

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARCELO EISING

**DISPOSITIVOS SENSORES DE GASES BASEADOS NO COMPÓSITO
NANOTUBOS DE CARBONO/POLIANILINA**

**Curitiba
2014**

MARCELO EISING

**DISPOSITIVOS SENSORES DE GASES BASEADOS NO COMPÓSITO
NANOTUBOS DE CARBONO/POLIANILINA**

**Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção de grau de Mestre. Área de concentração:
Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos
Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná.**

**Orientador: Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman
Coorientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava**

**Curitiba
2014**

E36d

Eising, Marcelo

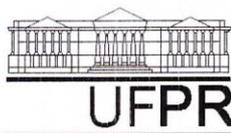
Dispositivos sensores de gases baseados no compósito nanotubos de carbono/polianilina / Marcelo Eising. – Curitiba, 2014.
66f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2014.

Orientador: Lucimara Stolz Roman -- Coorientador: Carlos Eduardo Cava.
Bibliografia: p. 62-66.

1. Compostos poliméricos. 2. Nanotubos. 3. Amonia - Detectores. I. Universidade Federal do Paraná. II. Roman, Lucimara Stolz III. Cava, Carlos Eduardo. IV. Título.

CDD: 681.754



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos quatorze dias do mês de abril de 2014, no Auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima septuagésima primeira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman (UFPR), Marilda Munaro (UFPR), Sidney Alves Lourenço (UTFPR). Às 13:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidato **MARCELO EISING** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“DISPOSITIVOS SENSORES DE GASES BASEADOS NO COMPÓSITO NANOTUBOS DE CARBONO/ POLIANILINA”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 14 de abril de 2014.

Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman
Orientador

Prof.^a Dr.^a Marilda Munaro
Examinador

Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço
Examinador

Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C.M. d'Oliveira
Coordenadora do PIPE

*“Há mundos onde a vida nunca surgiu.
Há mundos que foram reduzidos a carvão e arruinados por catástrofes cósmicas.
Somos afortunados: estamos vivos; somos poderosos;
o bem estar da nossa civilização e da nossa espécie está em nossas mãos.
Se não nos responsabilizarmos pela Terra, quem o fará?
Se não nos comprometermos pela nossa responsabilidade, quem o fará?”*

Carl Sagan

Cosmos

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não seria possível sem o apoio e participação de várias pessoas e instituições que de diversas maneiras contribuíram para esse trabalho, desta forma agradeço:

À minha família, minha mãe Ana, meu pai Daniel e minha irmã Andressa, por todo apoio e ajuda, que sempre valorizaram a educação e não mediram esforços para me ajudar a chegar onde estou.

À minha esposa Josiane, que soube compreender minhas ausências, teve muita paciência comigo, e me ajudou de maneira extraordinária.

Ao CNPq pelo financiamento deste trabalho através da concessão da bolsa de mestrado.

À coordenação e funcionários do PIPE, pela ajuda e orientação na resolução de diversos problemas.

À Professora Dr^a Lucimara Stolz Roman, pela grande oportunidade de orientação e pela incrível ajuda e paciência.

Ao Professor Dr Carlos Eduardo Cava (e grande amigo), pois tive a honra de continuar seu grande trabalho, e sem isso nada teria acontecido, e pela coorientação, paciência, e por acreditar em mim.

Ao Dr Rodrigo Villegas Salvatierra, por praticamente ter sido também um coorientador, e por todo material de ótima qualidade disponibilizado.

Aos professores da bancas de qualificação e defesa, Professora Dr^a. Andréia Macedo e Professor Dr. Edemir Kowalski, Professora Dr^a. Marilda Munaro e Professor Dr. Sidney Lourenço, pelas ótimas sugestões ao trabalho.

Aos meus amigos do DiNE, Andréia, Cléber, Henrique, Liziane, Lucas, Luiz Mariano, Maiara, Marcos, Osvaldo, Natasha, Nicholas, pela grande ajuda, ótimas conversas e resoluções de problemas.

Aos meus amigos do GQM, Carol, Edson (Salsicha), Eduardo (Mascote), Rodrigo, Sérgio (Foz), Samanta, Victor Gordinho, Yanne e ao Professor Dr. Aldo Zarkin, pela possibilidade de colaboração, disponibilidade de materiais, tutoriais de sínteses e pelas ótimas conversas.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, em especial ao técnico Luiz, pelas metalizações em ouro nos eletrodos.

Ao LAMMI — Laboratório de Microeletrônica, Medidas e Instrumentação, do Departamento de Engenharia Elétrica da UFPR, pelas curvas IxV dos dispositivos sensores.

Aos *my friends* da *Delicia's House*, Mr. Alisson, Mr. Cadu, Mr. Herbert, Mrs. Ane, Mrs. Josiane, Mr. Márcio Pitú, Mrs. Michelle, Mr. Silvio, Mr. Thiago (R.I.P.) e Gatolino (R.I.P), por todo apoio, conversas, discussões, almoços e shows.

Ao Paulo C. Roman, pela construção e desenvolvimento do sistema eletrônico para controle das válvulas.

Ao Rodrigo Metz e à Professora Dr^a. Ana Sofia, pelo uso do microscópio ótico.

E a todos aqueles que de alguma forma ajudaram no trabalho.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados os estudos de propriedades morfológicas, ópticas e elétricas de filmes compósitos de nanotubos de carbono (NTC) e polianilina (PANI) e sua aplicação em dispositivos sensores de gás amônia (NH₃).

Foram sintetizados filmes compósitos de NTC/PANI com quatro diferentes proporções, mantendo-se constante a quantidade de NTC e variando a quantidade de anilina para polimerização, num total de quatro proporções, e cada proporção dopada de três diferentes formas. Análises ópticas (espectroscopia Raman e por UV-Vis) indicaram a presença tanto de NTC quanto PANI nos compósitos, além de confirmar o processo de dopagem. Análises morfológicas (MEV e AFM) indicaram a formação dos filmes, e o aumento de irregularidades e rugosidade com o aumento da quantidade de PANI no compósito. Análises elétricas com dispositivos sensores baseados nestes compósitos indicaram alta sensibilidade (valores de até 419 ± 44 %) e baixos tempos de resposta (valores mínimos de 75 ± 16 s) e recuperação (valores mínimos de 379 ± 25 s) a 1000 PPM de amônia em ar.

ABSTRACT

In this work is present the studies of morphological, optical and electrical properties of Carbon Nanotubes (CNT) and polyaniline (PANI) composite films, and its application in ammonia (NH₃) gas sensing devices.

CNT/PANI composite films with four different proportions were synthesized, keeping constant the amount of CNT and varying the amount of aniline at the polymerization. A total of four ratios were synthesized, each proportion doped in three different ways. To confirm the presence of CNT and PANI in the composites, and confirming the doping process, optical analyzes (Raman and UV-Vis) were performed. Morphological analyzes (SEM and AFM) indicated the film formation, the increase of the irregularities and roughness with the increasing amount of PANI in the composite. Electrical analyzes of devices based on these composites showed a high sensitivity (values up to 419 ± 44 %), low response times (minimum values of 75 ± 16 s) and low recovery times (minimum values of 379 ± 25 s) to 1,000 PPM of ammonia in air.

APRESENTAÇÃO

O objetivo deste trabalho é o estudo e o desenvolvimento de dispositivos sensores ao gás amônia (NH_3), baseados em filmes de camada ativa de compósitos de nanotubos de carbono e polianilina (NTC/PANI). A síntese dos compósitos foi obtida por um novo método criado pelos pesquisadores do Grupo de Química de Materiais (GQM) da Universidade Federal do Paraná – UFPR. Para isto, foram sintetizados filmes compósitos de diferentes proporções entre NTC e PANI, e depositados sobre eletrodos interdigitados de cromo e ouro (Cr/Au). Caracterizações morfológicas (microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica), espectrais (espectroscopia por espalhamento Raman e espectroscopia óptica) e elétricas (monitoramento da resistência elétrica de dispositivos quando expostos ao gás amônia e medidas de corrente elétrica por tensão) foram realizadas a fim de se estudar e comprovar as características sensoriais destes compósitos.

No capítulo 1 apresenta-se uma introdução geral sobre nanotecnologia, sensores de gases, e materiais como nanotubos de carbono (NTC) e polianilina (PANI), descrevendo suas propriedades quando trabalhados isoladamente, e quando de sua união em compósitos.

No capítulo 2 são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos.

No capítulo 3 são descritos os materiais e métodos para síntese dos filmes e produção dos dispositivos, e também são descritos os métodos de caracterizações utilizados.

O capítulo 4 mostra as análises e discussões dos resultados encontrados pelas caracterizações morfológicas, espectrais e elétricas. As análises morfológicas e espectrais foram realizadas nos filmes de NTC/PANI, enquanto as análises elétricas foram realizadas nos dispositivos construídos baseados em filmes de camada ativa de compósitos de NTC/PANI.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas com este trabalho, e no capítulo 6, sugestões de trabalhos futuros.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PANI – Polianilina

NTC – Nanotubos de Carbono

OLEDs – *Organic Light-Emitting Diodes* (Diodos Orgânicos Emissores de Luz)

pH – Potencial Hidrogeniônico

NH₃ – Amônia

NH₄OH – Hidróxido de Amônio

NH₄NO₃ – Nitrato de Amônio

(NH₄)₂SO₄ – Sulfato de Amônio

TNT – Trinitrotolueno

O₂ – Gás oxigênio

SWCNT – *Single Wall Carbon Nanotube* (Nanotubos de Carbono de Parede Única)

MWCNT – *Multiple Wall Carbon Nanotube* (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas)

CAD – *Carbon Arc Discharge* (Descarga de Arco de Carbono)

PLV – *Pulsed Laser Vaporization* (Vaporização por Pulso de Laser)

CVD – *Chemical Vapour Deposition* (Deposição por Vapor Químico)

Nd:YAG – NeoDymium Yttrium Aluminum Garnet Laser

CO – Monóxido de Carbono

PVG – *Porous Vycor Glass* (Vidro poroso Vycor)

NO₂ – Óxido Nítrico

PPB – Partículas por bilhão

PPM – Partículas por milhão

He – Hélio

Ar – Argônio

N₂ – Gás nitrogênio

C₆H₅NH₂ – Anilina

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – Persulfato de Amônio

MnO_2 – Dióxido de Manganês

Cr_2O_4 – Óxido de Cromo

H_2O_2 – Peróxido de Hidrogênio

Cr – Cromo

Au – Ouro

GQM – Grupo de Química de Materiais

UFPR – Universidade Federal do Paraná

H_2SO_4 – Ácido Sulfúrico

RPM – Rotações por minuto

$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ – Álcool Isopropílico

$\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ – Solução Aquosa de Hidróxido de Amônio

HCSA – Ácido Canforsulfônico

UV-Vis – Espectroscopia de comprimentos de onda entre o Ultra Violeta e o Visível

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

AFM – *Atomic Force Microscopy* (Microscopia de Força Atômica)

IxV – Corrente elétrica Vs Tensão

LAMMI – Laboratório de Microeletrônica, Medidas e Instrumentação

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Grafeno é uma estrutura 2D (a), base para outras formas de grafite. Estruturas 0D são fulerenos (buckyballs) (b), 1D são Nanotubos de Carbono (c) e 3D são grafites (d) e diamantes [10].....	2
Figura 2 – Diagrama geral de um transdutor elétrico (sensor). Adaptado de [14].	3
Figura 3 - Curva de resposta para um sensor genérico. Adaptado de [16].	5
Figura 4 – Esquema de diferentes formas de hibridização para o carbono [33].	8
Figura 5 – Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno. Adaptado de [35].	8
Figura 6 – Nanotubos de carbono de parede única, com diferentes quiralidades: zigzag (a esquerda), armchair (no centro) e chiral (a direita) [40].	9
Figura 7 – (a) SWCNT Armchair. (b) SWCNT Zigzag. (c) SWCNT Chiral e (d) MWCNT. Adaptada de [39].	9
Figura 8 – Estrutura de ligação de um nanotubo. O carbono tem quatro elétrons de valência. Três desses elétrons estão ligados aos átomos de carbono vizinhos por ligações sp^2 . O quarto elétron está em um orbital p_z não hibridizado perpendicular à superfície cilíndrica. Adaptado de [40].	10
Figura 9 – Estrutura molecular do Poliacetileno, onde vê-se a alternância entre ligações simples e duplas ao longo da cadeia polimérica. Adaptado de [47].	13
Figura 10 – Orbitais híbridos do carbono formando as ligações σ e π [49].	13
Figura 11 – Estrutura molecular de alguns polímeros condutores. (a) Poliacetileno. (b) Polipirrol. (c) Politiofeno. (d) Poli (p-fenileno). (e) Poli (p-fenileno vinileno). (f) Polianilina. Adaptado de [47].	14
Figura 12 – a) Base Leucoesmeraldina. b) Base Pernigranilina. c) Base Esmeraldina. Adaptado de [54].	15
Figura 13 – Sal Esmeraldina.....	15
Figura 14 – Representação esquemática das etapas para obtenção dos eletrodos interdigitados. Adaptada de [15].	21
Figura 15 – Fotos de eletrodos interdigitados com contatos de Cromo (Cr) e Ouro (Au). a) Vários eletrodos construídos a partir de litografia comum. b) Eletrodo com filme de NTC/PANI e contatos elétricos com cola de prata. c) Eletrodo interdigitado.	21
Figura 16 – Esquema para obtenção de filmes de PANI e NTC/PANI, através do método automontado. a) Dispersão de NTC e anilina em meio aquoso, agitação de 24h e	

formação do filme na interface dos líquidos. b) “Pesca” do filme sobre o substrato. c) Filme de Polianilina mais NTC. Adaptado de [67]	22
Figura 17 – Béquer contendo polianilina com nanotubos de carbono na interface água/tolueno [59].	22
Figura 18 – Sonda com sensor de NTC/PANI.	24
Figura 19 – Sistema de caracterização de gases com controle de válvulas solenoides (A), válvulas solenoides (B, C, D e E), fluxômetros (F e G), sonda com sensor (H), tubulação metálica e mangueiras.	25
Figura 20 – Cilindro adaptado para misturas gasosas.	25
Figura 21 – Câmara com entrada e saída para fluxo de ar, entrada para gás a ser monitorado e local para suporte da sonda com sensor.	26
Figura 22 – Imagens dos filmes compósitos de NTC/PANI (PANI sobre a forma base esmeraldina) a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura, com magnificação de 5000 vezes. a) Compósito 1/1. b) Compósito 1/3. c) Compósito 1/7. d) Compósito 1/10.	29
Figura 23 – Imagens dos filmes compósitos de NTC/PANI (PANI sob a forma base esmeraldina) a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura, com magnificação de 50000 vezes. a) Compósito 1/1. b) Compósito 1/3. c) Compósito 1/7. d) Compósito 1/10.	30
Figura 24 – Diagrama por espectroscopia Raman para os filmes de NTC/PANI base esmeraldina (concentrações 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10) depositados sobre substrato de silício, na região entre 800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1}	31
Figura 25 – Diagrama por espectroscopia Raman para os filmes de NTC/PANI base esmeraldina (concentrações 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10) depositados sobre substrato de silício, na região entre 1000 cm^{-1} e 1700 cm^{-1}	32
Figura 26 – Imagens a partir da técnica de microscopia de força atômica de filmes do compósito NTC/PANI com dopagem primária de H_2SO_4 , com proporções (a) 1/1, (b) 1/3, (c) 1/7 e (d) 1/10.	33
Figura 27 – Imagens a partir da técnica de microscopia de força atômica de filmes do compósito NTC/PANI. a) Filme com dopagem primária de H_2SO_4 . b) Filme com dopagem secundária de HCSA e m-cresol.	34
Figura 28 – Espectros de absorção UV-Vis para filmes compósitos de NTC/PANI com proporções 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10 para (a) base esmeraldina (BE) e (b) sal esmeraldina (SE).	35

