da cadeia principal^{17, 25, 22}. Esta conjugação permite que seja criado um fluxo de elétrons em condições bem específicas. Os elétrons da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon. Quando um elétron é removido da cadeia forma-se um radical cátion. Isto pode ser interpretado como uma redistribuição de elétrons π que polariza a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos. A oxidação/redução da cadeia polimérica é efetuada por agentes de transferência de carga, aceitadores e doadores de elétrons, convertendo o polímero de isolante para condutor ou semicondutor. Estes agentes são chamados de “dopantes”, em analogia ao processo de dopagem dos semicondutores inorgânicos, entretanto são adicionados em quantidades muito superiores¹⁸. O conceito de dopagem é um tema único que distingue os polímeros condutores dos convencionais e, ao contrário do que ocorre nos semicondutores inorgânicos, nestes polímeros as reações de dopagem são passíveis de reversão^{17, 23}.

A priori, devido às ligações covalentes entre os átomos e a inexistência de meios para a movimentação dos elétrons, leva-se a crer que os polímeros sejam definitivamente materiais isolantes; todavia, é o contato com alguns agentes químicos de características oxidantes ou redutoras que resultam na alteração de sua condutividade elétrica^{24, 25}.

Estes processos podem ocorrer sem que haja a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula^{26,50}, valendo como critério importante na seleção de polímeros conjugados a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido²⁶.

O processo, também chamado de processo redox, resulta na entrada e saída de íons na matriz^{17,27}.

Os polímeros conjugados possuem propriedades semelhantes às dos metais, mantendo, no entanto, as propriedades comumente associadas às dos polímeros. Por esta razão recebem também a denominação de metais sintéticos. Este conceito é diferente do presente na classe dos chamados polímeros extrinsecamente condutores, nos quais a mudança da condutividade está relacionada à associação de um material condutivo como metal ou carbono²⁸ na cadeia do polímero.

A característica de poder combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros com comportamento elétrico, ótico e magnético equivalente ao dos metais e semicondutores inorgânicos fez com que os polímeros intrinsecamente condutores se enquadrassem na categoria de metais sintéticos^{23, 26, 29}.

A condutividade elétrica dos polímeros condutores intrínsecos foi primeiramente explicada com base no modelo de bandas, semelhante aos semicondutores inorgânicos²³. Num polímero, como em um cristal, a interação da célula unitária com todos os seus vizinhos leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia, a banda de condução. Estes estão separados por uma faixa de energia proibida, chamada banda proibida, cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material^{23,30}.

De acordo com a condutividade apresentada pelo material, pode-se classificá-lo como isolante, metal ou semicondutor que, por definição, possui uma condutividade entre os dois

primeiros^{24, 30, 31}. A Figura 1³² ilustra esta classificação em função do diagrama de bandas de energia.

Figura 1 - Diagrama de bandas de energia³².

Todavia, este modelo pode não ser o melhor para explicar o fenômeno de condução no polímero, visto que as moléculas nos materiais orgânicos estão ligadas umas às outras por forças fracas, como as interações de van der Waals, resultando em bandas de valência e condução estreitas, tornando esta teoria pouco provável. A mais aceita é a que o transporte de cargas nos materiais orgânicos condutores é atribuído aos cátions ou ânions inseridos através da dopagem^{33, 34}.

Além da condutividade, mudanças de coloração podem ocorrer com a dopagem, tendo como qualidade principal dos polímeros condutores intrínsecos a possibilidade de passar de forma reversível do estado reduzido-isolante para o estado oxidado-condutor em um processo possível de repetição por até 100 mil ciclos²³.

Nesse contexto, tem-se que a maioria dos polímeros e materiais isolantes convencionais tem condutividade inferior a $10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$, os semicondutores inorgânicos entre 1 e 10^{-6} e os metais acima de 10^2 S.cm^{-1} . A Figura 2^{35, 49} apresenta a comparação entre a faixa de

condutividade da Polianilina com as pertencentes aos materiais convencionais, mostrando também que sua atuação segue desde a região dos isolantes até a dos condutores, sendo centrada na região dos materiais semicondutores³⁵.

Figura 2 - Faixas de condutividade elétrica de diversos materiais à temperatura ambiente em comparação com a Polianilina^{35, 49}.

Por fim, os polímeros condutores intrínsecos possuem uma vasta área de aplicação além dos sensores, como em baterias recarregáveis^{29,34}, coberturas antiestáticas¹⁸, eletrocatalisadores, proteção contra radiação eletromagnética^{18, 19}, anticorrosivos, células solares, dispositivos eletrônicos^{18, 29, 36}, cabos coaxiais, telas de televisores e monitores de computador³⁴ e diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs)¹⁹. Sendo a estrutura do polímero o limitador da mobilidade das cargas no estado metálico e, conseqüentemente, da condutividade elétrica, pesquisas vêm tendo como foco a ordem estrutural dos polímeros conjugados visando melhorar esta propriedade¹⁷.

2.2. A POLIANILINA

A Polianilina é derivada da anilina, e o produto de sua oxidação foi primeiramente preparado em 1862, porém suas propriedades como polímero condutor intrínseco foram reconhecidas somente a partir da década de 1980^{18,19,36}. A estrutura química da anilina é ilustrada na Figura 3³⁴.

Figura 3 - Estrutura química da anilina ³⁴.

A Polianilina tem recebido grande atenção nos últimos anos pela sua estabilidade química em condições ambientais, facilidade de polimerização, dopagem e processabilidade, além do baixo custo, viabilizando várias aplicações tecnológicas inclusive já desenvolvidas industrialmente^{19,36,37}. Sua estabilidade tem origem nas características do monômero utilizado, que também apresenta alto rendimento e, sobretudo, processo direto de polimerização, refletindo na redução das etapas de processamento^{17, 38}.

A Polianilina pode ser descrita como uma cadeia composta de unidades constituídas de um grupo -NH- que contém em ambos os lados um agrupamento fenil, cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada pela fórmula geral ilustrada na Figura 4^{29, 39, 84}.

Figura 4 - Estrutura química da Polianilina na forma básica (não dopada)^{29, 39, 84}.

Esta estrutura geral é composta por y unidades repetitivas de espécies reduzidas (as chamadas aminas, ou seja, os grupos $-NH-$) e $(1-y)$ unidades repetitivas de espécies oxidadas (as chamadas iminas, ou seja, os grupos $-N=$), com $0 \leq y \leq 1$. Esse estado de oxidação pode variar de acordo com (y) que pode assumir valores entre 0 a 1^{40, 41, 42}.

A situação $(y) = 1$ indica que o polímero encontra-se completamente reduzido, possuindo apenas nitrogênios amina, sendo conhecido como leucoesmeraldina. A forma totalmente oxidada, com $(y) = 0$ e possuindo apenas nitrogênios imina ($-N=$), é referida como pernigranilina^{43, 44, 45}.

O estado de oxidação mais importante ocorre quando o polímero encontra-se parcialmente oxidado, em que o número de unidades reduzidas e oxidadas é igual, ou seja, $(y) = 0,5$. Isto significa que a Polianilina apresenta os átomos de nitrogênio distribuídos em 50 % de unidades imina e 50 % de unidades amina, e o polímero recebe a denominação de esmeraldina^{46, 47, 48}, sendo esta a mais estável dentre os diferentes estados^{18, 46}.

A Figura 5^{35, 49} ilustra estes estados de oxidação.

Figura 5 - Estados de oxidação da Polianilina^{35, 49}.

Como em muitos outros polímeros conjugados, a condutividade elétrica da Polianilina é função do estado de oxidação, isto é, do número de elétrons adicionados na estrutura polimérica ou dela removidos. A diferença deste polímero em relação aos demais está relacionada ao seu processo de dopagem. Assim, a condutividade depende de duas variáveis: o estado de oxidação e o grau de protonação dos átomos de nitrogênio na estrutura. Isto implica na inserção de cargas sem que resulte em alterações no número de elétrons associados à cadeia polimérica^{38, 50}.

Desta forma, o estado de oxidação intermediário (esmeraldina) pode ser obtido sob a forma neutra (base de esmeraldina) pela oxidação da base de leucoesmeraldina^{48, 52} ou através de protonação por meio da dopagem com ácidos (obtendo-se o sal de esmeraldina)^{35, 49}.

A reação de protonação ocorre principalmente nos nitrogênios imina da Polianilina ($-N=$)^{18, 38} de forma parcial ou total, para se obter o polímero na forma de sal (forma dopada). O grau de protonação da base depende do grau de oxidação que o polímero foi sintetizado^{46, 50} e do pH da solução dopante^{50, 51}.

A dopagem por protonação proporciona significativa melhora na propriedade elétrica da Polianilina⁴⁷, sendo esta reação obtida através da dopagem com um ácido do tipo HA, tal como HCl, HBr, entre outros, que se dissocia na solução entre prótons H^+ e contra-íons A^{-} , agindo da seguinte forma:

Onde PANI são as unidades repetidas não dopadas e $PANI H^+$ as unidades repetidas dopadas por protonação. Como resultado desta reação, moléculas neutras de Polianilina recebem prótons, formando ligações do tipo N^+-H . Assim, são formados pólarons localizados nos átomos de nitrogênio, permitindo seu deslocamento de um centro a outro, gerando uma condução do tipo p^{66, 83, 86}.

A Tabela 1 ^{18, 52, 78} apresenta a condutividade da Polianilina, mostrando que seu valor mais alto é obtido na forma de sal de esmeraldina, podendo-se verificar também a mudança de cor de acordo com o estado de oxidação do polímero.

Tabela 1 - Condutividade e cor nos diferentes estados de oxidação da Polianilina ^{18, 52, 78}.

(y)	estados de oxidação	cor	condutividade (S.cm ⁻¹)
1 (forma reduzida)	base de leucoesmeraldina	transparente	< 10 ⁻⁵
0,5	base de esmeraldina	azul	< 10 ⁻⁵
0 (forma oxidada)	base de pernigranilina	púrpura	< 10 ⁻⁵
	Sal de esmeraldina	verde	~15

A Figura 6 ^{52, 66, 78, 83, 86} resume o exposto:

Figura 6 – Esquema de reações envolvendo a oxidação-redução e a dopagem da Polianilina. ^{52, 66, 78, 83, 86}

2.3. SÍNTESE DA POLIANILINA

A Polianilina pode ser sintetizada por uma grande variedade de métodos que induzem ao mecanismo de polimerização da anilina através de sua oxidação, sendo o mais comum o método químico^{29, 36, 52, 53} por apresentar o melhor rendimento¹⁷. O mecanismo de síntese deste método é a polimerização via radical livre, em que as moléculas dos monômeros se unem entre si para formar os polímeros. O processo é ativado pela formação de radicais livres durante as reações de oxidação⁵². Do ponto de vista comercial, este processo apresenta a vantagem de permitir o ajuste da produção para volumes maiores, além de sua simplicidade de síntese se refletir na possibilidade de adaptação para escala piloto ou industrial⁵³.