Figura 29 – Espectros de absorção UV-Vis para filmes compósitos de NTC/PANI comparando sal esmeraldina e base esmeraldina (espectros normalizados), para proporções (a) 1/1, (b) 1/3, (c) 1/7 e (d) 1/10.	36
Figura 30 – Curvas de sensibilidade a 1000 PPM de NH ₃ em ar para sensor com filme de camada ativa PANI, proporção 0/7 com dopagem primária de H ₂ SO ₄	38
Figura 31 – Curvas de sensibilidade a 1000 PPM de NH ₃ em ar para sensor com filme de camada ativa PANI, proporção 0/7 com dopagem primária de HCSA.	39
Figura 32 – Curvas de sensibilidade a 1000 PPM de NH ₃ em ar para sensor com filme de camada ativa NTC, proporção 1/0.	40
Figura 33 - (a) Comparativo IxV de dispositivos sensores com proporção NTC/PANI 1/7 e dopagem primária de H ₂ SO ₄ . (b) Comparativo log-log IxV para os mesmos dispositivos	41
Figura 34– Curvas de sensibilidade a 1000 PPM de NH ₃ em ar para sensor com filme de camada ativa NTC/PANI, proporção 1/1, com dopagem primária de H ₂ SO ₄ em (a), dopagem primária de HCSA em (b) e dopagem secundária de HCSA mais <i>m</i> -cresol em (c).....	42
Figura 35– Curvas de sensibilidade a 1000 PPM de NH ₃ em ar para sensor com filme de camada ativa NTC/PANI, proporção 1/3, com dopagem primária de H ₂ SO ₄ em (a), dopagem primária de HCSA em (b) e dopagem secundária de HCSA mais <i>m</i> -cresol em (c).....	43
Figura 36– Curvas de sensibilidade a 1000 PPM de NH ₃ em ar para sensor com filme de camada ativa NTC/PANI, proporção 1/7, com dopagem primária de H ₂ SO ₄ em (a), dopagem primária de HCSA em (b) e dopagem secundária de HCSA mais <i>m</i> -cresol em (c).....	44
Figura 37 – Curvas de sensibilidade a 1000 PPM de NH ₃ em ar para sensor com filme de camada ativa NTC/PANI, proporção 1/10, com dopagem primária de H ₂ SO ₄ em (a), dopagem primária de HCSA em (b) e dopagem secundária de HCSA mais <i>m</i> -cresol em (c).....	45
Figura 38 – Curva de sensibilidade para dispositivos baseados em filmes de PANI pura dopada com H ₂ SO ₄ (proporção 0/7).	46
Figura 39 – Curva de sensibilidade para dispositivos baseados em filmes de NTC/PANI dopada com H ₂ SO ₄ (proporção 1/7).	47
Figura 40 – Representação gráfica para os valores encontrados para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH ₃) em ar para sensores com filmes de NTC/PANI e dopagem primária de H ₂ SO ₄	48

Figura 41– Representação gráfica para os valores encontrados para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH ₃) em ar para sensores com filmes de NTC/PANI e dopagem primária de HCSA.	49
Figura 42- Imagens a partir de microscopia ótica de filmes de NTC/PANI sobre eletrodos de Cr/Au, com magnificação de 1000 vezes. Proporções 1/1 (a), 1/3 (b), 1/7 (c) e 1/10 (d).	50
Figura 43 – Representação gráfica para os valores encontrados para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH ₃) em ar para sensores com filmes de NTC/PANI e dopagem secundária de HCSA mais m-cresol.	51
Figura 44 – Representação gráfica para valores de medida padrão de resistência elétrica entre dois contatos para filmes de NTC/PANI com dopagem primária de H ₂ SO ₄ , dopagem primária de HCSA e dopagem secundária de HCSA mais m-cresol, medidos em fluxo de ar (5L/min) durante 1200 segundos (20 minutos).	52
Figura 45 – Representação gráfica para tempos de resposta para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH ₃) em ar para filmes de NTC/PANI com dopagem primária de H ₂ SO ₄ , dopagem primária de HCSA e dopagem secundária de HCSA mais m-cresol.	53
Figura 46 – Representação gráfica para tempos de recuperação para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH ₃) em ar para filmes de NTC/PANI com dopagem primária de H ₂ SO ₄ , dopagem primária de HCSA e dopagem secundária de HCSA mais m-cresol.	55
Figura 47 - Sensibilidade de dispositivo sensor (proporção NTC/PANI 1/7) a diferentes quantidades de moléculas de amônia (NH ₃) em ar.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de rugosidade média para os filmes compósitos NTC/PANI, proporções 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10.....	34
Tabela 2 – Valores encontrados para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH ₃) em ar para sensores com filmes de NTC/PANI e dopagem primária de H ₂ SO ₄	48
Tabela 3 – Valores encontrados para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH ₃) em ar para sensores com filmes de NTC/PANI e dopagem primária de HCSA.....	49
Tabela 4 – Valores encontrados para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH ₃) em ar para sensores com filmes de NTC/PANI e dopagem secundária de HCSA mais <i>m</i> -cresol.....	51
Tabela 5 – Tempos de resposta para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH ₃) em ar para filmes de NTC/PANI com dopagem primária de H ₂ SO ₄ , dopagem primária de HCSA e dopagem secundária de HCSA+ <i>m</i> -cresol.....	53
Tabela 6 – Tempos de recuperação para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH ₃) em ar para filmes de NTC/PANI com dopagem primária de H ₂ SO ₄ , dopagem primária de HCSA e dopagem secundária de HCSA+ <i>m</i> -cresol.....	54

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1. Nanotecnologia	1
1.2. Sensores de gases	3
1.2.1. Gases e interações com superfícies	5
1.3. Nanotubos de Carbono (NTC).....	7
1.3.1. Síntese dos Nanotubos de Carbono	10
1.3.1.1. Síntese de Nanotubos de Carbono por CAD	11
1.3.1.2. Síntese de Nanotubos de Carbono por PLV	11
1.3.1.3. Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD	11
1.3.2. Nanotubos de Carbono como base para sensores de gases.	12
1.4. Polímeros Condutores.....	12
1.4.1 Polianilina (PANI).....	14
1.5. Compósitos entre Polianilina e Nanotubos de Carbono	16
2. Objetivos	17
2.1. Objetivo geral	17
2.2. Objetivos específicos	17
3. Procedimentos Experimentais	18
3.1. Materiais e equipamentos	18
3.1.1. Nanotubos de Carbono	18
3.1.2. Anilina	18
3.1.3. Amônia	18
3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	18
3.1.5. Espectroscopia Raman.....	18
3.1.6. Microscopia de Força Atômica.....	19
3.1.7. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível.....	19
3.2. Processo de fabricação dos dispositivos e do sistema de caracterização de sensores.....	19
3.2.1. Fabricação dos Eletrodos de Cr/Au	19
3.2.2. Síntese e deposição do filme de NTC/PANI sobre os eletrodos interdigitados	21
3.2.2.1. Dopagens primária e secundária.....	23
3.2.3. Sistema de Caracterização de sensores.....	23
4. Resultados e discussões	27
4.1. Análise da morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	28
4.2. Espectroscopia Raman.....	30
4.3. Análise da morfologia por Microscopia de Força Atômica	33
4.4. Espectroscopia na região do Ultravioleta e visível.....	35
4.5. Sensitividade para a Amônia (NH ₃)	37
4.5.1. Sensitividade para Filmes de Camada ativa NTC/PANI (proporção 1/1).....	41
4.5.2. Sensitividade para Filmes de Camada ativa NTC/PANI (proporção 1/3).....	43
4.5.3. Sensitividade para Filmes de Camada ativa NTC/PANI (proporção 1/7).....	44
4.5.4. Sensitividade para Filmes de Camada ativa NTC/PANI (proporção 1/10).....	45
4.5.5. Reprodutibilidade do sensor	46
4.5.6. Relação Sensitividade / Proporção de PANI para dopagem primária de H ₂ SO ₄	47

4.5.7. Relação Sensitividade / Proporção de PANI para dopagem primária de HCSA	48
4.5.8. Relação Sensitividade / Proporção de PANI para dopagem secundária de HCSA e <i>m</i> -cresol	50
4.5.9. Relação proporção de PANI / Resistência elétrica	52
4.5.10. Tempos de resposta e recuperação	53
4.5.11. Melhor relação Sensitividade / Tempo de resposta / Tempo de recuperação	55
4.5.12. Sensitividade para diferentes quantidades de moléculas de NH ₃ no ar	56
5. Conclusões	58
6. Trabalhos Futuros	61
7. Bibliografia.....	62

1. Introdução

Com a crescente preocupação em relação às condições ambientais, e o contínuo aumento da atividade industrial, o monitoramento de emissões de gases e vapores na atmosfera e em ambientes ocupados por seres vivos é de grande importância. Sensores, filtros e técnicas para detecção de partículas, gases e vapores são criados e vem sendo aprimorados, para que tenham melhor eficiência e sensibilidade, baixo custo e pequenas dimensões, propiciando sua popularização e alocação em espaços diversos.

Com a evolução da tecnologia, ocorre o desenvolvimento de novos materiais com propriedades características. Desses materiais destacam-se polímeros como a polianilina (PANI), e formas alotrópicas do carbono como os nanotubos de carbono (NTC). Para os sensores de gases e vapores, nanotubos de carbono são grandes candidatos a dispositivos de grande sensibilidade, devido suas propriedades eletrônicas serem fortemente afetadas pela adsorção de algumas moléculas [1], e sua união com a PANI, reconhecida por sua capacidade de interação com a atmosfera ao redor, propicia efeitos sinérgicos interessantes, reforçando propriedades distintas de cada material [2].

1.1. Nanotecnologia

A sociedade moderna necessita cada vez mais de aparelhos que supram suas necessidades e que ocupem pequenos espaços [3]. Assim, ciência e a tecnologia estão em contínua evolução para atender a esta e novas demandas. Dentre grandes responsáveis por esta evolução podemos citar nanociência e nanotecnologia [3], isto é, ciência e tecnologia que observam, medem, manipulam e fabricam materiais que contenham ao menos uma fase em escala nanométrica (1 bilionésimo de metro) [4]. Nessa escala, propriedades atômicas e moleculares, melhoradas ou anteriormente não observadas, podem ser trabalhadas diretamente em nanopartículas, nanofios, nanofibras e nanotubos, criando novos materiais e dispositivos [5, 6].

Nanomateriais estão presentes em sistemas ambientais e desempenham um papel significativo em muitos processos naturais. Exemplos da ocorrência natural de partículas nanométricas incluem minerais (como óxidos de ferro e silicatos, por exemplo) e emissões provenientes de processos de combustão (como fuligem de carbono). Os recentes avanços na área de nanociências têm proporcionado meios para caracterizar e manipular nanomateriais que ocorrem naturalmente (como óxidos metálicos, nanotubos de carbono, fulerenos e grafenos), assim como sua fabricação [7].

Tintas para carros, bactericidas, materiais médicos, protetores solares, células solares e OLEDs (Organic Light-Emitting Displays) estão entre os produtos manufacturados com nanotecnologia, entre outras, e suas aplicações passam por áreas como meio ambiente, agricultura, medicina e indústria automotiva [5].

O carbono no estado sólido é conhecido por apresentar duas formas cristalinas – grafite e diamante – e suas células unitárias são de tamanhos nanométricos [8]. Estruturas nanométricas sintetizadas de carbono, como fulerenos, nanotubos de carbono e grafenos, apresentam propriedades que atualmente estão na linha de frente da pesquisa em nanomateriais [9]. Estas estruturas são consideradas formas alotrópicas do carbono [10]. O grafeno, que consiste em uma estrutura de duas dimensões (2D), por ser uma camada de grafite com espessura de um átomo (diâmetro do átomo de carbono), com rede hexagonal, é a base da construção de nanotubos de carbono, assim como fulerenos e grafite, que são formas de outras dimensionalidades (Figura 1) [10].