A síntese química da Polianilina precisa, basicamente, de três reagentes: a anilina, um meio ácido (aquoso ou orgânico) e um oxidante^{36, 52}. Uma variedade de meios ácidos inorgânicos pode ser utilizada como HCl, H₂SO₄^{52, 50}, HClO₄ e HPF₆Cl⁵⁰.

A variedade estende-se também aos agentes oxidantes, cuja função é iniciar a reação^{36, 50}. Constam neste grupo H₂O₂, K₂Cr₂O₇^{18, 52}, KClO₃^{52, 50} e MnO₂⁵⁰, sendo o mais utilizado por apresentar bons resultados em relação ao rendimento e à condutividade o peroxidissulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈).

A parte experimental para a obtenção do sal de esmeraldina consiste na dopagem por protonação da base de esmeraldina, azulado, em solução aquosa de 1,0 M de HCl com pH ~ 0, levando à formação do sal hidrocloreto de esmeraldina, esverdeado. Estudos

relacionados com a quantificação do HCl em meio aquoso para a deposição da Polianilina concluíram ser esta concentração a mais apropriada para o ácido a fim de se obter a mínima taxa de degradação no filme obtido⁵⁴.

O precipitado removido por filtração é lavado continuamente com uma solução de 1M de HCl^{19, 52}. O material sintetizado desta maneira é predominantemente amorfo, intratável e insolúvel na maioria dos solventes³⁶.

A condutividade do material dopado por protonação não se altera durante longos períodos de exposição ao ar⁵⁰. Sua desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante utilizando-se, no entanto, solução aquosa básica de NH_4OH a 0,1M. Esta reação somente ocorre em razão de a dopagem da base de esmeraldina ter sido feita por um ácido protônico não oxidante⁵⁰.

No caso da Polianilina, a condutividade pode ser afetada diretamente pela quantidade de agente oxidante, havendo maior degradação do polímero conforme o aumento de sua quantidade^{19,50} e, embora possa ter-se uma condutividade máxima do ponto de vista macroscópico, pode ocorrer que o mesmo não ocorra microscopicamente.

Este fenômeno ocorre pela possibilidade da protonação na Polianilina não ser totalmente homogênea, ou seja, por existir domínios completamente protonados, também chamados de ilhas condutoras (regiões protonadas).

Estas ilhas estão dispersas em regiões não protonadas (isolantes) e refletem, desta forma, na diferença de condutividade ao longo da estrutura do material analisado. Essas ilhas são,

na verdade, cadeias poliméricas condutoras e o seu aumento é resultado do aumento do nível de protonação⁵⁰.

A estrutura e morfologia da Polianilina dependem não somente do método da síntese que determina a pureza e linearidade da cadeia principal do polímero, mas também da dopagem (constando a natureza do dopante e o nível de dopagem) e das condições de processamento⁵⁰.

Dentre as muitas técnicas de processamento, a fabricação de filmes por polimerização *in-situ* consiste no recobrimento superficial de um substrato com uma camada fina e homogênea de Polianilina através de sua imersão no meio reacional de polimerização do monômero, no qual obtém-se o polímero condutor⁵⁰.

2.4. POLIANILINA NO USO EM SENSORES DE AMÔNIA

Os sensores são elementos de aquisição de informações que fornecem dados de diversos ambientes físicos, químicos ou biológicos^{55, 56, 57}. O rápido crescimento da tecnologia envolvida, decorrente da alta qualidade do produto final e que se reflete no retorno financeiro, gera o desenvolvimento de uma maior variedade de tipos de dispositivos para sensoriamento⁵⁵. A pesquisa nesta área tem crescido exponencialmente em termos de investimento e publicações em literatura especializada nos últimos vinte anos. Um dos grandes motivadores da alta demanda por pesquisas sobre sensores tem origem na legislação de diversos países cuja preocupação com o meio ambiente vem crescendo a cada dia. Este fato leva à necessidade de desenvolver dispositivos para o monitoramento dos agentes contaminantes da água e de gases tóxicos sob as mais diversas situações, criando um frutífero campo de investigação no ambiente tecnológico⁵⁶.

A maioria dos dispositivos disponíveis no mercado é de sensores de estado sólido eletroquímicos, baseados em semicondutores inorgânicos, nos quais se verifica a variação da condutividade elétrica em função de sua exposição ao ambiente sujeito a monitoração. Seu funcionamento se baseia na adsorção dos gases (líquidos) pelo elemento sensor, resultando numa alteração do valor da condutividade elétrica. A principal desvantagem destes dispositivos é a de necessitar operar em temperaturas elevadas para assegurar sua alta sensibilidade e seletividade.

Neste contexto, sensores com camada ativa em material polimérico (polímeros conjugados) surgem como uma alternativa de solução para este tipo de problema⁵². Entre as vantagens apresentadas está a velocidade de resposta do sensor e a reversibilidade, ou

seja, a variação da condutividade elétrica em função do aumento ou da redução da concentração do gás que se quer medir e tudo isto à temperatura ambiente²⁹. Entretanto, há certa dificuldade em se estabelecer categorias quanto à sensibilidade destes dispositivos em relação às suas propriedades devido à grande variedade de estruturas de materiais e de interações físicas e químicas que podem ser usadas para sua fabricação⁵⁷.

Além da alta sensibilidade à temperatura ambiente, estes polímeros apresentam outros atrativos promissores quando comparados aos semicondutores inorgânicos empregados em sensores. Entre eles o baixo custo de processamento, a larga faixa de detecção de compostos voláteis, a simplicidade de fabricação por não necessitar de salas limpas, altas temperaturas ou procedimentos especiais de trabalho, contando também com a possibilidade de deposição em vários tipos de substratos, que justificam as referidas variações física e química em suas propriedades^{52, 57}.

As pesquisas mais recentes em sensores mostram que ao longo dos anos diversos tipos de dispositivos têm sido desenvolvidos para análises múltiplas ou análises específicas em ambientes restritos, sendo os principais desafios o alcance da precisão, seletividade, sensibilidade, tempo de resposta, tamanho, estabilidade e capacidade de reversão^{56, 58}.

Desde que as propriedades físicas e químicas dos polímeros passaram a ser pesquisadas visando aplicações específicas, teve-se um considerável aumento de sua importância no que se refere a construção de sensores⁵⁶. Há ainda, no entanto, uma variedade muito pequena de dispositivos disponíveis no mercado. Isto se deve ao fato de ainda existir muitas questões não respondidas e boa parte dos projetos estarem em desenvolvimento⁵⁷.

No estudo do sensoriamento da amônia, o polímero relatado na literatura para a utilização em sensores químicos é a Polianilina na sua forma de base esmeraldina, depositada como filme fino^{52, 56}.

Uma das estruturas mais utilizadas em sensores é a de filmes finos de Polianilina depositados sobre eletrodos interdigitados^{52,58}. Entre os materiais empregados para os eletrodos são citados o níquel, o alumínio e o ouro, sendo este último o mais utilizado por minimizar a resistência de contato entre o polímero e o eletrodo^{59,77}. Na estrutura do sensor, o filme fino polimérico adsorve o gás e tem sua resistividade elétrica alterada. A corrente elétrica que circula no polímero, fruto da tensão aplicada entre os eletrodos, sofre também uma alteração proporcional àquela da resistividade elétrica do material. É o valor da resistividade elétrica que permite determinar a quantidade de gás presente no ambiente que está sendo monitorado. Este funcionamento é equivalente aos dispositivos eletrônicos baseados em semicondutores inorgânicos⁶⁰.

Vale salientar que muitos são os fatores que afetam a sensibilidade, a seletividade e a reprodutibilidade de detecção de um filme polimérico, podendo ser destacados a geometria utilizada no eletrodo^{61, 62, 77}, o tipo de polímero e seu processo de polimerização, o dopante utilizado, a espessura do filme, o tipo de substrato^{63,77}, bem como as condições do ambiente como a temperatura e a umidade⁷⁷.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo é descrito o processo completo de construção dos dispositivos desde a obtenção do polímero até os meios utilizados para a caracterização do dispositivo final. Os assuntos estão distribuídos como se segue:

No tópico 3.1 são descritos os procedimentos experimentais, sendo:

Em 3.1.1 estão agrupadas as informações relativas à preparação do polímero envolvendo a destilação da anilina, apresentando os instrumentos utilizados e a exposição das etapas executadas.

Em 3.1.2 são apresentadas as etapas para a fabricação dos eletrodos interdigitados. Esta etapa envolve os processos de limpeza dos substratos, a preparação das máscaras para o processo fotolitográfico e a deposição do metal.

Em 3.1.3 é descrita a polimerização *in-situ* utilizada para a deposição química da Polianilina sobre o substrato como passo final na sequência de fabricação dos dispositivos sensores.

Por fim, nos tópicos 3.2 e 3.3 são descritos todos os instrumentos utilizados na caracterização dos materiais e dos dispositivos.

3.1. FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

3.1.1. PREPARAÇÃO DO POLÍMERO

Antes da preparação da anilina para o processo de polimerização, fez-se a destilação prévia do monômero para a retirada de possíveis impurezas. Para este trabalho utilizou-se a anilina (Aldrich®) na concentração de 99,5 %. A Figura 7 mostra o sistema utilizado para a destilação da anilina. O balão de vidro que contém a anilina é mantido dentro de um recipiente com glicerina aquecida e é feito vácuo no seu interior. O objetivo é baixar a temperatura de ebulição (290°C) necessária para o processo de destilação. No lado oposto do aparato estão anexos dois balões, onde será recolhido o material destilado.

Figura 7 –Aparato experimental utilizado para a destilação da anilina.

A destilação ocorre na temperatura de 130°C e os vapores produzidos no balão de destilação passam pelo condensador, onde são resfriados e liquefeitos. O vapor condensado

na destilação chega ao balão denominado cabeça, sendo necessário o descarte de pequena parte inicial por conter parte do monômero oxidado. No processo de destilação isso ocorre porque se produz anilina conforme o valor da temperatura de ebulição, ou seja, na temperatura com ponto de ebulição mais baixo é produzida anilina oxidada e, no de maior ponto de ebulição, a anilina pura. A separação é feita girando-se cuidadosamente o balão e armazenando o produto no segundo deles, sendo mantido nesta posição até a destilação de 60 % do volume da anilina inicial, quando novamente são invertidos a fim de manter a anilina pura no de maior tamanho. Esta anilina pura obtida possui a característica de ser incolor.

3.1.2. FABRICAÇÃO DOS ELETRODOS

O primeiro passo consiste na definição da geometria dos eletrodos. A Figura 8 mostra um diagrama esquemático da geometria dos eletrodos interdigitados utilizados neste trabalho, bem como as dimensões utilizadas. Apesar do desenho não estar em escala é importante observar que a distância entre os dedos e a espessura das linhas metálicas é a mesma, ou seja, 0,1 mm.

Figura 8 –Diagrama esquemático dos eletrodos interdigitados de ouro e níquel depositados sobre um substrato de vidro. A distância entre os dedos corresponde ao mesmo valor de D, ou seja, 0,1 mm.

Os substratos utilizados para a preparação dos sensores, onde são depositados os eletrodos e o polímero, consistiam de lâminas de vidro plano comum (lâminas para análise em microscópio ótico) com espessura de 0,9 mm e dimensões de (25 x 12) mm.

A deposição do metal foi feita pelo método de bombardeamento iônico, também conhecido por sputtering, com a metalizadora da marca Sputron 2, modelo BA510A. Para o processo de ionização utilizou-se argônio (Ar) na pressão de 1×10^{-3} mbar.

As camadas de metal depositadas sobre toda a lâmina foram, na sequência de deposição, níquel-cromo (NiCr), com espessura de 25 nm, e ouro (Au), espessura de 100 nm. A temperatura de deposição foi de 100°C. A camada de NiCr tem a função de possibilitar a deposição do ouro, já que este metal não adere ao substrato de vidro.

Terminada a metalização dos substratos, seguiu-se à definição das geometrias dos eletrodos por um processo conhecido por fotolitografia. Neste processo, uma máscara reproduz com precisão a imagem que se quer gravar na lâmina, permitindo que se realize a corrosão do metal de acordo com o desenho da máscara.

3.1.3. DEPOSIÇÃO DA POLIANILINA POR POLIMERIZAÇÃO *IN-SITU*

A primeira etapa no processo de deposição é a de efetuar uma cuidadosa limpeza dos substratos para evitar problemas de adesão dos filmes poliméricos a serem depositados. As etapas de limpeza consistiram em submeter os substratos, já com os eletrodos depositados e com geometria definida, a banhos de imersão em acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) aquecida e depois em álcool isopropílico, também aquecido.

Na deposição por polimerização *in-situ*⁶⁴, são utilizadas duas soluções que deverão ser mantidas à temperatura de 0°C de forma a permitir que a polimerização seja lenta o suficiente para formar polímeros lineares, com ligações do tipo “cabeça-cauda”¹⁹.

A primeira solução é composta por 0,5 ml do monômero (anilina) e 30 ml de HCl a 1 M, e a segunda de 0,287 g de peroxidissulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) em 20ml de HCl a 1M. Ao atingirem a referida temperatura, é feita a adição de forma lenta e gradual do peroxidissulfato de amônio à solução de anilina. Como mostra a Figura 9 o Becker é mantido devidamente ajustado dentre o gelo moído para garantir que a temperatura não sofra variações.

a)

b)

Figura 9 - a) Suporte contendo os substratos de vidro que serão imersos na solução de anilina. b) Recipiente contendo a solução polimérica mantido a temperatura de 0°C.

Desde este momento até o final do processo é mantida a agitação constante da mistura, na qual é imerso o suporte contendo os substratos de vidro com os eletrodos previamente depositados. É necessária a isolação deste sistema da influência da luz, como também por prevenção da dissipação de calor, visando evitar a degradação da anilina no meio reacional.⁶⁵ A Figura 10 resume a técnica de deposição *in-situ*:

Figura 10 – Diagrama de blocos mostrando a sequência de etapas no processo de polimerização *in-situ*.

Após o período determinado para a deposição, em função da espessura desejada, os dispositivos são retirados da solução, lavados com a solução de HCl a 1M e alocados em um dessecador com sílica gel por 48 horas para evitar a umidade.

A Figura 11 ilustra o dispositivo obtido por esta técnica de deposição, que resulta em um filme esverdeado e dopado na forma de sal de esmeraldina.

Figura 11 - Dispositivo obtido com a deposição de Polianilina pelo método *in-situ*.

3.2. SISTEMA DE ENSAIOS

Para os ensaios dos dispositivos sensores utilizou-se uma câmara em aço inox de 140 ml que permitiu confinar as amostras numa atmosfera controlada de amônia. A câmara possui um ponto de entrada para gás e dois conectores elétricos do tipo BNC.

As amostras são acondicionadas no interior da câmara e os contatos elétricos dos eletrodos são afixados por meio de garras de pressão. Embora não implicasse em alterações nos resultados, a afixação por meio de solda utilizando-se estanho ou cola de prata apresentava o inconveniente de se soltarem do substrato, perdendo-se a camada do polímero depositado na região onde foi aplicado o material. A Figura 12 apresenta a câmara de ensaios utilizada.

Figura 12 – Câmara de ensaios.

A grandeza utilizada para a quantificação do volume de gás foi partes por milhão (ppm), por ser esta a forma corrente na literatura para a identificação da taxa de concentração do gás para os sensores relatados. Isto significa que o volume de 1 ppm no compartimento de

ensaios corresponde a uma unidade de seu volume total em ml dividido em 1.000.000 de unidades.

A inserção do gás no interior da câmara foi feita através de seringa de cromatografia. Esta seringa permite dosar quantidades mínimas de forma a permitir calcular, ainda que com imprecisão, volumes inferiores a escalas milimétricas. Esta seringa possui o tubo longitudinal do êmbolo inteiriço com a agulha, descartando a possibilidade de vazamentos através de seu encaixe e garantindo ser o volume injetado o mesmo o qual agirá sobre o dispositivo. Procedimento equivalente de injeção de gás é encontrado na literatura no estudo desenvolvido por Wu et al ⁶⁶. A seringa utilizada para a injeção de gás é mostrada na Figura 13.

Figura 13 – Seringa utilizada para a injeção de gás na câmara.

Depois de estipulada a grandeza de trabalho e concluído o levantamento dos instrumentos necessários, foi feita a montagem do sistema. O conjunto envolve o compartimento para ensaios, o dispositivo sensor de gás contendo o filme fino de Polianilina e, por fim, a seringa de cromatografia. A injeção com a seringa foi feita através do tubo de entrada de gás, previamente vedado com borracha maleável o suficiente para a entrada da agulha.

O sistema incluindo a câmara de ensaios e a seringa é mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Sistema de medidas: câmara de ensaios e seringa.

Uma ilustração esquemática deste sistema é apresentada na Figura 15.

Figura 15 - Desenho esquemático do sistema de ensaio para o dispositivo sensor de gás.

O desenho esquemático ilustra o sistema de ensaio que permite a avaliação dos efeitos da amônia sobre o filme polimérico.

Para a análise dos efeitos da temperatura e da umidade utilizou-se um equipamento complementar, chamado câmara de variação climática.

A câmara de variação climática consiste em um compartimento isolado que possui ajustes independentes de temperatura e umidade relativa do ar. Esta independência possibilita a variação da taxa de umidade para temperaturas pré-fixadas e vice-versa, em que é fixada a taxa de umidade e são efetuadas variações na temperatura. Desta forma, os diferentes ajustes permitem o estudo da suscetibilidade dos dispositivos sensores para extensa faixa de condições ambientais. A variação de leitura especificada para este equipamento é entre 1 e 2 %.

A Figura 16 apresenta o equipamento, da marca Tenney Engineering INC, da Versa Tenn.

Figura 16 – Câmara de variação climática.

Os procedimentos referentes à utilização deste equipamento são explicados detalhadamente nos itens 4.2.2 e 4.2.3, onde é avaliada a influência da temperatura e da umidade sobre o polímero em ambiente de amônia.

3.3. MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO

Os métodos de caracterização utilizados para os dispositivos e relatados neste tópico são: caracterização elétrica dos dispositivos em corrente contínua (dc), avaliação da superfície dos filmes através de imagens de microscopia ótica e, também, o de medição de espessuras. Para o confinamento dos sensores num ambiente em presença de amônia, foi utilizada uma câmara de ensaio, descrita anteriormente.

3.3.1. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA EM CORRENTE CONTÍNUA

Esta medição caracteriza-se pela aplicação de uma tensão entre os eletrodos, permitindo o estudo da resposta elétrica em corrente contínua dos dispositivos. Com a medição da corrente elétrica que flui entre os eletrodos em intervalos de tempo previamente definidos, é possível a observação de propriedades importantes como o tempo de resposta, a sensibilidade, entre outras fundamentais relacionadas ao eficiente funcionamento dos sensores. A precisão nas leituras será feita com a avaliação dos resultados.

A Figura 17 apresenta o equipamento utilizado neste trabalho, o Analisador de Parâmetros em semicondutores, modelo 4156A, de fabricação Hewlett Packard, de onde se obtêm as curvas IxV.

Figura 17 – Equipamento para caracterização elétrica em corrente contínua.

O procedimento de utilização deste equipamento, bem como seus parâmetros utilizados, é explicado detalhadamente nos itens 4.2 (avaliação dos efeitos da amônia), e nos capítulos 4.2.2 e 4.2.3 (avaliação dos efeitos da umidade e temperatura).

3.3.2. MEDIÇÃO DE ESPESSURA POR PERFILOMETRIA

Os valores de espessura obtidos por este método consistem da medida diferença de desníveis entre o filme e o substrato através da varredura com uma agulha coordenada por molas de alta sensibilidade. A perfilometria fornece dados com certa margem de confiabilidade, desde que efetuada a análise da amostragem dos filmes depositados em seu todo a fim de se desconsiderar desvios excessivos de medições. Estas variações são decorrentes das diferenças de níveis do degrau de análise, feito manualmente através da raspagem do filme polimérico sobre o substrato. A variação média de leitura especificada no equipamento utilizado é de 5 a 7 nm.

A Figura 18 apresenta o equipamento utilizado para a medição das espessuras dos filmes, da marca Surface Profiler Alpha, modelo Step 500, da Tencor.

Figura 18 – Perfilômetro utilizado para a medição das espessuras dos filmes.

3.3.3. MICROSCOPIA ÓTICA DE SUPERFÍCIE

O microscópio ótico utilizado neste trabalho permite a ampliação da imagem em até algumas dezenas de milímetro (máximo 50 x 1 mm), sendo utilizado na avaliação da qualidade e para a seleção dos substratos de vidro, na verificação da integridade do metal empregado nos eletrodos interdigitados e da uniformidade dos filmes de Polianilina depositados pelo polimerização in situ.