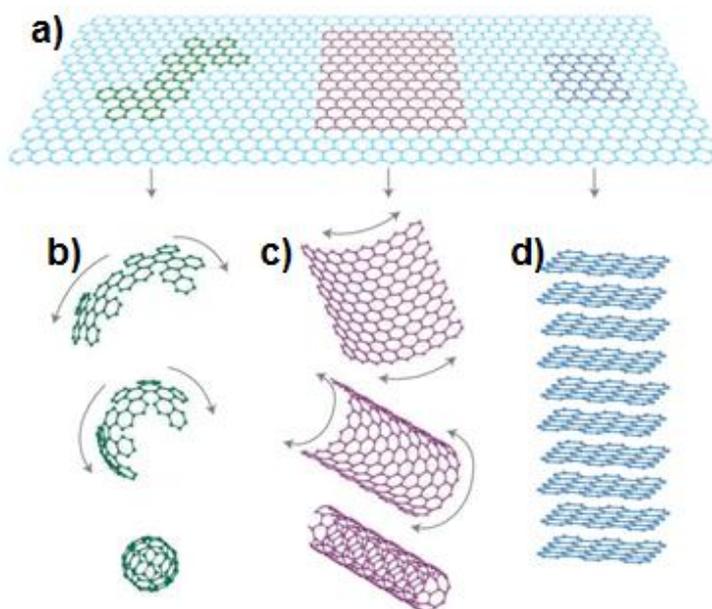


Figura 1 – Grafeno é uma estrutura 2D (a), base para outras formas de grafite. Estruturas 0D são fulerenos (buckyballs) (b), 1D são Nanotubos de Carbono (c) e 3D são grafites (d) e diamantes [10].

Como materiais e nanomateriais apresentam propriedades distintas, uma maneira de unir diferentes propriedades de diferentes materiais e nanomateriais são os compósitos [11]. O grande interesse em polímeros compósitos surge com observações em argila esfoliada e estudos mais recentes com nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, grafite esfoliado (grafeno) e metais nanocristalinos [12]. Compreender as

mudanças de propriedades que ocorrem quando trabalhamos na escala *nano* é de grande importância para a otimização do nanocompósito resultante [12].

1.2. Sensores de gases

Sensores de diversas formas são comuns em nossas vidas e desempenham papéis fundamentais no nosso cotidiano. A nossa própria visão do mundo é definida por sentidos que nos permitem perceber estímulos do ambiente por meio de uma rede de sensores biológicos [13]. Porém, esses sentidos nem sempre são confiáveis, como no caso de nosso tato sentir diferentes temperaturas para materiais termicamente isolantes e termicamente condutores, que estejam em equilíbrio térmico.

Sensores são componentes importantes em sistemas de medição e controle, tanto em áreas de informática, como em áreas da medicina, indústria e no monitoramento ambiental [14]. Na área ambiental, com a grande emissão de gases poluentes na atmosfera, e o impacto direto desses gases no ambiente, sensores para detecção gasosa são cada vez mais requisitados [15].

Um termo amplamente utilizado para dispositivos sensores é o de *transdutores elétricos* (Figura 2), proposto pela “*Instrument Society of America*”. Sendo o transdutor elétrico um dispositivo que fornece um sinal de saída utilizável em resposta a uma medida específica, como por exemplo, reações químicas observáveis entre certos materiais [14], reações essas que podem ser observadas nas mudanças de comportamentos elétricos e ópticos, e mudanças morfológicas e de PH do material usado como base do dispositivo sensor [15, 16].

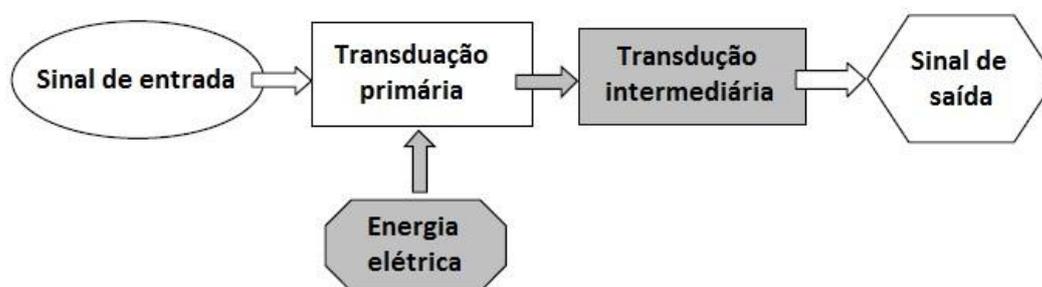


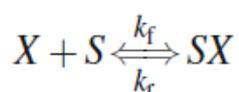
Figura 2 – Diagrama geral de um transdutor elétrico (sensor). Adaptado de [14].

Dependendo da natureza do fenômeno observado e medido, podem-se classificar os sensores como físicos, químicos ou biológicos. Sensores físicos incluem

medidas de entrada como temperatura, tensão mecânica, força, pressão, deslocamento, posição, velocidade, aceleração, luz visível, som, taxas de fluxo, viscosidade, e campos eletromagnéticos. Sensores químicos apresentam medidas de entrada como concentrações de íons, massa atômica, taxas de reações, potenciais de oxidação-redução e concentrações de gás. E sensores biológicos incluem medidas de entradas produzidas biologicamente, incluindo substâncias como anticorpos, glicose, hormônios e enzimas. Biossensores não podem ser confundidos com sensores biomédicos, usados em aplicações como medidas de pressões sanguíneas ou como eletrodos em técnicas de eletrocardiograma [14].

No caso de um sensor químico para gases e vapores, estudo deste trabalho, a partir da interação entre alguma espécie química e o sensor (camada ativa), uma *resposta* (sinal elétrico amplificado) em tempo real é dada. Dependendo da relação de tamanho entre a espécie química e o material sensor, estas interações podem ser de superfície, quando ocorrem adsorções químicas e/ou físicas, ou interações de volume, quando da absorção da espécie química por meio da camada ativa do sensor (efeito de *bulk*). Outro quesito importante para o sensor é sua capacidade de *reversibilidade*, podendo ou não voltar à sua condição inicial depois de cessada a interação com a espécie química desejada [16].

Genericamente, a interação entre uma espécie química (X) e a camada ativa de um sensor (S), tanto em sua interação inicial gerando uma *resposta* quanto em sua situação de *reversibilidade*, pode ser descrita, como por exemplo, pela seguinte situação de equilíbrio:



Onde k_f e k_r são taxas de resposta e reversibilidade, respectivamente, e junto com parâmetros importantes das espécies químicas envolvidas e da camada ativa, são diretamente proporcionais ao funcionamento do sensor. Esta *resposta* à interação primária e sua *reversibilidade* dependem do sensor e de seu ambiente de operação, porém, genericamente, pode-se descrevê-los por sua *curva de resposta* (Figura 3) [16]. Nela, uma grandeza é monitorada no tempo, e a partir do momento onde uma espécie química interage com a camada ativa do sensor, esta grandeza evolui de acordo com

esta interação (região dinâmica), até entrar em uma nova situação de equilíbrio (região de saturação). No caso de um sensor de gases onde ocorre adsorção física (descrito adiante), esta saturação está relacionada aos sítios disponíveis àquela quantidade de gás na atmosfera.

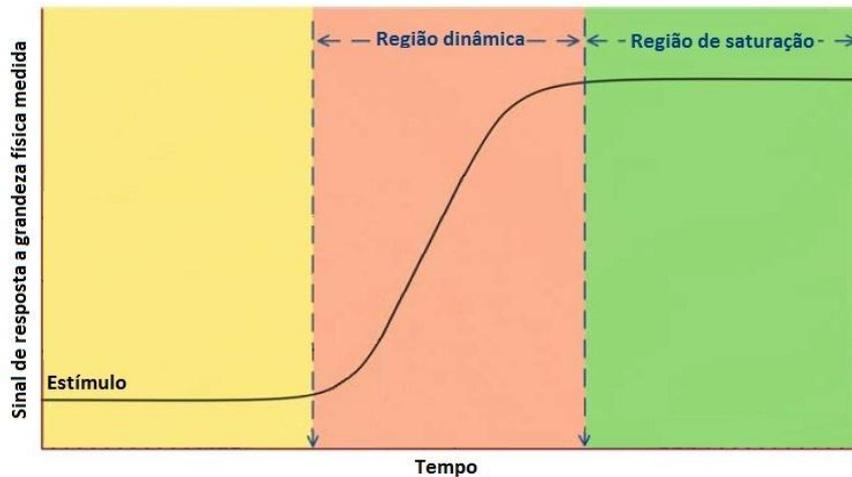


Figura 3 - Curva de resposta para um sensor genérico. Adaptado de [16].

1.2.1. Gases e interações com superfícies

No passado, para sinalizar a diminuição da concentração de oxigênio ou a presença de gases tóxicos no interior de minas de carvão, mineiros usavam canários como sensores biológicos. Sintomas de intoxicação ou morte por asfixia dos pássaros alertavam os mineiros a abandonarem as minas [17]. Com o advento da tecnologia, as principais técnicas para se detectar gases incluem sensores do estado-sólido, catalíticos, eletroquímicos, infravermelhos e fotoiônicos, e também técnicas de espectrografia de massa, cromatografia de gases, detectores a laser, análise de infravermelho pela transformada de Fourier, dentre outras [18]

A lista de gases e vapores tóxicos aos seres vivos ou prejudiciais ao meio ambiente é extensa, e junto a substâncias sólidas e líquidas, são caracterizados como poluentes atmosféricos. A amônia, substância utilizada como parte da caracterização de sensores deste trabalho, constituída pelos elementos nitrogênio e hidrogênio (NH_3) faz parte desta lista, porém, o monitoramento de sua emissão fica resumido a situações específicas, como em processos de produção de fertilizantes e emissões em áreas como avicultura e pecuária, porém, de forma não regulada, tanto que emissões veiculares são ignoradas [19]. É o composto mais estável destes elementos (N e H), e serve como

material de partida para a produção de muitos compostos de nitrogênio comercialmente importantes. A maior parte da amônia na indústria é usada para produção de fertilizantes. Pode ser aplicado diretamente sobre o solo, em solução aquosa (NH_4OH), ou sob a forma de sais, como nitrato de amônio (NH_4NO_3), sulfato de amônio [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$], e vários fosfatos de amônio. Também é utilizado para fabricação de explosivos comerciais, como trinitrotolueno (TNT), nitroglicerina e nitrocelulose. Na indústria têxtil é usada na produção de fibras sintéticas como nylon, em processos de lavagem (limpeza), e como catalizadora na produção de resinas sintéticas [20].

Nas condições normais de temperatura e pressão, a amônia é um gás incolor, possui um odor pungente e densidade de 0,6942 g/L (é menos densa que o ar e que a água). Devido aos pontos de fusão e ebulição serem muito baixos ($-77,7^\circ\text{C}$ e $-33,35^\circ\text{C}$, respectivamente) e ao fato de ser altamente solúvel em água, sendo que à temperatura de 20°C e pressão de 1 atm, um volume de água dissolve 702 volumes de amônia, resultando em uma solução alcalina, é encontrada comercialmente como solução aquosa de dosagem 28-30 % e massa molar 35,05 g/mol, com a denominação de Hidróxido de amônio (NH_4OH) (ou amoníaco) [21].

Fenômenos químicos e físicos, como adsorção e dessorção de moléculas sobre uma superfície, podem mudar o comportamento elétrico do material, alterando, por exemplo, sua resistência elétrica. Materiais condutores e semicondutores possuem elétrons livres que podem se movimentar pela rede do material. Quando existe uma queda de tensão U devido à atuação de um campo elétrico externo, os elétrons livres passam a se movimentar ordenadamente em uma corrente elétrica I . A razão da queda de tensão U pela corrente I é a resistência elétrica R do material (equação 1) [22]:

$$R = \frac{U}{I} \quad (1)$$

A unidade de resistência elétrica no Sistema Internacional de Unidades é o Volt/Ampére (V/A), denominada Ohm (Ω). Em muitos materiais, a resistência elétrica não depende da tensão nem da corrente elétrica. Estes são chamados materiais ôhmicos [22].

Na adsorção, moléculas de um determinado gás permanecem sobre a superfície de um material sólido, e podem fazer isso de duas maneiras: Adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Na fisissorção, a interação entre as

moléculas do gás e as moléculas da superfície se dá por forças de Van der Waals, que são de longo alcance, porém fracas. Na quimissorção, as moléculas do gás se unem à superfície por ligações químicas, geralmente covalentes, e essa molécula adsorvida pode, devido às forças de valência dos átomos da superfície, ser decomposta [23].

O que caracteriza a cobertura da superfície para adsorção é a relação entre os *sítios de adsorção*¹ disponíveis e os ocupados, dada pela equação 2:

$$\theta = \frac{\text{número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{número de sítios de adsorção disponíveis}} \quad (2)$$

Onde $\theta = V/V_\infty$ é o *grau de recobrimento* (ou *fração de recobrimento*) da superfície por um adsorvato², sendo V o volume do adsorvato adsorvido e V_∞ o volume de adsorvato correspondente a uma cobertura completa da superfície por uma monocamada molecular. A taxa de adsorção, $d\theta/dt$, mostra a frequência da mudança da cobertura da superfície, podendo ser determinada por observação da variação de θ com o tempo [23].

Espécies alotrópicas do carbono como os *nanotubos de carbono*, tem atraído a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos, devido às suas interações com a atmosfera ao seu redor [24], especialmente, com o gás O_2 [25]. Vários trabalhos mostram diferentes métodos de como pesquisadores constroem dispositivos sensores, levando em conta reações químicas entre os NTC e a atmosfera ao qual estão inseridos [15, 24, 26-31].

1.3. Nanotubos de Carbono (NTC)

Nanotubos de carbono foram descobertos inesperadamente no ano de 1991, durante um estudo sobre fulerenos, pelo pesquisador Iijima [32]. Esse material é considerado uma forma alotrópica do carbono de uma dimensão, pois a razão entre seu comprimento e seu diâmetro é muito grande, podendo apresentar diâmetros da ordem de nanômetros com comprimentos que podem alcançar centímetros [33].

As ligações carbono-carbono nos NTC, assim como nos fulerenos, grafeno e grafite (outras formas alotrópicas do carbono), são do tipo sp^2 (Figura 4), onde um átomo de carbono está ligado a outros três átomos vizinhos em uma rede hexagonal planar, que tornam o material tenaz e opaco, além de poder ser condutor elétrico devido

¹ Sítios de adsorção: posições na superfície do adsorvente aptas a adsorver moléculas de um determinado gás.

² Adsorvato é a substância que é adsorvida sobre a superfície (adsorvente).

à existência de uma direção do orbital p_z não hibridizado, permitindo que alguns elétrons estejam delocalizados entre os átomos de carbono [34].

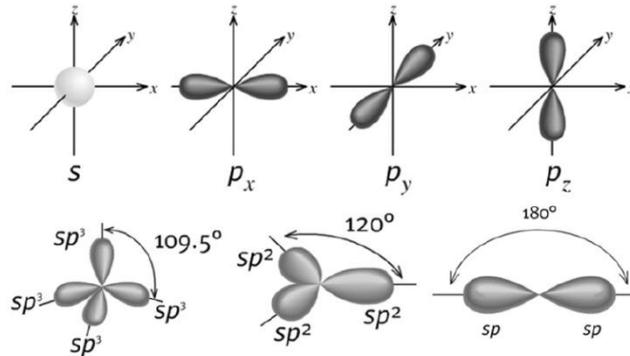


Figura 4 – Esquema de diferentes formas de hibridização para o carbono [33].

De acordo com a forma como uma folha de grafeno é enrolada³, o NTC pode assumir certa quiralidade⁴ com propriedades eletrônicas diferentes, sendo três: Armchair, Zigzag e Chiral [35]. Pode-se descrever cada uma destas formas pelo chamado vetor Chiral (C), que define a posição dos sítios da rede hexagonal do grafeno (Figura 5) [36].

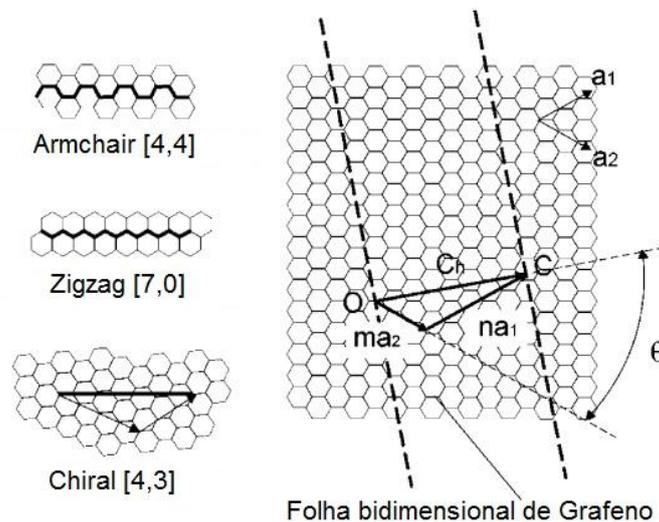


Figura 5 – Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno. Adaptado de [35].

³ Para a produção do Nanotubo de Carbono não se enrola, na realidade, uma folha de grafeno. O fato de se dizer “como uma folha de grafeno está enrolada” é somente para fins didáticos.

⁴ Quiralidade: para os NTC, são suas simetrias axiais.

Vetor este que é definido por dois números inteiros (n,m) , chamados *índices de Hamada* [37], e por vetores unitários a_1 e a_2 ($C = na_1 + ma_2$) da rede hexagonal [37]. Quando $[n-m] = 3q$, e q é um número inteiro, o nanotubo apresenta propriedades metálicas ou semimetálicas, e as outras espécies são semicondutoras [38]. Nanotubos de carbono *armchair* ($n = m$) são metálicos, enquanto nanotubos *zigzag* ($n, m = 0$) e *chiral* ($n \neq m \neq 0$) podem ser metálicos ou semicondutores (Figura 6) [39].

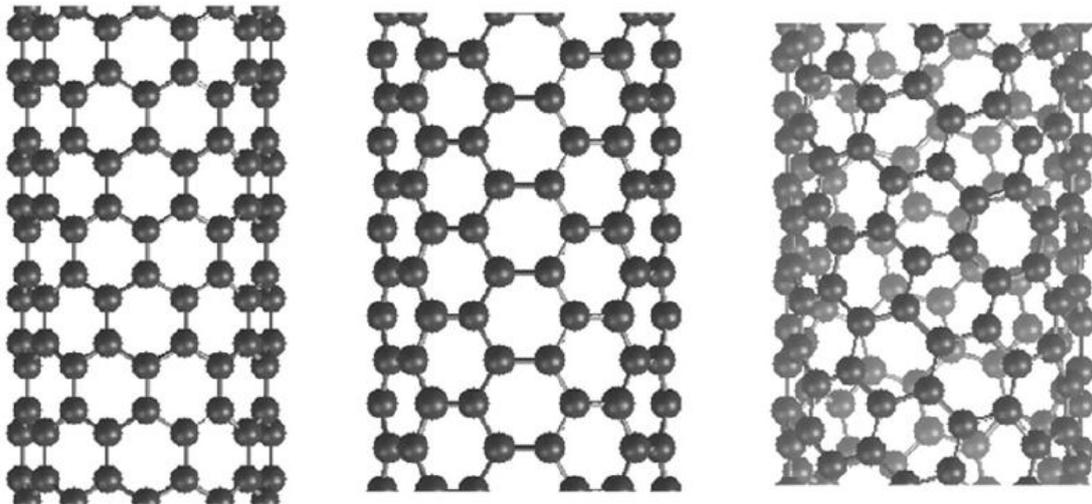


Figura 6 – Nanotubos de carbono de parede única, com diferentes quiralidades: zigzag (a esquerda), armchair (no centro) e chiral (a direita) [40].

Além de sua quiralidade, nanotubos de carbono podem ser divididos em outras duas categorias, os de parede única (SWCNT – *Single Wall Carbon Nanotubes*) e os de paredes múltiplas (MWCNT – *Multiple Wall Carbon Nanotubes*) [41].

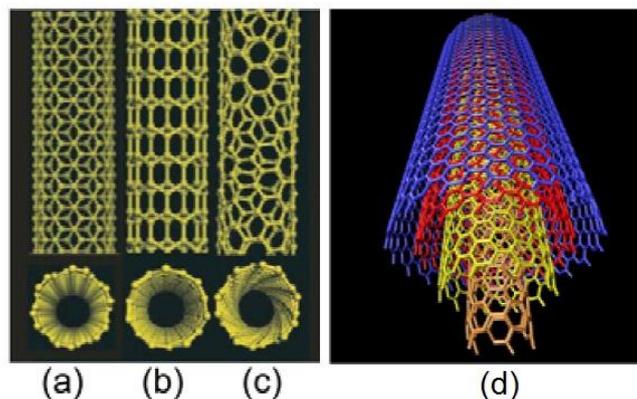


Figura 7 – (a) SWCNT Armchair. (b) SWCNT Zigzag. (c) SWCNT Chiral e (d) MWCNT. Adaptada de [39].

Cada SWCNT apresenta uma única quiralidade, porém, MWCNT apresentam nanotubos concêntricos uns aos outros, que podem cada um, apresentar diferentes quiralidades entre eles (Figura 7) [41].

O átomo de carbono possui seis elétrons ($1s^2 2s^2 2p^2$), sendo quatro elétrons de valência. Como os orbitais 2s e 2p podem se hibridizar formando orbitais sp , sp^2 e sp^3 , pode-se ter diferentes estruturas compostas de átomos de carbono [42]. Como escrito anteriormente, nanotubos de carbono possuem ligações sp^2 entre os átomos ao longo de seu comprimento (ao longo da parede do tubo têm-se ligações σ que formam a rede hexagonal), e um orbital p_z livre paralelo à superfície cilíndrica (Figura 8).

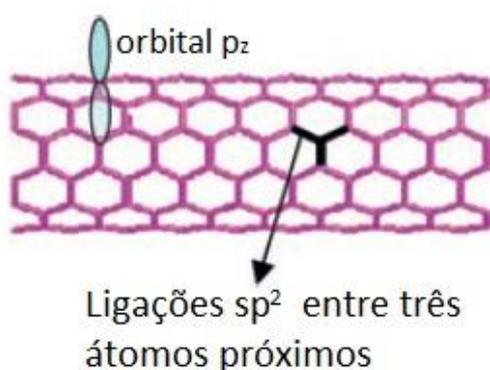


Figura 8 – Estrutura de ligação de um nanotubo. O carbono tem quatro elétrons de valência. Três desses elétrons estão ligados aos átomos de carbono vizinhos por ligações sp^2 . O quarto elétron está em um orbital p_z não hibridizado perpendicular à superfície cilíndrica. Adaptado de [40].

Este orbital p_z perpendicular à superfície do nanotubo forma uma rede π delocalizada através do nanotubo, que é responsável pelas suas propriedades eletrônicas e pela fraca interação de Van-der-Waals entre diferentes tubos, no caso de MWCNT [43].

1.3.1. Síntese dos Nanotubos de Carbono

Entre os métodos mais comuns para sintetizar nanotubos de carbono tem-se, descarga de arco de carbono (*carbon arc discharge – CAD*), vaporização de grafite por pulso de laser (*pulse laser vaporization – PLV*) e deposição de vapor químico (*chemical vapour deposition – CVD*) [44]. Estes três métodos de síntese de NTC são descritos a seguir.

1.3.1.1. Síntese de Nanotubos de Carbono por CAD

Nesta síntese, eletrodos de carbono de alta pureza são usados para a produção de nanotubos de carbono, e também para produção de outras nanoestruturas de carbono. Os eletrodos se encontram em uma atmosfera de gás nobre, uma diferença de potencial é estabelecida entre eles formando uma descarga elétrica, com temperaturas entre 2400 K e 6000 K, vaporizando parte dos eletrodos e formando nanoestruturas de carbono, incluindo nanotubos e fulerenos. Esse vapor de carbono resultante contém muitas espécies de estruturas, o que acarreta um tratamento posterior ao processo para selecionar as espécies pretendidas, aumentando o custo de produção, sendo essa a principal desvantagem desse método [45].

1.3.1.2. Síntese de Nanotubos de Carbono por PLV

Nesta síntese, um alvo de grafite dentro de um tubo de quartzo (selado a vácuo) é colocado no interior de um forno com alta temperatura (1200°C). Pulsos de laser (Nd:YAG) atingem o alvo vaporizando o grafite e formando uma espécie de fuligem contendo SWCNT, MWCNT e fulerenos. Durante os pulsos a laser, um fluxo de argônio é mantido através do tubo de quartzo levando a fuligem formada até uma superfície coletora, refrigerada com água, onde se depositam os nanotubos e fulerenos [45]. Esse método apresenta a vantagem de produzir NTC com baixo teor de impurezas, porém, produzem-se baixas quantidades devido o custo elevado.

1.3.1.3. Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD

Por CVD, a síntese de Nanotubos de Carbono preenchidos por ferro ou óxido de ferro, é realizada pela pirólise de ferroceno misturados em uma atmosfera de argônio pobre em oxigênio [46]. Um vidro poroso Vycor (PVG - *porous Vycor glass*, que é um vidro de sílica poroso), com poros variando de tamanho entre 2 e 20 nm, e com densidade de porosidade de 26% de seu volume, e as paredes de um tubo de quartzo são usadas para crescimento do substrato que dá origem aos MWCNT, preenchidos com óxido de ferro [46].

Essa forma de síntese é a que apresenta melhor custo benefício, pois permite a produção contínua de NTC em escala industrial (alta produção e baixo custo). Também é vantajosa devido à possibilidade de se controlar parâmetros de crescimento (organização, posição e alinhamento, por exemplo) e características como a formação de SWCNT e/ou MWCNT [47].

1.3.2. Nanotubos de Carbono como base para sensores de gases.

NTC como material sensível para sensores tem sido o objeto de estudo de muitos pesquisadores, isto devido a mudanças em suas propriedades elétricas quando expostos a gases na atmosfera ao seu redor, em particular, exposição a O₂, NO₂ ou NH₃ [25-28] [30, 31], [48]. Estudos teóricos mostram que estas mudanças se dão devido à adsorção das moléculas do gás na superfície do nanotubo (fisissorção, onde as moléculas do gás e da superfície encontram-se unidas por forças de Van der Waals). Para tanto, várias técnicas de sínteses e deposições de NTCs, tanto de paredes únicas quanto de paredes múltiplas, são elaboradas e descritas em diferentes dispositivos, mostrando sensibilidades para quantidades gases e vapores desde PPB a altas concentrações.

Jing Li et al. [30], demonstram um dispositivo sensor onde NTC de paredes simples são depositados por *casting*⁵ sobre eletrodos interdigitados de ouro, trabalhando a temperatura ambiente e conseguindo detecções para valores inferiores limites de 44 PPB para NO₂ e 262 PPB para nitrotolueno, com tempos para detecção da ordem de segundos e tempos de recuperação da ordem de minutos, apresentando sensibilidades da ordem de 6%. Em *S. Chopra et al.* [26], um dispositivo constituído de um disco circular ressonante recoberto de NTC de paredes simples apresenta sensibilidades para concentrações abaixo de 100 PPM para gases polares, como NH₃ e CO, e também para gases não polares, como He, Ar, N₂ e O₂. *C.E. Cava et al.* [48] aplicam NTC de paredes múltiplas, depositados sobre eletrodos interdigitados através de um método automontado, em dispositivos sensores de gases, que apresentam sensibilidades para detecção de O₂ 3,4 vezes maiores que para dispositivos fabricados com deposição de NTC por *casting*, operando a temperaturas em torno de 160°C apresentando tempos de recuperação de 0,9s.