A Figura 19 apresenta o equipamento de microscopia ótica da marca Went Worth Labs, utilizada para a verificação da uniformidade dos filmes finos obtidos.

Figura 19 – Equipamento de microscopia ótica utilizada para verificação da uniformidade dos filmes finos obtidos.

4. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta o levantamento prático da funcionalidade dos dispositivos no que tange aos parâmetros fundamentais necessários para sua aplicação sob a forma de sensor de gás específico para amônia. Os resultados foram distribuídos nos tópicos seguintes de acordo com a seguinte divisão:

Em 4.1 foi avaliada a técnica de polimerização in situ e a condição de reprodutibilidade das espessuras em função do tempo de deposição do polímero.

Em 4.2 seguiu-se a apresentação dos resultados obtidos pela caracterização elétrica dos dispositivos, subdividida por categoria de análise. Em 4.2.1 estão agrupados os resultados referentes aos efeitos da amônia, classificados conforme a relação de tópicos abaixo:

4.2.1.1 avaliação da precisão dos instrumentos de medição;

4.2.1.2 avaliação da sensibilidade;

4.2.1.3 avaliação da reversibilidade e degradação;

4.2.1.4 avaliação do tempo de resposta e do tempo de reversibilidade;

4.2.1.5 avaliação da estabilidade.

Os efeitos da temperatura e a umidade foram tratados nos tópicos 4.2.2 e 4.2.3, respectivamente.

4.1. AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE POLIMERIZAÇÃO IN SITU

Para se fazer a avaliação da viabilidade de utilização de determinada técnica de deposição de filmes finos onde o foco é a aplicação em dispositivos eletrônicos, um fator relevante a ser considerado refere-se à reprodutibilidade das espessuras dos filmes depositados.

A polimerização *in-situ* apresenta a característica de manter a proporcionalidade entre o tempo de deposição e as espessuras obtidas^{67, 68, 73, 74}. Entretanto, esta razão não é constante durante todo o processo de polimerização: no período inicial da reação o crescimento do filme ocorre de forma exponencial, passando por um crescimento proporcional ao tempo e, por fim, chegando a um período de estagnação, quando a reação de polimerização está se completando na solução no recipiente^{67, 69}.

Desta forma, um ponto importante para que haja o controle das espessuras através do tempo é a escolha de um período que esteja compreendido entre os limites de crescimento linear^{67, 74}. Os limites e o coeficiente de variação observados na literatura^{67, 74} mostram ser dependentes diretamente da quantidade de reagentes na solução de polimerização, tendo os valores mínimo e máximo compreendidos entre as médias de 30 e 60 minutos.

A avaliação prática neste trabalho foi feita através da deposição do polímero em dois conjuntos de amostras, sendo o primeiro contendo quatro substratos de vidro com filmes depositados separadamente no período de 40 a 55 minutos, em intervalos de 5 minutos e o segundo, da mesma maneira, contendo outros cinco substratos, depositados entre 35 e 55 minutos.

As espessuras referentes aos dois conjuntos de amostras são apresentadas na Figura 20.

Figura 20 – Espessuras dos filmes obtidas pela polimerização *in-situ* em dois conjuntos de amostras.

No segundo conjunto de amostras, utilizadas posteriormente para a caracterização elétrica, foram produzidas três amostras idênticas para cada uma das cinco espessuras, resultando num conjunto total de 15 amostras.

De acordo com a literatura^{70, 71}, este comportamento linear é alcançado somente se for mantida a constância dos parâmetros do sistema, como a temperatura utilizada para a reação e a quantidade adequada de reagentes, a fim de se alcançar o eficiente controle do processo de deposição e, inclusive, da reprodutibilidade da qualidade nos filmes finos.

Os filmes depositados por polimerização *in-situ* apresentaram espessuras proporcionais ao tempo de deposição nos dois conjuntos de amostras, podendo ser efetuado seu ajuste médio

para as condições de deposição especificadas neste trabalho. A Figura 21 apresenta a comparação entre variação média de crescimento dos filmes com a respectiva reta ajustada:

Figura 21 – Aproximação entre espessuras obtidas experimentalmente e reta de crescimento ajustada matematicamente.

Em todos os tempos de deposição empregados, o polímero depositado pela polimerização *in-situ* apresentou satisfatória uniformidade, justificada na literatura⁷² em razão de a formação do filme polimérico ser iniciada sobre o substrato de vidro e sobre o ouro simultaneamente, o que proporciona filmes altamente uniformes^{68,73}.

A imagem da Figura 22, capturada por microscopia ótica, é de caráter mera e simplesmente ilustrativo, e apresenta a uniformidade do filme possível de ser obtida através desta técnica de deposição.

Figura 22 – Imagem de filme de Polianilina obtidos pela polimerização *in-situ*, tendo como referência de ampliação um fio de 0,5 mm de diâmetro. A linha vertical mais clara é a da região na qual o polímero foi removido para formar o degrau para as medidas de espessura.

Além da uniformidade e da obtenção de filmes dopados, a polimerização *in-situ* apresenta outras vantagens se comparada a técnicas como a de espalhamento rotacional ou a de espalhamento de solução⁵⁷, como a possibilidade de controle dos parâmetros de deposição e a simplicidade do processo em relação ao primeiro caso, em que há a necessidade de um alto ponto de ebulição para o solvente utilizado⁵². Não somente estes fatores, mas a polimerização *in-situ* possui também a importante qualidade de resultar em filmes com boa aderência a substratos como vidro e ouro, em contra-partida à fraca adesão de polímeros em superfícies lisas, dependendo do método de deposição utilizado^{67,74}. São as inúmeras vantagens que tornam esta técnica de deposição uma das mais utilizadas nos laboratórios de pesquisa⁷⁵ e uma das mais comuns na fabricação de filmes finos para aplicações em sensores⁶³.

4.2. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A capacidade de utilização dos sensores para gases baseados em polímeros conjugados é avaliada através da caracterização elétrica do dispositivo^{71,76} visto sua resistência elétrica variar de acordo com a concentração e o tipo de gás ao qual é exposto⁷⁷. A avaliação por corrente contínua é o método mais utilizado para indicar esta variação^{52, 57}. Um importante cuidado para este tipo de análise diz respeito à tensão aplicada no eletrodo. Ghosh *et al*⁸⁹ verificou a existência de uma faixa de trabalho para os filmes de Polianilina, em que acima de um valor máximo de tensão sobre o comportamento ôhmico o dispositivo deixa de responder. Contudo, este efeito ocorre, normalmente, para tensões muito altas. No caso de compostos poliméricos, o limite para a tensão diminui com o aumento na quantidade de Polianilina neles presente, sendo seu valor médio para a Polianilina pura de até 60 V⁷⁸. A tensão para os ensaios do presente trabalho foi ajustada em 10 V, a mesma utilizada no projeto de sensor de Polianilina para amônia desenvolvido por Hirata e Sun⁶².

O estudo do comportamento elétrico do dispositivo visando sua futura aplicação na detecção de amônia em granjas, conta com a exposição das amostras a diferentes concentrações de gás entre 0 e 100 ppm. As menores taxas abrangem os valores encontrados no período de permanência dos frangos nos criadouros e as maiores à faixa de advertência aos humanos, responsáveis pela preparação ou reaproveitamento dos galpões após o final do ciclo de criação, quando a concentração do gás é maior. A análise será estendida à exposição dos dispositivos a diferentes valores de temperatura e de taxas de umidade, tendo como pontos de avaliação os seguintes itens: precisão nas medições, sensibilidade, reversibilidade, tempo de resposta e de reversibilidade, estabilidade e degradação.

4.2.1. ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELÉTRICO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA

Para o estudo do comportamento elétrico do sensor, foram utilizadas amostras do segundo lote (tempos de deposição entre 35 e 55 minutos). Esta escolha se deveu a uma melhor reprodutibilidade dos resultados para este conjunto de amostras. Para cada uma das amostras foram efetuadas cinco medições elétricas (dc) do tipo resistência por tempo (RxT) com a concentração de amônia variando de 0 a 100 ppm.

Toda a caracterização elétrica foi realizada de forma contínua ao longo do tempo. Ou seja, a corrente elétrica foi continuamente monitorada em função da concentração de amônia injetada na câmara. A injeção de gás na câmara de ensaios foi feita de forma cumulativa até 100 ppm, quando então a câmara era aberta ao ambiente para a liberação do gás.

A caracterização elétrica em corrente contínua dos dispositivos do segundo lote de amostras revelou um comportamento mais uniforme do que o observado no primeiro lote. Este primeiro lote foi utilizado para se fazer o refinamento de todo o aparato experimental para a realização das medidas elétricas. Problemas como a fixação dos contatos elétricos das amostras, imprecisão na quantidade de gás injetado, sistema de vedação da câmara de ensaios, entre outros, levaram a obtenção de resultados pouco reprodutíveis, como pode ser visto na Figura 23a. Na Figura 23b, é possível observar a relação entre a concentração de amônia e a conseqüente alteração no valor da resistência elétrica medida entre os eletrodos interdigitados.

Figura 23 – Gráfico de referência de medição da variação da resistência elétrica de filmes em função do tempo de exposição para a variação da concentração de amônia de 0 a 100 ppm.

4.2.1.1.AVALIAÇÃO DA PRECISÃO NAS MEDIÇÕES

A confiabilidade de um dispositivo eletrônico sensor está na precisão da resposta obtida em relação ao ambiente de monitoramento. Por esta razão é imprescindível o seu mapeamento nas medições, identificando a origem da distorção e possibilitando a calibração ou o cerceamento de sua ação futura.

Para avaliar a precisão no processo de injeção de gás na câmara de ensaios, com o uso da seringa de cromatografia, foram considerados os resultados de 75 medições, referentes às amostras do segundo lote, para cada uma das cinco espessuras.

A comparação dos resultados foi feita exclusivamente entre o conjunto de três amostras referentes a cada uma dessas cinco espessuras.

Entre estas três amostras, a comparação foi feita para cada um dos degraus correspondentes a determinada concentração de amônia. Exemplos destes degraus podem ser visualizados na Figura 23.

O resultado desta comparação mostrou insignificante influência proveniente do sistema de ensaios utilizado, com diferença entre resultados inferior a 4%, conforme mostra a Figura 24 para a amostra com espessura de 100nm. Comportamento análogo foi obtido para as demais amostras com espessuras indo até 230 nm.