1.4. Polímeros Condutores

Inicialmente materiais poliméricos eram utilizados em aplicações onde suas altas resistências elétricas os tornavam importantíssimos materiais para aplicações em isolamentos elétricos. Porém, com a descoberta dos polímeros condutores conjugados, que ocorreu efetivamente e inesperadamente em 1976, no laboratório de Hideki Shirakawa, no Instituto de Tecnologia de Tóquio [49], as aplicações para polímeros deixaram de ser exclusivamente em isolamentos elétricos, e passaram também a serem

⁵ Casting: Método de deposição por espalhamento de uma solução sobre uma superfície.

aproveitadas suas características condutoras e semicondutoras. Polímeros conjugados apresentam sequência alternada entre ligações simples e ligações duplas (Figura 9), onde cada ligação dupla contém uma ligação σ localizada (formando forte ligação química) e uma ligação π mais fraca (Figura 10) [50-52].

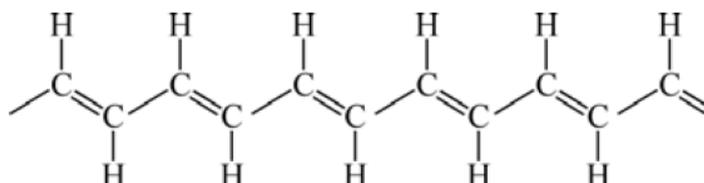


Figura 9 – Estrutura molecular do Poliacetileno, onde vê-se a alternância entre ligações simples e duplas ao longo da cadeia polimérica. Adaptado de [47].

Os elétrons das ligações σ são localizados e, sendo as ligações π mais fracas, elétrons destas ligações nesses sistemas são delocalizados, gerando elétrons livres que se movimentam ao longo da estrutura polimérica (Figura 10) [50-52], fator importante para o polímero ser condutor elétrico.

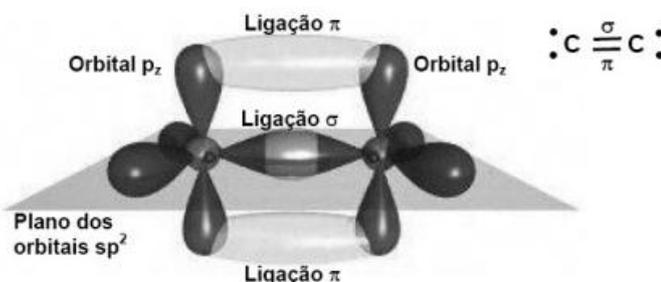


Figura 10 – Orbitais híbridos do carbono formando as ligações σ e π [49].

Outro importante fator para a existência de condução elétrica em polímeros é o processo conhecido como *doping*, onde elétrons são removidos do material por oxidação (*p-doping*), ou inseridos no material por redução (*n-doping*) por agentes de transferência de carga [50, 51].

Desde o descobrimento do polímero condutor poliacetileno, dopado com iodo, outros polímeros conjugados vem sendo descritos com polímeros condutores, tais como

o polipirrol, a polianilina, politiofeno, poli (p-fenileno), poli (p-fenileno vinileno), poli (2,5- tienileno vinileno), entre outros (Figura 11) [50].

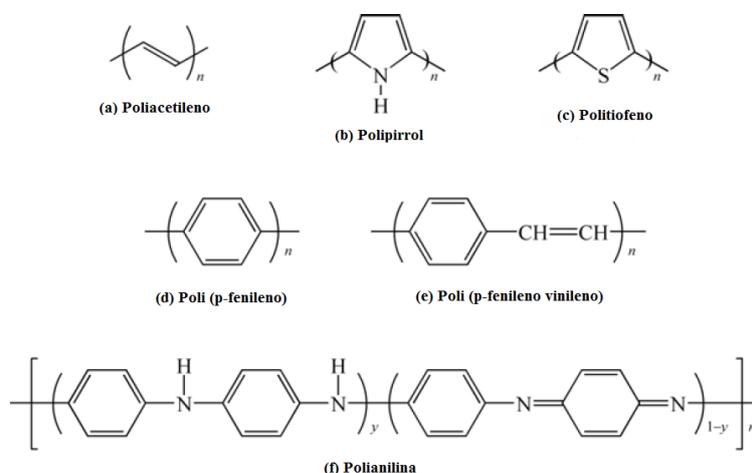


Figura 11 – Estrutura molecular de alguns polímeros condutores. (a) Poliacetileno. (b) Polipirrol. (c) Politiofeno. (d) Poli (p-fenileno). (e) Poli (p-fenileno vinileno). (f) Polianilina. Adaptado de [47].

Os mecanismos de dopagem são específicos para cada tipo de polímero, e dependendo do processo e do grau de dopagem, os valores para condução elétrica em alguns polímeros conjugados podem atingir entre 10^5 S/m e 10^8 S/m (caso do poliacetileno) [53].

1.4.1 Polianilina (PANI)

A polianilina vem sendo investigada por muitos anos, e atrai atenções como polímero condutor por diversas razões – entre elas, por apresentar um monômero barato, reação de polimerização constante, alto rendimento, e excelente estabilidade ambiental [54]. Uma de suas formas, o sal esmeraldina, apresenta propriedades condutoras interessantes, com ordens de condução (10^0 S/cm) maiores que de semicondutores comuns (10^{-9} S/cm), e menores que metais tradicionais (a partir de 10^4 S/cm) [55].

A polianilina é geralmente sintetizada por oxidação direta da anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) usando um oxidante químico apropriado (como $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , Cr_2O_4 , H_2O_2 , entre outros), ou por oxidação eletroquímica, com diferentes materiais como eletrodos [56]. Após a polimerização, é geralmente encontrada sob as formas bases leucoesmeraldina (totalmente reduzida), pernigranilina (totalmente oxidada) e esmeraldina (com 50% de forma reduzida e 50% de forma oxidada, estando sob a cor azul) (Figura 12) [57]. A polianilina pode ser dopada ou desdopada por protonação, quando um íon H^+ do ácido liga-se ao nitrogênio da parte oxidada da PANI, não ocorrendo alteração no número de

elétrons na cadeia polimérica, formando sais. Um dopante químico é uma substância que pode mudar drasticamente propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e / ou estruturais do polímero, e é acompanhada por um aumento na taxa condutividade. O sal esmeraldina (verde) é a forma mais condutora da polianilina (Figura 13) [58].

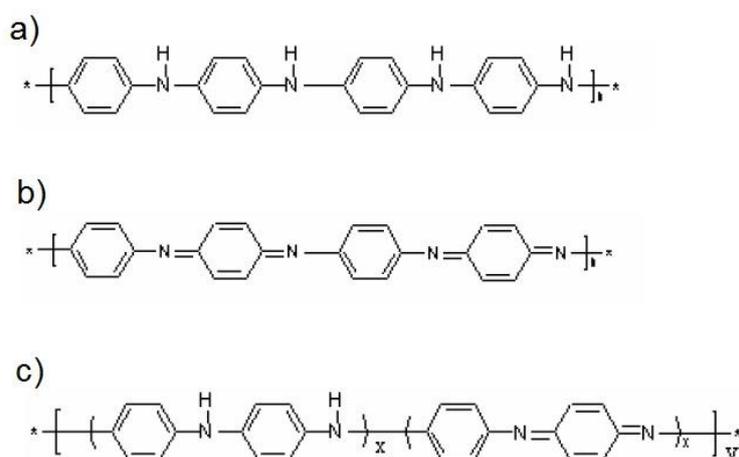


Figura 12 – a) Base Leucoesmeraldina. b) Base Pernigranilina. c) Base Esmeraldina. Adaptado de [54].

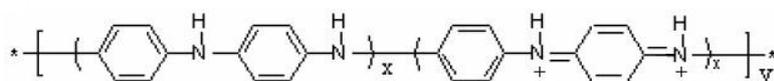


Figura 13 – Sal Esmeraldina.

Basicamente, a forma base esmeraldina pode ser descrita como $[(1A)(2A)]_n$, sendo $(1A) \rightarrow (B - NH - B - NH -)$ e $(2A) \rightarrow (B - N = Q = N -)$, onde B representa um benzeno e Q representa um anel quinoide. Para o sal esmeraldina, pode-se escrever sua estrutura como $[(1S)^+(C)^-]_n$, sendo $(1S)^+ \rightarrow (B - NH - B - NH -)^+$ onde $^+$ representa um elétron desemparelhado em um orbital semi preenchido, caracterizando um estado metálico, e $(C)^-$ é o contra íon (Cl^- , ClO_4^- , HSO_4^- , CS^- , ...) [59] [60].

Mudanças nas propriedades físicas e químicas da PANI em resposta a estímulos externos são usadas em várias aplicações, como sensores, eletrodos orgânicos e atuadores [55].

1.5. Compósitos entre Polianilina e Nanotubos de Carbono

Devido às propriedades físicas e químicas dos nanotubos de carbono e da polianilina, pesquisas recentes revelam que propriedades distintas de cada material são reforçadas em compósitos formados pelos dois, como por exemplo, suas propriedades mecânicas e térmicas tornando-se mais estáveis [61, 62].

Métodos de síntese de compósitos formados por PANI e nanotubos de carbono encontrados na bibliografia compreendem, entre os principais, mistura direta dos materiais, polimerização *in situ* em meio contendo NTC e polimerização eletroquímica em eletrodos contendo NTC [62].

Algumas explicações sobre modelos de interação onde NTC interagem seletivamente com anéis quinoide da PANI (com *doping* tipo *p*) são encontradas na literatura, sugerindo complexos sistemas de transferência de carga elétrica entre os NTC e a PANI [63-66].

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é o estudo e o desenvolvimento de dispositivos sensores de gás amônia (NH_3), baseados em filmes de camada ativa de compósitos de nanotubos de carbono e polianilina (NTC/PANI).

2.2. Objetivos específicos

Sabendo da sensibilidade já apresentada por sensores de filmes de PANI à amônia [67-69], tem-se como objetivos específicos, neste trabalho de mestrado, verificar as mudanças no comportamento dos dispositivos, como sensibilidade, tempos de resposta, tempos de recuperação e reprodutibilidade quando da inclusão de NTC formando um compósito com a PANI, e quando os dispositivos sensores são construídos com diferentes proporções de NTC/PANI.

3. Procedimentos Experimentais

3.1. Materiais e equipamentos

Para construção dos dispositivos foram utilizados os materiais nanotubos de carbono, anilina para polimerização e amônia para detecção, listados a seguir. Foram realizados também caracterizações morfológicas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica, e caracterizações espectroscópicas por espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível, especificadas a seguir. A construção dos dispositivos e do sistema de caracterização de sensores é descrita na seção 3.2.

3.1.1. Nanotubos de Carbono

Para a preparação dos filmes do compósito NTC/PANI foram usados nanotubos de carbono de multicamadas (MWCNT), produzidos pela empresa CNT CO. LTD[®], sintetizados pelo método CVD, com diâmetros de até 40 nm (diâmetro médio de 20 nm), comprimentos variando entre 1 μm e 25 μm , com pureza maior que 95 % em peso e área superficial específica entre 150 m^2/g e 250 m^2/g .

3.1.2. Anilina

A anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) utilizada para a polimerização é da marca Synth[®], encontra-se no estado líquido a temperatura ambiente (ponto de fusão: $-6,2\text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição: $184\text{ }^\circ\text{C}$) e bidestilada.

3.1.3. Amônia

A amônia (NH_3) utilizada para se conseguir a proporção ideal em PPM ou PPB no cilindro adaptado é proveniente de hidróxido de amônio P.A. (NH_4OH), da marca Vetec[®], solução aquosa de amônia, com dosagem de 28 % a 30 %.

3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas a partir de filmes de Nanotubos de Carbono com Polianilina na forma de Base Esmeraldina sobre substrato de silício, com equipamento Mira FEG-SEM (TESCAN).

3.1.5. Espectroscopia Raman

A análise pela técnica de espectroscopia Raman foi realizada com equipamento Renishaw, com laser de Ar^+ com comprimento de onda 514,5 nm, potência de 1 mW, focado por uma lente objetiva de 50x com uma resolução espacial de 1 μm .

3.1.6. Microscopia de Força Atômica

As imagens dos compósitos com dopagem primária de ácido canforsulfônico (HCSA, $C_{10}H_{16}O_4S$) e dopagem secundária de HCSA mais *m*-cresol e proporção 1/1 a partir da técnica de microscopia de força atômica foram realizadas com equipamento Shimadzu SPM 9500J3, em modo dinâmico, com ponta de constante elástica $K = 32N/m$, frequência de ressonância em 327,4 kHz e auto tune em 327,2 kHz, com frequência de varredura em 1Hz e resolução de 256X256 linhas. Já as imagens dos compósitos com dopagem primária de H_2SO_4 com proporções 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10 foram realizadas com equipamento Shimadzu SPM-9700, nas mesmas condições descritas anteriormente.

3.1.7. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

Os espectros UV-Vis foram coletados em um equipamento Shimadzu UV-2450, na faixa espectral de 200 a 1100 nm, a partir de filmes de nanotubos de carbono com polianilina sob a forma Base Esmeraldina e sob a forma Sal Esmeraldina sobre substrato de quartzo, a temperatura ambiente.

3.2. Processo de fabricação dos dispositivos e do sistema de caracterização de sensores

A construção dos dispositivos e do sistema de caracterização de sensores se deu em três etapas: primeiro com a fabricação dos eletrodos de cromo e ouro, segundo com a síntese e deposição dos filmes de NTC/PANI sobre estes eletrodos e o processo de dopagem, e terceiro com a adaptação do sistema de caracterização, que envolveu a construção da sonda suporte para o sensor, a adaptação do cilindro para mistura de gases e a construção da câmara para medidas em baixo fluxo. Estes processos são descritos a seguir.

3.2.1. Fabricação dos Eletrodos de Cr/Au

Os eletrodos interdigitados foram construídos a partir de filmes de Cromo (Cr) e Ouro (Au), metalizados sobre substrato de vidro, a partir da técnica de *sputtering*⁶ (para a metalização com cromo foi usada a metalizadora da marca Quorum, modelo Q150T ES, do GQM-UFPR, com tempo de deposição de 3 minutos, e para a metalização com ouro foi utilizada a metalizadora da marca Balzers, modelo SCD030 – Balzers Union

⁶ Sputtering: Método de recobrimento de uma superfície por um material a partir da técnica de pulverização catódica.

FL 9496 Balzers, do Centro de Microscopia Eletrônica – UFPR, com tempo de deposição de 3 minutos), com máscara feita de material fotorresistivo [construído com *Negative Photoresist Kit* (referência 654892), da fabricante *Sigma-Aldrich* [70], a partir de fotolitografia comum]. A escolha dos metais (Cr e Au) para os eletrodos se deram devido a boa aderência do cromo sobre o substrato de vidro, e boa aderência do ouro sobre o cromo, além de o ouro ser um ótimo condutor elétrico e diminuir a resistência de contato entre o eletrodo e o nanocompósito. As etapas da construção dos eletrodos são descritas a seguir:

- Limpeza com solução “Piranha” (solução de H_2SO_4/H_2O_2 , 4:1 a 80 °C para remover matéria orgânica da superfície) [71] do substrato de vidro e secagem com fluxo de N_2 .
- Aplicação do material fotorresistivo (solução 1/1 com tíner) sobre substrato de vidro com sistema de *spin-coating*, utilizando *Spin Coater Cee Model 200*, em 800 RPM durante 120 segundos.
- Pré-cozimento do substrato de vidro com material fotorresistivo de 20 minutos a 82 °C.
- Exposição do filme fotorresistivo à luz ultra-violeta (10 mW/cm^2) por 10 segundos.
- Limpeza com banho revelador do material fotorresistivo por 60 segundos, seguido de limpeza com álcool isopropílico ($CH_3CHOHCH_3$) e secagem com nitrogênio (N_2) comprimido.
- Pós-cozimento do substrato de vidro com material fotorresistivo revelado em forno a 120 °C.
- Metalização com Cromo (Cr) e Ouro (Au) sobre o substrato com filme de material fotorresistivo revelado utilizando a técnica de “*sputtering*”.
- Remoção do material fotorresistivo não exposto a luz ultra-violeta, juntamente com os metais sobrepostos nessas regiões, com banho de clorofórmio quente, mais 10% em volume de removedor, sob agitação mecânica.

Um esquema das etapas é mostrado na Figura 14. Após o término, os eletrodos ficam com a geometria mostrada na Figura 15.

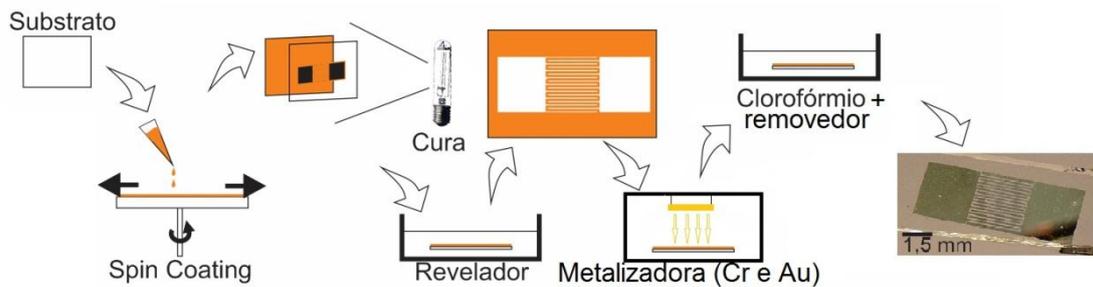


Figura 14 – Representação esquemática das etapas para obtenção dos eletrodos interdigitados. Adaptada de [15].

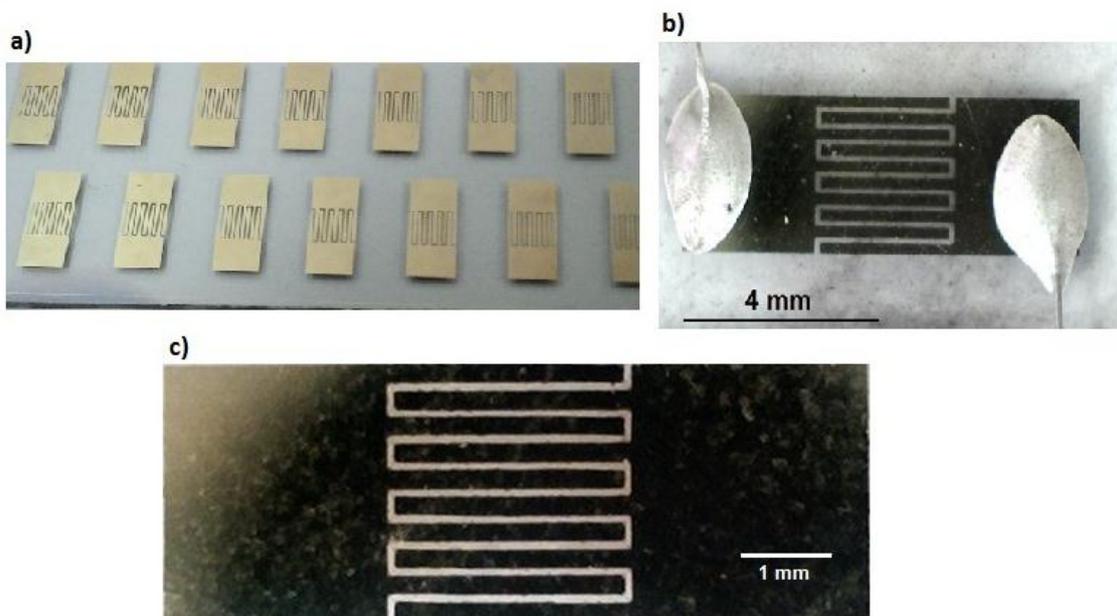


Figura 15 – Fotos de eletrodos interdigitados com contatos de Cromo (Cr) e Ouro (Au). a) Vários eletrodos construídos a partir de litografia comum. b) Eletrodo com filme de NTC/PANI e contatos elétricos com cola de prata. c) Eletrodo interdigitado.

3.2.2. Síntese e deposição do filme de NTC/PANI sobre os eletrodos interdigitados

Para este trabalho foram sintetizados filmes de polianilina com nanotubos de carbono de múltiplas camadas *in situ*, por meio do método automontado, uma polimerização em sistema bifásico, com solução ácida (água e H_2SO_4) e tolueno [62]. Este método é inovador e foi criado pelo *Grupo de Química de Materiais (GQM)*, do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, liderado pelo Professor Dr. Aldo J. G. Zarbin. Os eletrodos encontram-se no fundo do recipiente onde é sintetizado o filme, que é formado na interface solução ácida/tolueno, e então emergidos

passando através do filme formado, que fica depositado sobre os contatos (Figura 16 e Figura 17) [72, 73].

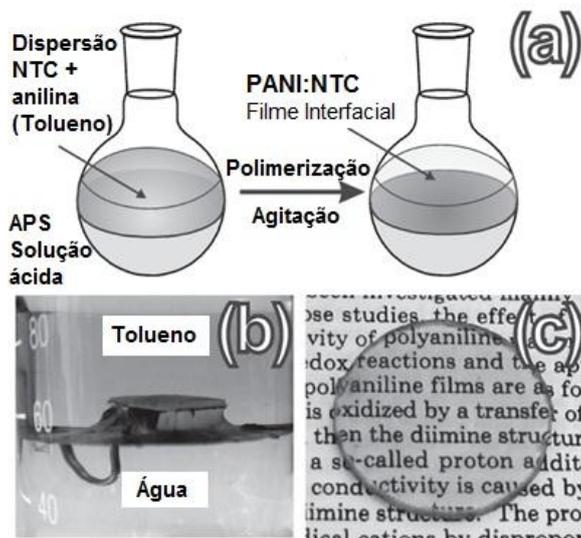


Figura 16 – Esquema para obtenção de filmes de PANI e NTC/PANI, através do método automontado. a) Dispersão de NTC e anilina em meio aquoso, agitação de 24h e formação do filme na interface dos líquidos. b) “Pesca” do filme sobre o substrato. c) Filme de Polianilina mais NTC. Adaptado de [67]



Figura 17 – Béquer contendo polianilina com nanotubos de carbono na interface água/tolueno [59].

Inicialmente foram sintetizados quatro diferentes filmes, todos com a mesma quantidade de MWCNT (0,35 mg), porém com diferentes quantidades de anilina para polimerização, sendo 5 μL , 15 μL , 35 μL e 50 μL , para testes da melhor relação proporção polianilina / sensibilidade do sensor. De acordo com as quantidades mínimas de NTC e anilina utilizadas na síntese, as proporções foram denominadas 1/1 (0,35 mg

de NTC e 5 μL de anilina), 1/3 (0,35 mg de NTC e 15 μL de anilina), 1/7 (0,35 mg de NTC e 35 μL de anilina) e 1/10 (0,35 mg de NTC e 50 μL de anilina). Estas quantidades foram escolhidas de acordo com dados encontrados na literatura, que indicam que a partir de 73% em peso de PANI no compósito, cessa-se o revestimento dos NTC por PANI que então é depositada livremente sobre a superfície do filme formado [74]. Destas proporções, duas estão abaixo deste valor (1/1 e 1/3), uma encontra-se próxima ao limite (1/7) e uma acima (1/10).

3.2.2.1. Dopagens primária e secundária

Os filmes com polianilina e nanotubos de carbono são formados na interface solução ácida/tolueno. Após a polimerização, a polianilina encontra-se dopada primariamente (como sal esmeraldina) devido ao ácido sulfúrico (H_2SO_4) utilizado pelo método automontado, apresentando uma cor esverdeada. Após um banho em solução de hidróxido de amônio ($\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$), a polianilina é desdopada, ficando sob a forma base esmeraldina, apresentando uma cor azulada. Para se conseguir a forma sal esmeraldina com dopagem primária em ácido camforsulfônico (HCSA) são realizados banhos em solução molar de HCSA. E para dopagem secundária em HCSA mais *m*-cresol, são realizados banhos, primeiramente em solução molar de HCSA, e em seguida com *m*-cresol (um dos isômeros do cresol, também conhecido como 3-metil fenol e *m*-hidroxitolueno [75]).

3.2.3. Sistema de Caracterização de sensores

O sensor consiste em um filme de nanocompósito de NTC/PANI (concentração de PANI e dopagem são específicas para cada dispositivo) depositado sobre eletrodo interdigitado de cromo e ouro (Cr/Au). Os eletrodos são conectados a sonda do sensor (descrita adiante) por contatos elétricos aderidos por cola de prata (Figura 18).

A sonda que suporta o sensor é um adaptador tipo rosca, também de latão e preenchido por material inerte aos gases (cerâmica ou adesivo epóxi), contendo quatro contatos elétricos independentes. Desses contatos elétricos, dois (Figura 18B e C) são responsáveis por fazer o contato com o sensor (Figura 18A). A conexão elétrica da sonda com os equipamentos de medida é feita por meio de um conector de oito pinos comercial conectado a um cabo de oito vias blindado, sendo que quatro pinos são desabilitados.

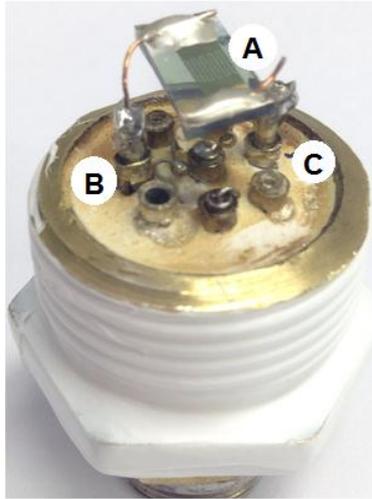


Figura 18 – Sonda com sensor de NTC/PANI.

O sistema de caracterização de sensores foi adaptado a partir do equipamento criado pelo Professor Doutor Carlos Eduardo Cava, em seu trabalho de tese de doutorado [24]. Consiste em um sistema com válvulas solenoides e fluxômetros (rotâmetros) interligados por tubos de latão (cobre/zinco), de diâmetro interno de 25 mm, e mangueiras de poliuretano, com diâmetro interno de 4 mm (Figura 19), e também por cilindros com volume de 10 L cada, adaptados para a mistura dos gases a serem analisados (Figura 20). Em determinada seção dos tubos encontra-se a câmara onde está alocada a sonda com o sensor (Figura 19 H). Duas válvulas solenoides controlam a entrada do gás base (ar comprimido seco) (Figura 19 B) e do gás a ser medido [amônia (NH_3)] (Figura 19 C). Os fluxos do gás base e do gás estudado, antes de chegarem às válvulas, são controlados por fluxômetros (rotâmetros) comerciais (um para cada gás) (Figura 19 F e G), calibrados especificamente para os gases desejados. Todos os gases passam por um sistema de secagem, constituído de filtros comerciais (NORGREN H12[®] B07-2CR-M1KA), antes de entrarem no sistema a fim de evitar a influência da umidade. Uma terceira válvula solenoide (Figura 19 D) posicionada antes da válvula de entrada do gás a ser analisado abre-se durante alguns centésimos de segundo, antes deste gás ser injetado na câmara do sensor, liberando gás para fora do sistema para que a pressão diminua e não comprometa a medida, devido a turbulências. E uma quarta válvula solenoide posicionada após a amostra (Figura 19 E), permanecendo sempre aberta, controla a saída dos gases para fora do sistema.