Figura 24 – Gráfico da variação do valor de resistência elétrica em função da concentração de amônia injetada na câmara de ensaio para a amostra com espessura de 100nm, com erro inferior a 4%.

Um ponto positivo revelado na avaliação da precisão e que torna muito competitiva a Polianilina na utilização em sensor eletrônico é a aparente proporcionalidade das resistências elétricas às taxas de concentração de amônia verificada nas diferentes espessuras, o que permite a análise mais minuciosa deste comportamento em todo o conjunto de amostras fabricadas e não somente por espessura específica.

Isso significa que o comportamento elétrico do filme com a variação da concentração de amônia não se altera dentro da faixa de espessura possível de ser obtida pelo período máximo de polimerização (conforme apresentado no capítulo 4.1).

4.2.1.2. AVALIAÇÃO DA SENSITIVIDADE

A primeira fase de estudo de um material para utilização em sensoriamento compreende a avaliação da precisão, seguida da segunda fase em que um outro parâmetro é avaliado, a sensibilidade. Embora estejam intimamente associados, existe uma tênue diferenciação que justifica esta seqüência: o primeiro parâmetro corresponde à verificação da delimitação das diferentes faixas de leitura e de possíveis interpolações entre estas faixas. Estando a distorção dos resultados mapeada e avaliada, ou seja, a variação dentro de limites aceitáveis e não havendo margem de interpolação, é possibilitada a análise do verdadeiro comportamento apresentado pelo material de acordo com a variante estabelecida (ex.: concentração de gás), isto é, a análise de sua sensibilidade.

Considerou-se como base de cálculo para a avaliação da sensibilidade para as cinco diferentes espessuras de filmes as respectivas médias finais das resistências elétricas referentes às taxas de concentração de amônia de 0 a 100 ppm. A conversão das resistências elétricas para sensibilidade foi feita através do cálculo R/R_0 , em que R é a resistência correspondente à determinada concentração de amônia e R_0 a resistência obtida com a amostra exposta ao ar ambiente. A temperatura e a umidade relativa do ar estiveram próximas de 25 °C e de 60 % respectivamente.

A forma gráfica da sensibilidade média dos dispositivos para o conjunto de diferentes espessuras obtidas e expostos a diferentes concentrações de amônia é apresentada na Figura 25:

Figura 25 – Sensibilidade média nos períodos de deposição de 35 a 55 minutos para diferentes concentrações de amônia.

A análise gráfica da sensibilidade mostrou que as propriedades elétricas dos filmes de Polianilina obtidos pela polimerização *in-situ* são relativamente limitadas, características já relatadas pela literatura.^{70, 79} Entretanto, existe a possibilidade de serem melhoradas por esta mesma técnica quando o polímero é associado a outros materiais^{80, 81, 82}, como pode ser confirmado através da literatura^{83, 88, 95}. Nestes relatos, em que também se aponta para o aumento da resistência elétrica com a concentração de amônia, verificou-se a efetiva melhora na sensibilidade. Enquanto que a alcançada pela Polianilina para a taxa de concentração de 100 ppm do gás neste trabalho chegou em cerca de 1,2, sua associação com outros materiais e em exposição a este mesmo volume resultou em valores compreendidos entre 2 e 3 para a relação R/R0.

O comportamento elétrico do polímero apresentou significativa regularidade na resposta aos volumes de amônia estipulados durante os diferentes períodos de deposição em estudo, permitindo seu ajuste matemático relacionado à polimerização *in-situ*.

Comportamento semelhante é encontrado na literatura para escalas inferiores a 100 ppm do gás^{66, 83, 88, 95}, onde esta linearidade deixa de existir acima da referida concentração. A diferença de comportamento ocorre em função do tipo de dopante utilizado na deposição dos filmes de Polianilina ou de sua associação com outros polímeros.

Assim, mesmo com o dispositivo possuindo este comportamento até a referida concentração, é factível de estudo sua exposição a taxas superiores a fim de se verificar a continuidade linear dependendo do foco de aplicação dos filmes obtidos pela técnica de deposição *in-situ*, embora a linearidade seja observada até a taxa de 18.000 ppm para a Polianilina pura quando avaliada por espectroscopia de UV-VIS⁷⁶.

Ainda da literatura, outro procedimento que mantém o comportamento linear, desta vez até a taxa de 1000 ppm de amônia, é o que utiliza ácido sulfúrico (H₂SO₄) como dopante na polimerização da Polianilina⁸⁵. Importante observação é sobre a influência praticamente nula de gases presentes no ar como O₂, H₂ e CO em misturas com a amônia na sensibilidade dos filmes de Polianilina⁶², refletindo na maior precisão dos resultados em razão do gás estudado.

Neste trabalho em específico, a linearidade para a escala de concentração de até 100 ppm de amônia permitiu estabelecer uma confiável relação entre a concentração de gás presente no ambiente e a respectiva variação na resistência, visando seu futuro acoplamento em um dispositivo eletrônico para utilização em granjas.

A respeito da resposta à amônia, sendo a Polianilina um material que apresenta comportamento equivalente ao de materiais condutores do tipo p, é esperado que as moléculas de NH_3 ajam com efeito desdopante sobre o filme polimérico^{97, 84}, levando à desprotonação do polímero⁸⁵.

Quando o sal de esmeraldina é exposto ao NH_3 , a desdopagem reflete no aumento da resistência elétrica^{56,86}. A referida relação pode ser explicada⁸⁶ conforme a seguinte reação reversível:

Na presença de amônia, a reação segue predominantemente para a direita, fazendo com que prótons da Polianilina associem-se às moléculas de amônia, formando o íon amônio, tipo NH_4^+ , enquanto que os íons negativos ficam associados aos radicais ácidos A^- , numa reação de desdopagem (desprotonação).

Em exposição ao ar, esta reação segue para o sentido esquerdo, decompondo os íons de amônio novamente em amônia (que se volatiliza), e os prótons o qual foram adicionados à Polianilina retornam à cadeia polimérica no nível inicial de dopagem.

A Figura 26^{52, 83} ilustra a reação:

Figura 26 - Efeito da amônia na Polianilina.^{52, 83}

São estas reações que justificam as variações na resistência com a concentração de amônia^{66, 86, 83} cuja reversibilidade é mantida somente se houver pouca ou nenhuma degradação na cadeia polimérica.²⁸

4.2.1.3. AVALIAÇÃO DA REVERSIBILIDADE E DEGRADAÇÃO

A reversibilidade é outra propriedade fundamental que o material deve apresentar para ser utilizado em dispositivos sensores. Para esta análise foi feita a razão percentual entre a média das resistências elétricas, medidas com a exposição das amostras diretamente ao ar ambiente, após a confinção em concentração de 100 ppm de amônia (por ora chamada de resistência de reversibilidade R_v) e a média das resistências elétricas referentes à concentração inicial de 0 ppm (R_o). As medições contemplam o conjunto completo de amostras. A Figura 27 apresenta as referidas comparações:

Figura 27 - Avaliação da reversibilidade do filme polimérico para diferentes espessuras.

Li *et al*⁹⁵ relatou ser o processo reversível para esta taxa de concentração com outra técnica de deposição da Polianilina cuja característica é ser por multicamadas. Vale notar a diferença revelada com a avaliação: o aumento da resistência R_v mostra a gradual degradação do polímero devido o contato com a amônia em uma diferença que apresenta a tendência de aumentar com sucessivas exposições ao gás. Seu valor no resultado final

mostrou ser insignificante para a reversibilidade apresentada nas cinco diferentes espessuras e nos cinco respectivos ciclos de medição ($V \times I$), embora a análise mais apropriada seja feita com a avaliação do dispositivo exposto à amônia por longos períodos, como será mostrado mais adiante.

4.2.1.4. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE RESPOSTA E DO TEMPO DE REVERSIBILIDADE

Outro parâmetro importante na avaliação de um dispositivo para aplicação em sensoriamento é o tempo de resposta, sendo sua importância diretamente associada à toxicidade do gás e aos efeitos causados no ambiente ou à saúde.

Para este trabalho foi feita sua avaliação entre as taxas de concentração de amônia ao qual o dispositivo foi exposto. Os tempos de resposta para diferentes espessuras de filme e diferentes concentrações de gás são apresentados na Figura 28.

Figura 28 - Tempos de resposta para diferentes espessuras do filme e diferentes concentrações de amônia.

Estes resultados mostraram uma relação direta entre os tempos de resposta e as espessuras dos filmes obtidos, identificados nesta avaliação através dos períodos de deposição, sendo reduzidos com a diminuição destas espessuras. Este comportamento é justificado por

existir maior facilidade de adsorção das moléculas do gás sobre a superfície de filmes de menor espessura e, conseqüentemente, de promoção da difusão em seu interior, tornando mais rápido o tempo de resposta ⁸⁷.

Além desta relação, verificou-se também o aumento do tempo de resposta com o acréscimo do volume do gás. Comportamento semelhante obteve Nicho *et al* ⁸⁴ ao avaliar a exposição da Polianilina à amônia em um filme fino associado a outro polímero, sendo justificado pela redução da quantidade de prótons no polímero suscetíveis de interação com as moléculas de amônia. Enquanto neste trabalho observou-se a linearidade do tempo de resposta com a concentração de amônia até a taxa de 100 ppm, no referido estudo ocorreu o mesmo até a taxa de 180 ppm. A faixa de valores obtida neste trabalho é semelhante à apresentada por Kukla *et al* ⁸⁶ para a Polianilina pura, entre 1 e 2 minutos.

Para cada uma das espessuras foi feita também a avaliação do tempo de reversibilidade. Desta vez, o tempo de reversibilidade foi avaliado através da exposição ao ar ambiente dos dispositivos confinados à taxa única de 100 ppm de amônia. A Figura 29 mostra o tempo de reversibilidade para diferentes espessuras do filme para 100 ppm de amônia.

Figura 29 – Tempo de reversibilidade para 100 ppm de amônia para diferentes espessuras do filme.

Da mesma maneira que ocorreu com o tempo de resposta, o tempo de reversibilidade apresentou aumento proporcional à espessura do filme polimérico. Um fator que pode aumentar o tempo de resposta é o ácido com o qual o polímero é dopado. Matsuguchi *et al*⁸⁸ constatou que a alteração do dopante para um mesmo polímero submetido a determinada concentração de amônia aumentou em aproximadamente 50 % o tempo de resposta do dispositivo, comportamento também confirmado por Chabuskwar⁸³, em que equivalente procedimento resultou em tempo médio de resposta e de reversibilidade até a taxa de concentração de 60 ppm de 2,5 e 4 minutos, respectivamente.