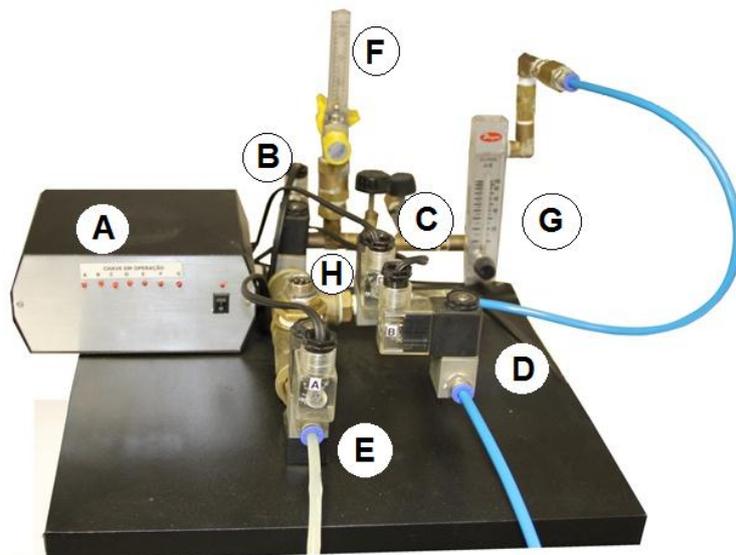


Figura 19 – Sistema de caracterização de gases com controle de válvulas solenoides (A), válvulas solenoides (B, C, D e E), fluxômetros (F e G), sonda com sensor (H), tubulação metálica e mangueiras.

O controle das válvulas solenoides (Figura 19 A) é feito via computador por um programa em linguagem Basic[®], e por um sistema composto de um transformador (110 V – 5 V para operação das válvulas) e um circuito eletrônico.



Figura 20 – Cilindro adaptado para misturas gasosas.

Com relação aos cilindros adaptados para a mistura dos gases a serem analisados (Figura 20), um determinado volume do solvente a ser analisado é inserido no cilindro e

então, o cilindro é preenchido por ar comprimido até que se atinja a pressão específica para se ter a quantidade desejada de partículas do gás, em PPM ou PPB. No momento desejado esta mistura é inserida ao fluxo de gás base (ar comprimido seco) e chega até o sensor.

Para medidas em fluxos muito baixos, ou em atmosfera estática, um sistema que conta com uma câmara, entradas e saídas para purga do volume, entrada para o gás (ou líquido a se vaporizar) a ser medido e entrada para a sonda do sensor é usado. Nele, as purgas e baixos fluxos de gás base são controlados por um fluxômetro (rotâmetro) e a entrada do gás a ser medido é realizada manualmente (Figura 21).



Figura 21 – Câmara com entrada e saída para fluxo de ar, entrada para gás a ser monitorado e local para suporte da sonda com sensor.

As medidas elétricas foram realizadas por um multímetro Agilent® (modelo: 34401A) utilizado na função de resistência elétrica duas e ou quatro pontas. Os equipamentos de controle de aquisição de dados são controlados por meio de um programa em linguagem LabView®. Os programas de aquisição de dados e controle de válvulas foram adaptados a partir do trabalho desenvolvido por Carlos Eduardo Cava para sua tese de doutorado [24].

4. Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados encontrados e as discussões para os filmes compósitos de NTC/PANI e para os dispositivos sensores de gás amônia em ar.

Em um primeiro momento, na seção 4.1., inserem-se as imagens realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes compósitos de NTC/PANI, com polianilina sob a forma base esmeraldina (desprotonada), com proporções 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10, mostrando a formação dos filmes e sua morfologia. Estes filmes foram construídos a partir da mesma técnica (método automontado) que os depositados sobre os eletrodos de cromo/ouro, para a construção dos dispositivos sensores. Estes mesmos filmes, de NTC/PANI sobre silício, utilizados para a microscopia eletrônica de varredura foram os utilizados para a obtenção dos espectros por espectroscopia Raman (seção 4.2.), com o objetivo de identificar a presença de NTC e PANI (sob a forma base esmeraldina) em diferentes proporções, indicando também que estas proporções podem ser controladas pela síntese.

Na seção 4.3. mostram-se as imagens dos filmes compósitos NTC/PANI, com dopagem primária de H_2SO_4 na primeira imagem (proporções 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10) e dopagem primária com HCSA e secundária de HCSA mais *m*-cresol na segunda imagem (proporção 1/1), obtidas pela técnica de microscopia de força atômica (AFM). Estas imagens foram realizadas a fim de se estudar a morfologia dos filmes levando em consideração sua rugosidade, no caso da comparação entre as diferentes proporções, e de se verificar a remoção da PANI não ligada aos NTC pelo banho de *m*-cresol, no caso dos filmes com dopagem secundária.

Na seção 4.4. são analisados os espectros obtidos por espectroscopia UV-Vis para os filmes NTC/PANI sobre substrato de quartzo, proporções 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10, sintetizados da mesma forma como os usados para a microscopia eletrônica de varredura, como os usados para a espectroscopia Raman e como os usados para a microscopia de força atômica, ou seja, sintetizados pelo método automontado. A espectroscopia por UV-Vis foi utilizada para se comparar os espectros de antes e depois da dopagem primária por H_2SO_4 , confirmando o processo de transição da forma base esmeraldina para a forma sal esmeraldina da PANI.

E, finalmente, na seção 4.5., inicialmente introduzem-se as curvas de sensibilidade de dispositivos baseados em filmes de PANI pura e filmes de NTC puros, mostrando sua capacidade sensorial para amônia (pontos positivos e negativos). Após, curvas IxV são mostradas a fim de se identificar o caráter ôhmico dos dispositivos, e então são mostradas e analisadas as curvas de sensibilidade para os dispositivos sensores, com proporções NTC/PANI 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10, realizadas em fluxo de 5L/min de ar por 20 minutos intercalados com acréscimo de fluxos de 1L/min de ar mais NH₃ (1000 PPM de amônia em ar). Os filmes de camada ativa dos dispositivos sensores foram sintetizados e depositados sobre os eletrodos pelo método automontado. Ao final desta seção, relações entre proporções de PANI, sensibilidade e resistência elétrica, além de tempos de resposta e recuperação dos dispositivos são analisadas. Também ao final, sendo somente para informações adicionais, curvas de sensibilidade para diferentes quantidades de NH₃ no ar, realizadas com o sistema de câmara e baixo fluxo (1L/min), mostrada na seção 4.5.12., são analisadas.

4.1. Análise da morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) é, dentre outras, uma excelente técnica para investigar a morfologia dos compósitos NTC/PANI. As imagens da Figura 22 mostram os filmes compósitos de NTC/PANI, estando a PANI sobre a forma base esmeraldina, depositados sobre silício, com magnificação de 5000 vezes. De (a) até (d), onde (a) apresenta a relação NTC/PANI 1/1, (b) a relação 1/3, (c) a relação 1/7 e (d) a relação 1/10, vê-se que cada concentração formou filmes homogêneos, porém com ilhas formadas, dependentes da concentração do polímero. A partir das imagens da Figura 23 com magnificação de 50000 vezes, visualmente percebe-se, com o aumento da concentração de PANI de (a) até (d), na mesma sequência mostrada na imagem anterior, o aumento dos diâmetros dos aglomerados formados pelo polímero. Em todos os casos, verifica-se visualmente o revestimento dos NTC por PANI e também, com o aumento da quantidade do polímero, o distanciamento dos NTC entre si.

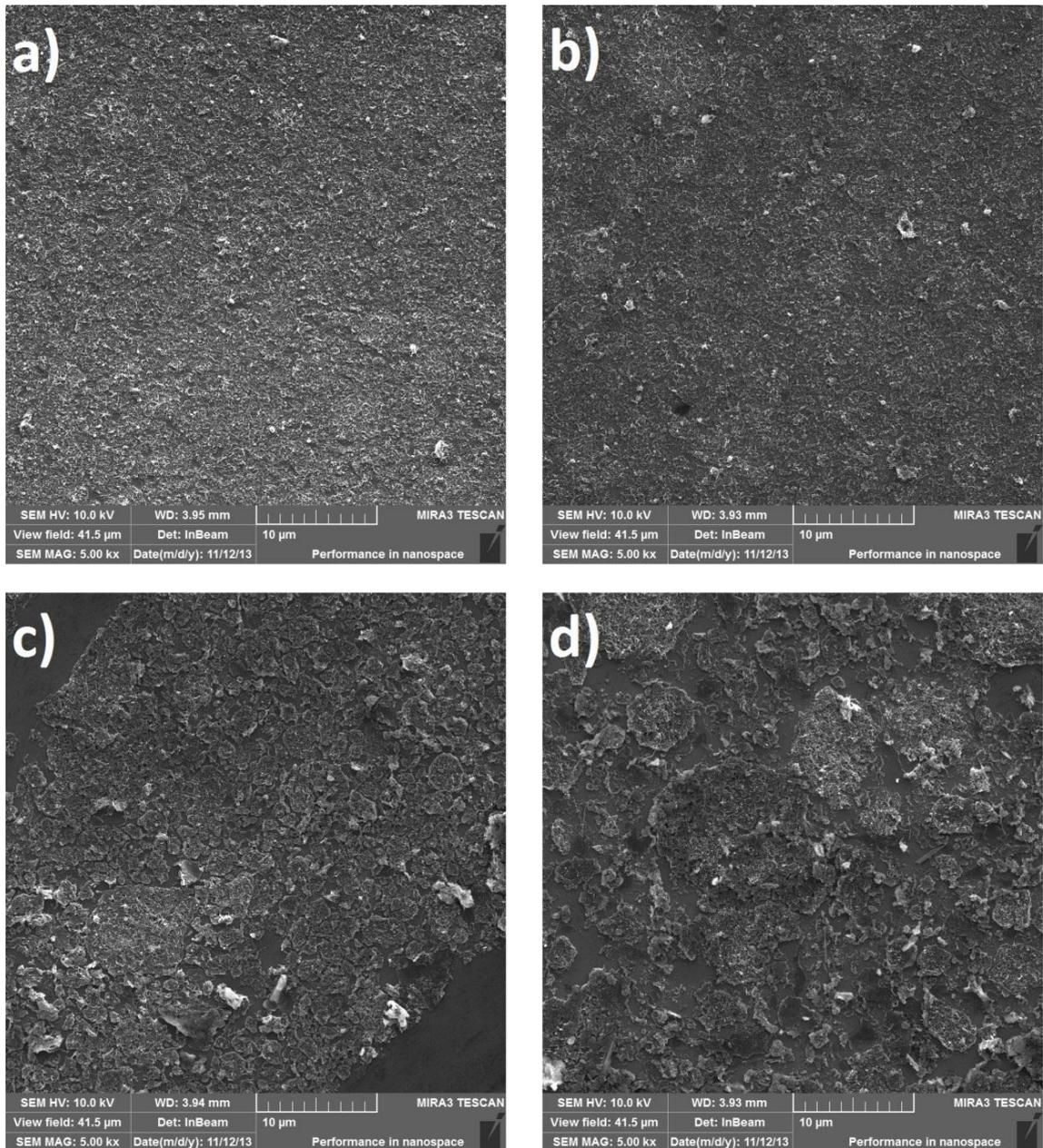


Figura 22 – Imagens dos filmes compostos de NTC/PANI (PANI sobre a forma base esmeraldina) a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura, com magnificação de 5000 vezes. a) Compósito 1/1. b) Compósito 1/3. c) Compósito 1/7. d) Compósito 1/10.

De um modo geral, a caracterização por MEV desses compostos indica revestimento dos NTC por PANI, formando sempre ilhas que são maiores quanto maior for a concentração do polímero no compósito [2, 76-79]. Porém, na literatura encontra-se que a partir de 73% em peso de PANI no compósito, o revestimento dos NTC por PANI cessa e esta é depositada livremente sobre a superfície do filme formado [74].

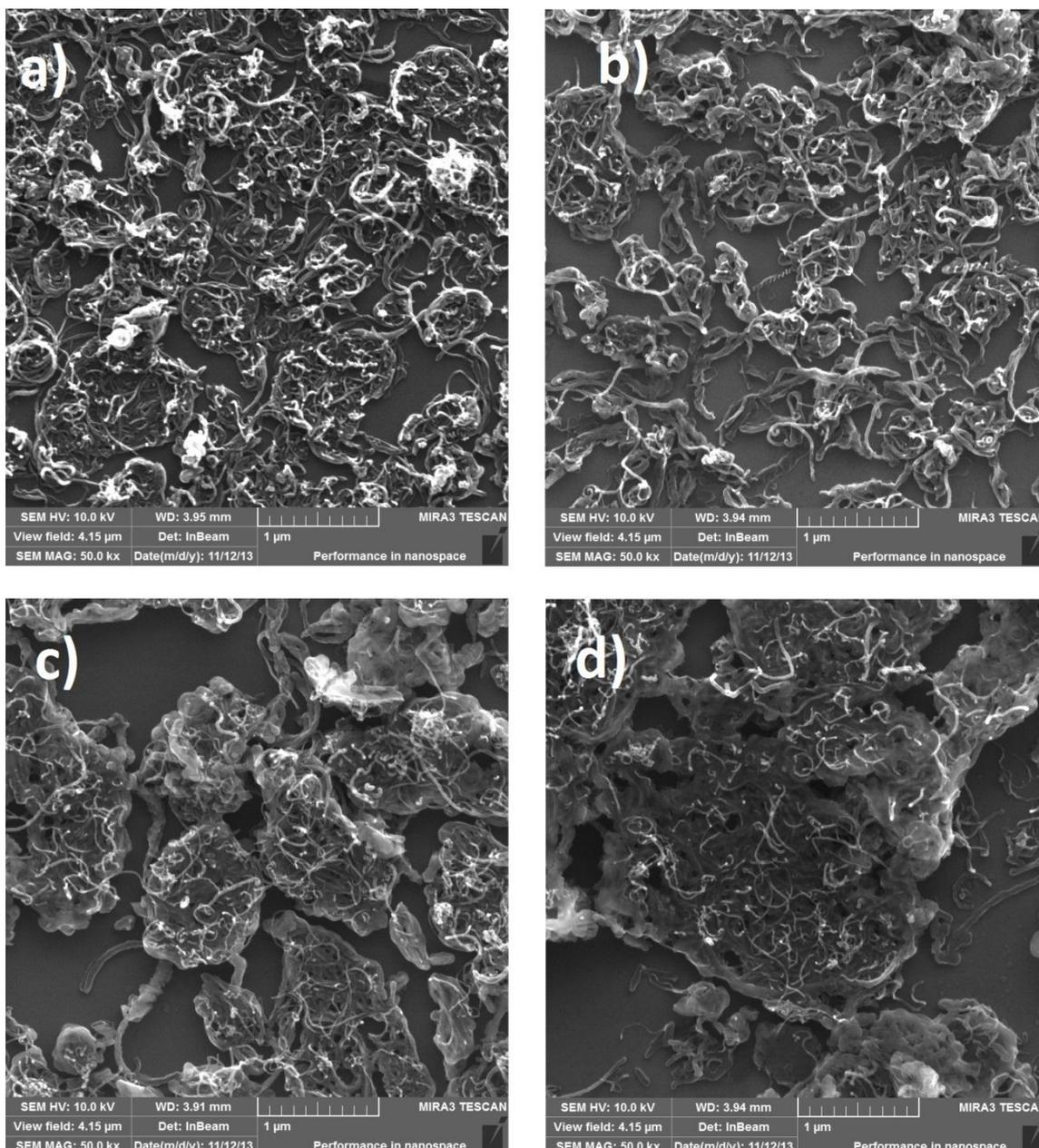


Figura 23 – Imagens dos filmes compostos de NTC/PANI (PANI sob a forma base esmeraldina) a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura, com magnificação de 50000 vezes. a) Compósito 1/1. b) Compósito 1/3. c) Compósito 1/7. d) Compósito 1/10.