A verificação da confiabilidade dos resultados foi feita pela análise específica do tempo de resposta e de reversibilidade para as amostras de 130 nm de espessura submetidas a volumes fixos de amônia, sendo feita sua comparação com os valores obtidos através da avaliação geral durante a exposição dos dispositivos a consecutivas concentrações do gás.

A Figura 30 apresenta o comportamento dos filmes poliméricos para três diferentes concentrações de amônia em temperatura média de 25 °C e taxa de umidade relativa do ar em torno de 60 %.

Figura 30 – Tempo de resposta e de reversibilidade para filmes de 130 nm de espessura sob diferentes concentrações de amônia (temperatura ~ 25 °C e taxa de umidade ~ 60 %).

A comparação apresentou resultados equivalentes e, em comum com a literatura ^{66, 86}, verificou-se que o tempo de reversibilidade é maior que o tempo de resposta, como também a existência de um coeficiente constante de variação nos resultados.

4.2.1.5. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE

A estabilidade é outro parâmetro que afeta de forma direta a manutenção da calibração do dispositivo. Por meio de sua análise é possível a verificação da ação de degradação provocada pela amônia no polímero⁸⁸. Como ocorre com a sensibilidade, é de grande importância que cuidados sejam tomados para a manutenção da integridade do filme polimérico frente aos efeitos da degradação química a fim de se manter não somente o comportamento reversível no material e a referida calibração, mas também a longevidade do polímero como elemento sensível. É esta a maior desvantagem apresentada pela Polianilina, possível de ser contornado através da verificação das melhores condições de operação e de ajustes dos processos de fabricação do filme fino^{71, 88}.

A avaliação da estabilidade é feita com a exposição do dispositivo a especificado volume do gás a ser monitorado durante determinado período de tempo, quando possíveis efeitos provenientes da degradação podem ser observados. Desta forma, foram confinadas três amostras de 195 nm de espessura a diferentes volumes de amônia durante 49 dias.

A apresentação gráfica deste comportamento através da sensibilidade é apresentada na Figura 31:

Figura 31 – Estabilidade dos filmes poliméricos de 195 nm de espessura expostos a diferentes concentrações de amônia.

Os valores da sensibilidade dos filmes obtidos neste ensaio são próximos aos encontrados nos ensaios com a variação da concentração de amônia, sendo para as taxas de 20, 50 e 100 ppm 1,05, 1,12 e 1,23 respectivamente.

Da mesma maneira que os filmes de Polianilina fabricados com dopantes distintos ou associados a outros polímeros ^{66, 83}, os dispositivos mostraram-se estáveis por longos períodos de tempo. Nestes casos relatados na literatura também não houve significativa mudança na sensibilidade dos filmes para períodos maiores (a partir de 80 dias).

4.2.2. AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA TEMPERATURA

A avaliação da sensibilidade dos filmes poliméricos (em termos de R/R_0 onde R é a resistência obtida com a temperatura em variação e R_0 a resistência para 0 ppm de amônia à temperatura $\sim 25^\circ\text{C}$ e à taxa de umidade $\sim 60\%$) com a exposição a diferentes valores de temperatura e sob diferentes concentrações de amônia é apresentada. As amostras selecionadas foram de 162 nm de espessura e a taxa de umidade relativa do ar foi ajustada em 60 %.

Para esta etapa a umidade relativa do ar na câmara climática foi previamente ajustada, onde foi inserido o compartimento de ensaios. As amostras permaneceram expostas ao ambiente durante 10 minutos, sendo confinada em seguida a determinado volume de amônia. As medições foram iniciadas após o período de 5 minutos, efetuando-se a variação da temperatura na câmara climática. Esta variação é um problema adicional porque o equipamento apresenta uma inércia térmica muito grande, dificultando a avaliação correta dos resultados. Embora se tivesse tentado obter temperaturas entre 10 e 50°C , só foi possível considerar valores no intervalo entre 20 e 40°C , mais confiável.

A forma gráfica da sensibilidade do polímero à temperatura é apresentada na Figura 32.

Figura 32 – Sensitividade da Polianilina à temperatura sob diferentes concentrações de amônia para filmes de 162 nm de espessura (taxa de umidade ~ 60 %).

Os resultados mostraram que a temperatura do ambiente exerce influência sobre a sensibilidade dos dispositivos. Ainda que algumas dificuldades (inércia térmica muito grande e faixa controlada de temperatura muito estreita) com o aparato experimental não tenham mostrado uma grande diferença nos valores de sensibilidade da amostra, observa-se que para maiores temperaturas este valor sofre redução para toda a faixa de concentração de amônia estudada.

Comportamento equivalente foi encontrado na literatura ⁶⁶ para esta mesma escala de variação de temperatura e a taxa de concentração de gás em 100 ppm, em que a Polianilina foi também preparada através da imersão do substrato em solução polimérica. O efeito foi justificado em decorrência do estímulo provocado no dopante usado no polímero, que favorece a adsorção de um pequeno número de moléculas de amônia com o aumento da temperatura. Desta forma, um pequeno número de unidades repetidas de Polianilina acaba sendo desprotonada em um processo reversível que segue a reação de protonação e desprotonação entre a Polianilina e a amônia. ^{85, 89}

Muitos são os relatos nos quais a submissão do filme de Polianilina à temperatura resulta em uma resposta inversa da resistência elétrica a este fator, mas vale a observação de que a utilização de compostos poliméricos pode provocar o comportamento contrário de acordo com o polímero utilizado, em que a resistência aumenta com a temperatura.^{89, 90}

Nos resultados obtidos observou-se um coeficiente de variação constante das resistências elétricas nos quatro volumes de gás estipulados. Este comportamento, além do fator reversibilidade apresentado pelo filme diante das variações de temperatura, foi relatado por Kemp *et al*⁹¹ ao estabelecer comparações entre o comportamento da Polianilina com outro polímero.

Entretanto, esta constância deixa de ocorrer se a Polianilina é associada a outro material, como pode ser verificado nos relatos da literatura.⁹² Não somente a variação na fabricação, mas a própria temperatura pode alterar o coeficiente quando ajustadas em valores muito altos ou muito baixos, sendo a faixa de trabalho sugerida para filmes de Polianilina entre 15 e 40 °C.⁶²

A sensibilidade máxima verificada para este mesmo tipo de ensaio com a Polianilina exposta à concentração de 100 ppm de amônia é inferior à encontrada na literatura⁸⁶. No primeiro caso o valor foi próximo de 1,25, enquanto que no segundo foi próximo de 2. Há ainda a possibilidade de efetuar sua redução através da utilização de filmes compostos com outros materiais.⁸¹

4.2.3. AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA UMIDADE

Pelo fato de a composição das moléculas de amônia e de água apresentarem a mesma estrutura eletrônica, é presumível sua ação sobre os nitrogênios do polímero como doadores de elétrons, resultando em comportamento elétrico equivalente em ambos os casos.⁹³

Entretanto, os resultados apresentaram comportamento inverso, ou seja, enquanto que o acréscimo do volume de amônia aumenta a resistência elétrica no polímero, a água a diminui. A avaliação da sensibilidade dos filmes poliméricos (em termos de R/R_0 onde R é a resistência obtida com a umidade relativa do ar em variação e R_0 a resistência para 0 ppm de amônia à temperatura $\sim 25^\circ \text{C}$ e à taxa de umidade em 60 %) com a exposição a diferentes taxas de umidade. As amostras selecionadas foram de 162 nm de espessura e a temperatura foi ajustada em 25°C .

Para esta etapa a amostra foi exposta ao ambiente da câmara climática com as condições previamente ajustadas durante 10 minutos, sendo confinada em seguida a determinado volume de amônia. As medições foram iniciadas após o período de 5 minutos.

A forma gráfica da sensibilidade do polímero à umidade relativa do ar é apresentada na Figura 34.

Figura 33 - Sensitividade da Polianilina umidade relativa do ar sob diferentes concentrações de amônia para filmes de 162 nm de espessura (temperatura ~ 25 °C).

Da mesma forma que ocorreu com os ensaios com a temperatura, a variação da umidade apresentou um coeficiente de variação constante na sensibilidade para os quatro volumes de gás estipulados. Buchler e Ryan ⁷⁷ mostraram a suscetibilidade de diferentes polímeros à temperatura e à umidade e concluíram que existem diferentes coeficientes de variação nos materiais em função destes dois fatores ambientais. Vale a observação de que esta constância deixa de existir para filmes que não apresentam uniformidade ⁵⁸ ou quando são utilizados compostos poliméricos ⁹⁴.

Comportamento análogo é encontrado na literatura ^{66, 95}, onde a sensibilidade em termos de R/R_o também foi reduzida com o acréscimo da taxa de umidade. Para a variação da concentração de amônia em taxas centesimais superiores a 100 ppm, foi verificado ⁶⁶ que o efeito da umidade no filme polimérico é bastante inferior ao efeito provocado pelo gás, confirmando a afirmação de Kukla *et al* ⁸⁶.

É conhecido da literatura o efeito da umidade sobre a Polianilina, explicado pela interação entre as moléculas de água e o polímero através da formação de pontes de hidrogênio, que aumentam o transporte entre cadeias por meio de íons de hidrogênio^{93, 97}. Mas este efeito é totalmente reversível com o aumento da temperatura, no qual há a quebra das pontes de hidrogênio entre as moléculas de água e a cadeia polimérica.⁸⁶ A Figura 34⁹³ ilustra o efeito da água sobre a Polianilina:

Figura 34 – Efeito da água sobre a Polianilina.⁹³

Kawashima⁴ afirma ser possível controlar através de um dispositivo eletrônico os efeitos da umidade sobre o sensor de amônia. Do ponto de vista do sensoramento do filme de Polianilina exclusivamente à umidade, o referido polímero depositado pela técnica *in-situ* não apresentou faixa de variação na sensibilidade suficiente para que tenha esta aplicação, como também relatado por Ogura *et al*⁹⁴, embora relatos da literatura afirmem existir esta possibilidade.^{52, 56}

Apesar de a sensibilidade obtida nesta fase ser maior que a verificada nos ensaios com a temperatura para a Polianilina exposta à concentração de 100 ppm de amônia,

sua faixa ainda permanece bastante inferior à observada quando a variante é somente o volume do gás. Por fim, é ressaltado que a influência da temperatura e da umidade torna-se praticamente nula sobre os resultados da sensibilidade provenientes da variação da concentração de amônia se consideradas as faixas de conforto ambiental dos frangos, entre 21-26 °C no primeiro caso e 50-70 % no segundo caso.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo o estudo da viabilidade de utilização de filmes finos de Polianilina depositados pela polimerização *in-situ* como elemento ativo em sensores eletrônicos. As variáveis ambientais foram a amônia, a temperatura e a umidade relativa do ar. O foco de aplicação são criadouros de frango de corte.

Os ensaios feitos com as amostras mostraram haver condições mínimas satisfatórias para a utilização em sensores de gases para este fim. Os dispositivos apresentaram comportamento semelhante aos relatos de publicações referentes ao assunto havendo algumas diferenças na comparação entre valores, apesar de mínimas. Considerando-se o reduzido limite de detecção do gás (na escala de partes por milhão - ppm), atribuído às condições de operação estipuladas, verificou-se influência praticamente nula de fatores ambientais como temperatura ambiente e umidade relativa do ar. A predominância da amônia como gás tóxico em granjas ⁴ e a inexistência da influência de gases como O₂, H₂ e CO ⁶² garantem a precisão da seletividade do filme nestes locais.

Embora a sensibilidade encontrada para o polímero em relação à amônia seja reduzida, o maior diferencial do dispositivo está no comportamento linear apresentado em seu conjunto de propriedades. Segundo a literatura, a associação da Polianilina com outros materiais ou produtos químicos são responsáveis pela alteração desta linearidade.

Afirma-se ⁴ que ensaios equivalentes feitos em laboratório para sensores específicos de amônia apresentam compatibilidade de comportamento quando feitos em granjas. Salienta-se a reprodutibilidade obtida nas espessuras do filmes através da técnica de deposição *in-situ*, como também nas respostas do dispositivo, atribuída ao tipo de gás e a concentração no qual o mesmo foi submetido e as condições de fabricação do sensor. Foi constatada a estabilidade do filme polimérico para longo período.

A sensibilidade da Polianilina à amônia foi justificada pela grande afinidade entre os átomos de nitrogênio e as moléculas do gás. As respostas à temperatura e à umidade foram justificadas pelo dopante utilizado no polímero e por pontes de hidrogênio, respectivamente.

Os fatores favoráveis permitem a utilização do filme polimérico obtido pela técnica *in-situ* em dispositivos eletrônicos específicos destinados para o uso em sensoriamento como, por exemplo, os transistores de efeito de campo com base em filmes obtidos quimicamente, os chamados CHEMFET's ^{96, 97}. São relatadas pesquisas de dispositivos específicos para uso de Polianilina, chamados de PANIFET's ⁹⁸, o que pode tornar viável o monitoramento da amônia em granjas através de um dispositivo eletrônico com base neste polímero.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Cox-S.W.R. Farm electronics *Ed. BSP Professional Books Cap. 3 (1998) 55-113*
- ² Borém-A., Del Giúdice-M.P., Queiroz-D.M. *et al* Agricultura de precisão *Universidade Federal de Viçosa, MG Cap. 3(2000) 43-63*
- ³ Oliveira-M.C. de, Almeida-C.V. *et al.* Dry matter content, ph and volatilized ammonia from poultry litter treated or not with different additives *Revista Brasileira de Zootecnia 32 vol.4 (2003) 951-954*
- ⁴ Kawashima-S., Yonemura-S. Measuring ammonia concentration over a grassland near livestock facilities using a semiconductor ammonia sensor *Atmospheric Environment 35 (2001) 3831-3839*
- ⁵ Hernandez-R., Cazetta-J.O., Moraes-V.M.B. Nitrogenous and glycidic fractions and ammonia released by broiler litter in different stocking densities and periods of breeding *Revista Brasileira de Zootecnia 31 vol.4 (2002) 1795-1802*
- ⁶ Wrenn-C. Real-time measurement of ammonia gas *Occupational Health & Safety 69 (2000) 64-67*
- ⁷ Total Química Ind. e Com. – Curitiba/PR *Endereço eletrônico: <http://www.totalquimica.com.br/amoani.htm#tres> (consultado em 29/04/2005)*
- ⁸ Grupo Gessuli Agribusiness – Porto Feliz/SP *Revista Avicultura Industrial Endereço eletrônico: http://www.aviculturaindustrial.com.br/site/dinamica.asp?id=1803&tipo_tabela=cet&categoria=nutricao (consultado em 29/04/2005)*
- ⁹ Grupo Gessuli Agribusiness – Porto Feliz/SP *Revista Avicultura Industrial Endereço eletrônico: http://www.aviculturaindustrial.com.br/site/dinamica.asp?id=12112&tipo_tabela=cet&categoria=nutricao (consultado em 29/04/2005)*
- ¹⁰ Moraes-V.M.B., Malheiros-R.D., Furlan-R.L. Effect of environmental temperature during the first week of brooding period on broiler chick body weight, viscera and bone development *Revista Brasileira de Ciência Avícola vol.4 n.1 (01-04/2002)*
- ¹¹ Agros Editorial - Campinas/SP *Endereço eletrônico: <http://www.avisite.com.br/cet/1/22/index.shtm> (consultado em 02/01/2005)*
- ¹² Silva-M., Silva-I., Piedade-S. Resistance to heat stress of naked neck broilers *Revista Brasileira de Ciência Avícola vol.3 n.1 (01-04/2001) 27-33*
- ¹³ Secretaria de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – SEAPA/MG *Endereço eletrônico: <http://www.agridata.mg.gov.br/rectecn1.htm> (consultado em 06/01/2005)*
- ¹⁴ Agros Editorial - Campinas/SP *Endereço eletrônico: <http://www.avisite.com.br/cet/2/03/index.shtm> (consultado em 02/01/2005)*
- ¹⁵ Nutron Alimentos *Revista Ave News 14 (01-06/2005)*
- ¹⁶ Criação de frango de corte - Série Ponto de Partida *Centro de Documentação e Informação SEBRAE*

(2005)

¹⁷ Heeger-A.J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials *Synthetic Metals* 125 (2002) 23-28, 34-37, 41

¹⁸ Chiang-C.K., Finger-C.R., Park-Y.W., Heeger-A.J., Shirakawa-H., Louis-E.J., Graue-S.C., MacDiarmid-A.G. Electrical conductivity in doped polyacetylene *Phys. Rev. Letters* 39 (1977) 1098

¹⁹ Nalwa-H.S. Handbook of organic conductive molecules and polymers Ed. John Wiley & Sons v.2 (1997) 506-509, 545, 549

²⁰ Schmidt-W. Materiais elétricos – condutores e semicondutores - Vol. 1 Editora Edgard Blücher – 2ª. Edição – (1983) 91-92, 109

²¹ Harsányi-G. Polymer films in sensor applications: a review of present uses and future possibilities *Sensor Review* 20 n.2 (2000) 98-99, 103-104

²² Girotto-E.M., De Paoli-M.A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos *Química Nova* 22 vol. 3 (1999) 358-368

²³ Zoppi-R.A., De Paoli-M. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais *Química Nova* 16 (1993) 560-562

²⁴ Van Vlack-L.H. Princípio de ciência dos materiais Editora Edgard Blücher (1973) 50, 109-110, 190

²⁵ Gerard-M., Chaubey-A., Malhotra-B.D. Application of conducting polymers to biosensors *Biosensors & Bioelectronics* 17 (2002) 346-355

²⁶ Pinho-M.S., Dezotti-M., Gorelova-M., Nunes- R. C. R., Soares- B. G. Compósitos condutores de polianilina e policloropreno <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10077/> (05/01/2005)

²⁷ Girotto-E.M., De Paoli-M.A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos *Química Nova* 22 vol. 3 (1999) 358-368

²⁸ MacDiarmid-A.G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers *Synthetic Metals* 125 (2002) 11-22

²⁹ Gerard-M., Chaubey-A., Malhotra-B.D. Application of conducting polymers to biosensors *Biosensors & Bioelectronics* 17 (2002) 346-355

³⁰ Boylestad-R., Nashelsky-L. Dispositivos eletrônicos e teoria de circuitos Editora Prentice Hall do Brasil – 5ª. Ed. (1994) 3-9

³¹ Saraiva-D.B. Materiais elétricos Editora Guanabara Dois (1983) 20-27

³² Site particular: Prof. Dr. José Carlos Caprezzi Endereço eletrônico: <http://geocities.yahoo.com.br/jcc5003/oqueebandadeenergia.htm> (consultado em 01/12/2004)

-
- ³³ Horowitz-G., Hajlaoui-R., Bourguiga-R., Hajlaoui-M. Theory of the organic field-effect transistor *Synthetic Metals* 101 (1999) 401-404
- ³⁴ Francisco-R. H. P. Polímeros condutores *Revista Eletrônica de Ciências* 4 (02/2002) 1-3
- ³⁵ Chiacchio-R.S. Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando polímero condutor *Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química* (2004) 1-5
- ³⁶ Kinlen-P.J., Liu-J., Dind-Y., Grahan-C.R., Remsen-E.E. Emulsion polymerization process for organically soluble and electrically polyaniline *Macromolecules* 31(1998) 1735
- ³⁷ Dhawan-S.K., Kumar-D., Ram-M.K., Chaudra-S., Trivedi-D.C. Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia *Sensors and Actuators B* 40 (1997) 99-103
- ³⁸ Cao-Y., Smith-P., Heeger-A.J. Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers *Synthetic Metals* 48 (1992) 91-97
- ³⁹ Leyva-M.E., Barra-G.M.O., Soares-B.G. Obtenção *in-situ* de misturas condutoras da eletricidade a base de Polianilina <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10062/> (05/01/2005) 2
- ⁴⁰ Albuquerque-J.E., Mattoso-L.H.C., Balogh-D.T., Faria-R.M., Masters-J.G., MacDiarmid-A.G. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines *Synthetic Metals* 113 (2000) 19
- ⁴¹ Kang-E.T., Neoh-K.G., Tan-K.L. Polyaniline: a polymer with manu interesting intrinsic redox states *Progress Polymers Science* 23 (1998) 277-280
- ⁴² Gospodinova-N., Terlemezyan-L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline *Progress in Polymer Science* vol. 23 (1998) 1444-1446
- ⁴³ Albuquerque-J.E., Mattoso-L.H.C., Balogh-D.T., Faria-R.M., Masters-J.G., MacDiarmid-A.G. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines *Synthetic Metals* 113 (2000) 19
- ⁴⁴ Kang-E.T., Neoh-K.G., Tan-K.L. Polyaniline: a polymer with manu interesting intrinsic redox states *Progress Polymers Science* 23 (1998) 277-280
- ⁴⁵ Gospodinova-N., Terlemezyan-L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline *Progress in Polymer Science* vol. 23 (1998) 1444-1446
- ⁴⁶ Albuquerque-J.E., Mattoso-L.H.C., Balogh-D.T., Faria-R.M., Masters-J.G., MacDiarmid-A.G. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines *Synthetic Metals* 113 (2000) 19
- ⁴⁷ Kang-E.T., Neoh-K.G., Tan-K.L. Polyaniline: a polymer with manu interesting intrinsic redox states *Progress Polymers Science* 23 (1998) 277-280
- ⁴⁸ Gospodinova-N., Terlemezyan-L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline *Progress in Polymer Science* vol. 23 (1998) 1444-1446
- ⁴⁹ Wong-C.P. Polymers for Electronic and Photonic Applications *Academic Press* (1993) 53,54 Boston
- ⁵⁰ Mattoso, L.H.C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades *Química Nova* 19 n.4 (1996) 388-397

-
- ⁵¹ Nath-A., Kanungo-M., Contractor-A.Q. *In-situ* measurement of pH in the interior of conducting polymer microtubules *Journal of Electroanalytical Chemistry* 557 (2003) 119-125
- ⁵² Debarnot-D.N., Epailard-F.P. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensor *Analytica Chimica Acta* 475 (2003) 1-15
- ⁵³ Faez-R., Reis-C., Freitas-T.S., Kosima,O.K., Ruggeri-G., Marco-A. De Paoli Polimeros condutores *Química Nova na Escola* 11 (05/2000) 13-17
- ⁵⁴ Ayad-M.M., Salahuddin-N., Shenashin-M.A. The optimum HCl concentration for the *in-situ* polyaniline film formation *Synthetic Metals* 142 (2004) 101-106
- ⁵⁵ Akmal-N., Ushmani-A.M. Polymers in sensors – theory and practice – *ACS Symposium Series* 690 (1997) - página xi
- ⁵⁶ Adhikari-B., Majumdar-S. Polymers in sensor applications *Progress in Polymer Science* 29 (2004) 700, 708 e 751
- ⁵⁷ Harsányi-G. Polymer films in sensor applications: a review of present uses and future possibilities *Sensor Review* 20 n.2 (2000) 98-99, 103-104
- ⁵⁸ Barker-P.S., Chen-J.R., Agbor-N.E., Monkman-A.P., Mars-P., Petty-M.C. Vapour recognition using organic films and artificial neural networks *Sensors and Actuators B* 17 (1994) 143-147
- ⁵⁹ Krutovertsev-S.A., Sorokin-S.I., Zorin-A.V., Letuchy-Ya.A., Antonova-O.Yu. Polymer film-based sensors for ammonia detection *Sensors and Actuators B* 7 (1992) 492-494
- ⁶⁰ Paul-E.W., Ricco-A.J., Wrighton-M.S. Resistance of Polyaniline Films as a Function of Electrochemical Potencial and the Fabrication of Polyaniline-Based Microelectronic Devices *The Journal of Physical Chemistry* vol. 89 n.8 (1985) 1447
- ⁶¹ Ingleby-P., Gardner-J.W., Bartlett-P.N. Effect of micro-electrode geometry on response of thin-film poly(pyrrole) and poly(aniline) chemoresistive sensors *Sensors and Actuators B* 37 (1999) 17-27
- ⁶² Hirata-M., Sun-L. Characteristics of an organic semiconductor polyaniline film as a sensor for NH₃ gas *Sensors and Actuators A* 40 (1994) 159-163
- ⁶³ Josowicz-M. Applications of conducting polymers in potentiometric sensors *The Analyst* vol. 120 (1995) 1019
- ⁶⁴ Stejskal-J., Sapurina-I., Prokes-J., Zemek-J. In-situ polymerized polyaniline films *Synthetic Metals* 105 (1999) 195-202
- ⁶⁵ Mattoso-L.H.C. Síntese, Caracterização e Processamento de Polianilina e seus derivados *Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP* (1993)
- ⁶⁶ Wu-S., Zeng-F., Li-F., Zhu-Y. Ammonia sensitivity of polyaniline films via emulsion polymerization *European Polymer Journal* 36 (2000) 679-683
- ⁶⁷ Ayad-M.M., Salahuddin-N., Sheneshin-M.A. Optimum reaction conditions for *in-situ* polyaniline films *Synthetic Metals* 132 (2003) 185-190
- ⁶⁸ Sapurina-I., Osadchev-A.Y., Volchek-B.Z., Trchová-M., Riede-A., Stejskal-J. In-situ polymerized polyaniline films 5. brush-like chain ordering *Synthetic Metals* 129 (2002) 32, 36

-
- ⁶⁹ Mazur-M., Tagowska-M., Palys-B. Jackowska-K. *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 403-407
- ⁷⁰ Stejskal-J., Kratochvil-P., Accelerating effect of some cation radicals on the polymerization of aniline *Polymer* 26 (1995) 4135-4138
- ⁷¹ Bidan-G. Electroconducting conjugated polymers: new sensitive matrices to build up chemical or electrochemical sensors; a review *Sensors and Actuators B* 6 (1992) 45-56
- ⁷² Ayad-M.M., Gemaey-A.H., Salahuddin-N., Shenashin-M.A. The kinetics and spectral studies of the *in-situ* polyaniline film formation *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003) 200
- ⁷³ Sapurina-I., Riede-A., Stejskal-J. In-situ polymerized polyaniline films – 3. film formation *Synthetic Metals* 123 (2001) 503-507
- ⁷⁴ Ayad-M.M., Shenashin-M.A. Film thickness studies for the chemically synthesized conducting polyaniline *European Polymer Journal* 29 (2003) 1319-1323
- ⁷⁵ Wessling-B. Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline) *Synthetic Metals* 93 (1998) 144
- ⁷⁶ Jin-Z., Su-Y., Duan-Y. Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor *Sensors and Actuators B* 72 (2001) 75
- ⁷⁷ Buchler-M.G., Ryan-M.A. Temperature and humidity dependence of a polymer-based gas sensor *Microdevices Laboratory – California Institute of Technology - Pasadena, CA*
- ⁷⁸ Ghosh-P., Siddhanta-S.K., Chakrabarti-A. Characterization of poly(vinyl pyrrolidone) modified polyaniline prepared in stable aqueous medium *European Polymer Journal* 35 (1999) 699 -710
- ⁷⁹ Sui-X., Chu-Y., Xing-S., Liu-C. Synthesis of Pani/AgCl, Pani/BaSO₄ and Pani/TiO₂ nanocomposites in CTAB/hexanol/water reverse micelle *Materials Letters* 58 (2004) 1255
- ⁸⁰ Malinauskas-A. Chemical deposition of conducting polymers *Polymer* 42 (2001) 3957-3972
- ⁸¹ Hu-H., Saniger-J.M, Bañuelos-J.G. Thin films of polyaniline-polyacrylic acid composite by chemical bath deposition *Thin Solid Films* 347 (1999) 241-247
- ⁸² Adeloju-S.B., Wallace-G.G. Conducting Polymers and the Bioanalytical Sciences: New Tools for Biomolecular Communications – A Review *The Analyst* 121 (1996) 699-703
- ⁸³ Chabuskwar-V.V., Pethkar-S., Athawale-A.A Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 657-663
- ⁸⁴ Nicho-M.E, Trejo-M., Valenzuela-A.G., Saniger-J.M., Palacios-J. Hu-H. Polyaniline composite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas *Sensors and Actuators B* 76 (2001) 18-24
- ⁸⁵ Reemts-J., Parisi-J., Schlettwein-D. Electrochemical growth of gas-sensitive polyaniline thin films across an insulating gap *Thin Solid Films* 466 (2004) 320-325
- ⁸⁶ Kukla-A.L., Shirshov-Yu.M., Piletsky-S.A. Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films *Sensors and Actuators B* 37(1996) 135
- ⁸⁷ Xie-D., Joang-Y., Pan-W., Li-Dan, Wu-Z., Li-W. Fabrication and characterization of polyaniline-based gas sensor by ultra-thin film technology *Sensors and Actuators B* 81 (2002) 158-164
- ⁸⁸ Matsuguchi-M., Sugiyama-J.Io.G., Sakai-Y. Effect of NH₃ on the electrical of polyaniline blend films *Synthetic Metals* 128 (2002) 15, 17-19

-
- ⁸⁹ Ghosh-P., Siddhanta-S.K., Haque-S.R., Chakrabarti-A. Stable polyaniline dispersions prepared in nonaqueous medium: synthesis and characterization *Synthetic Metals* 123 (2001) 83-89
- ⁹⁰ Ghosh-P., Siddhanta-S.K., Chakrabarti-A. Characterization of poly(vinyl pyrrolidone) modified polyaniline prepared in stable aqueous medium *European Polymer Journal* 35 (1999) 699 -710
- ⁹¹ Kemp-N.T., Flanagan-G.U., Kaiser-A.B., Trodahl-H.J. *et al* Temperature-dependent conductivity of conducting polymers exposed to gases *Synthetic Metals* 101 (1999) 434-435
- ⁹² Pinto-N.J., Shah-P.D., Kahol-P.K. Conducting state of polyaniline films: dependence on moisture *Physical Review B* n. 53 v. 16 (1996) 10690-10693
- ⁹³ Lubentsov-B.Z., Timofeeva-O.N., Khidekel-M.L. Conducting polymer interaction with gaseous substances II. Pani-H₂O, Pani-NH₃ *Synthetic Metals* 45 (1991) 235-240
- ⁹⁴ Ogura-K., Shiigi-H., Nakayama-M., Fujii-A. Thermogravimetric/mass and infrared spectroscopic properties and humidity sensitivity of polyaniline derivatives/polyvinyl alcohol composites *Journal of Electrochemical Society* vol. 145 n. 10 (1998) 3351-3357
- ⁹⁵ Li-D., Jiang-Y., Wu-Z., Chen-X, Li-Y. Self-assembly of polyaniline ultrathin films based on doping-induced deposition effect and applications for chemical sensors *Sensors and Actuators B* 66 (2000) 125-127
- ⁹⁶ Domansky-K., Baldwin-D.L., Grate-J.W., Hall-T.B. Development and calibration of field-effect transistor-based sensor array for measurement of hydrogen and ammonia gas mixtures in humid air *Analytical Chemistry* 70 (1998) 473
- ⁹⁷ Collins-G.E., Buckley-L.J. Conductive polymer-coated fabrics for chemical sensing *Synthetic Metals* 78 (1996) 93-101
- ⁹⁸ Liess-M., Chinn-D., Petelenz-D., Janata-J. Properties of insulated gate field-effect transistors with a polyaniline gate electrode *Thin Solid Films* 286 (1996) 252-255