4.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada no espalhamento inelástico de luz de uma amostra, a partir de uma fonte monocromática proveniente de um laser. Este espalhamento inelástico nos mostra que a frequência dos fótons da luz monocromática muda após serem absorvidos e reemitidos pela amostra. As frequências dos fótons reemitidos podem ser maiores ou menores em comparação à frequência dos fótons originários da fonte de luz monocromática, e este efeito (chamado efeito Raman) proporciona informações sobre a composição química da amostra [80]. Na literatura,

encontram-se dados tabelados a respeito de frequências de espalhamento específicas para determinados materiais [81-84].

A imagem da Figura 24 nos mostra o espectro obtido por espectroscopia Raman para os filmes de NTC/PANI (concentrações 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10), com PANI em forma de base esmeraldina, depositados sobre substrato de silício, na região entre 800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , excitados por luz monocromática de comprimento de onda $514,5\text{ nm}$. Pode-se perceber os picos característicos de estruturas carbonáceas, como nanotubos de carbono de paredes múltiplas. São eles: Banda D em 1347 cm^{-1} , relativa aos defeitos (ou desordem) de carbonos sp^2 , banda G em 1575 cm^{-1} , relacionada ao estiramento da ligação C – C (é a principal característica Raman para os carbonos sp^2), e banda G' em 2693 cm^{-1} , também relacionada aos carbonos sp^2 , em segunda ordem [85]. A Figura 24 mostra também a evolução referente aos picos relativos aos NTC e à PANI. Conforme se aumenta a proporção de PANI varia-se a intensidade dos picos D e G', relativos à presença de NTC (comparações entre espessuras de cada filme não foram realizadas), e aumenta-se a intensidade dos picos relativos à PANI (vistos em detalhe na Figura 25).

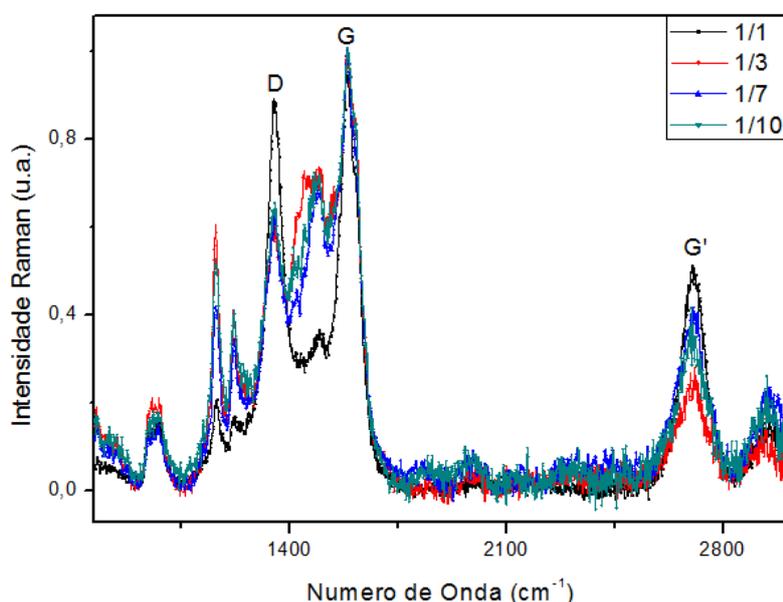


Figura 24 – Diagrama por espectroscopia Raman para os filmes de NTC/PANI base esmeraldina (concentrações 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10) depositados sobre substrato de silício, na região entre 800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} .

Na Figura 25, na região entre 1000 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} , além dos picos referentes aos NTC, tem-se os picos característicos da PANI. Em 1620 cm^{-1} o pico relativo às

ligações simples carbono/carbono dos anéis benzeno, em 1586 cm^{-1} o pico relativo às ligações duplas carbono/carbono dos anéis quinoides, em 1485 cm^{-1} vemos os picos referentes às ligações duplas carbono/nitrogênio dos anéis quinoides não protonados, devido à forma parcialmente oxidada da PANI, e não observa-se picos em 1516 cm^{-1} referentes às ligações duplas carbono/nitrogênio mais cátion H^+ de anéis quinoides protonados, devido à forma base esmeraldina da PANI. Devido também à base esmeraldina da PANI, não observa-se picos em 1340 cm^{-1} e 1319 cm^{-1} , referentes às ligações carbono/cátion nitrogênio (radical pôlaron do Sal Esmeraldina). Em 1252 cm^{-1} vê-se um pequeno pico relativo às ligações carbono/nitrogênio dos anéis benzeno diamina (forma reduzida). Em 1220 cm^{-1} vê-se o pico mais característico referente à PANI base esmeraldina, e em 1166 cm^{-1} o pico referente à deformação C – H [65, 66]. Para maiores informações sobre espectroscopia Raman consultar referências [65, 66, 81-85].

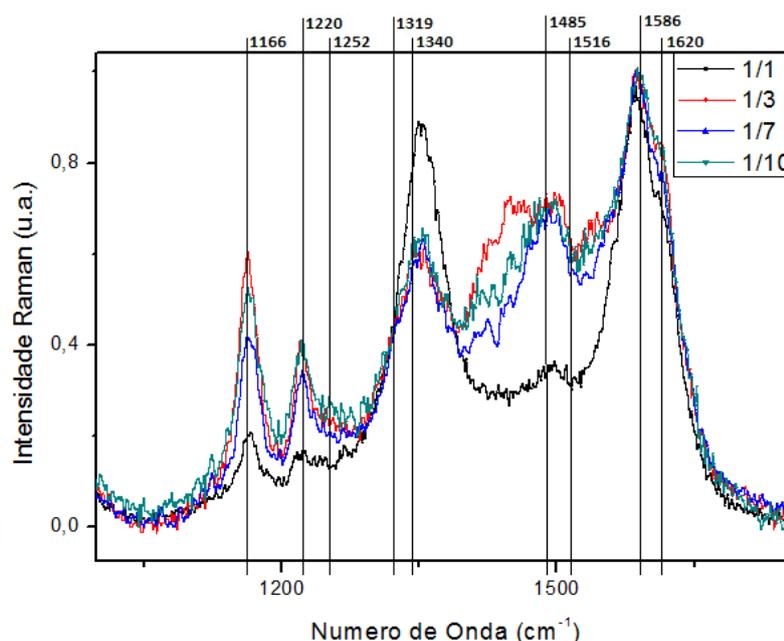


Figura 25 – Diagrama por espectroscopia Raman para os filmes de NTC/PANI base esmeraldina (concentrações 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10) depositados sobre substrato de silício, na região entre 1000 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} .

Os espectros obtidos a partir da técnica de Espectroscopia Raman identificam a presença de NTC e de PANI na forma base esmeraldina, indicando diferentes proporções de nanotubos de carbono e polianilina e que estas proporções entre os compósitos de NTC/PANI podem ser controladas pela síntese.

4.3. Análise da morfologia por Microscopia de Força Atômica

Imagens pela técnica de microscopia por força atômica foram realizadas com filmes compósitos NTC/PANI com proporções 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10, com dopagem primária de H_2SO_4 , a fim de se estudar suas morfologias levando em consideração suas rugosidades. Para filmes com dopagem primária de HCSA e dopagem secundária de HCSA mais *m*-cresol, as imagens por microscopia de força atômica foram realizadas a fim de se verificar a remoção da PANI não ligada aos NTC pelo banho de *m*-cresol.

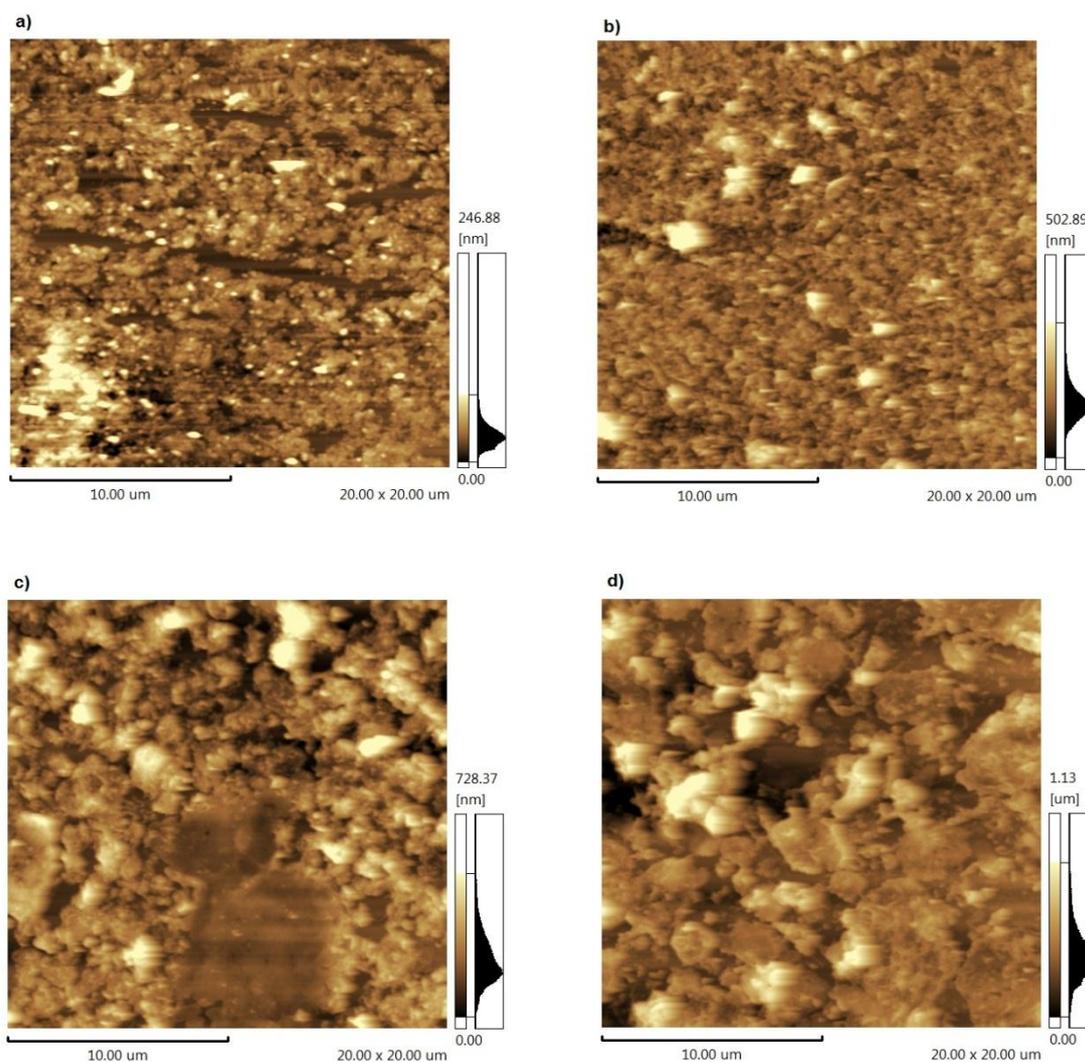


Figura 26 – Imagens a partir da técnica de microscopia de força atômica de filmes do composto NTC/PANI com dopagem primária de H_2SO_4 , com proporções (a) 1/1, (b) 1/3, (c) 1/7 e (d) 1/10.

Pela análise da morfologia por esta técnica (AFM), pode-se verificar a evolução da rugosidade para os filmes com diferentes proporções. Os dados de rugosidade média medidos (a partir das imagens mostradas na Figura 26) mostram valores de 42,06 nm,

para os filmes compósitos com proporção NTC/PANI 1/1, com picos maiores com alturas de até 296,85 nm. Rugosidade média de 54,06 nm, para filmes compósitos com proporção NTC/PANI 1/3, e picos com alturas de até 327,79 nm. Para os compósitos de proporção 1/7, rugosidade média de 110 nm, e picos com alturas de até 587,65 nm. E para filmes compósitos de proporção 1/10, rugosidade média de 157 nm, com picos máximos de 750 nm de altura. Estes dados estão organizados na Tabela 1.

Compósito	Rugosidade média	Picos máximos
1/1	42,06 nm	296,85 nm
1/3	54,06 nm	327,79 nm
1/7	110 nm	587,65 nm
1/10	157 nm	750 nm

Tabela 1 – Valores de rugosidade média para os filmes compósitos NTC/PANI, proporções 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10.

Este aumento da rugosidade pode indicar também uma maior superfície exposta do filme, acarretando maiores quantidades de sítios de adsorção, porém, a maior proporção de PANI acarreta também a formação irregular do filme, o que pode levar a uma quantidade máxima ideal, com máxima área superficial e máximos de sítios de adsorção disponíveis, e com mínimo de defeitos em sua superfície.

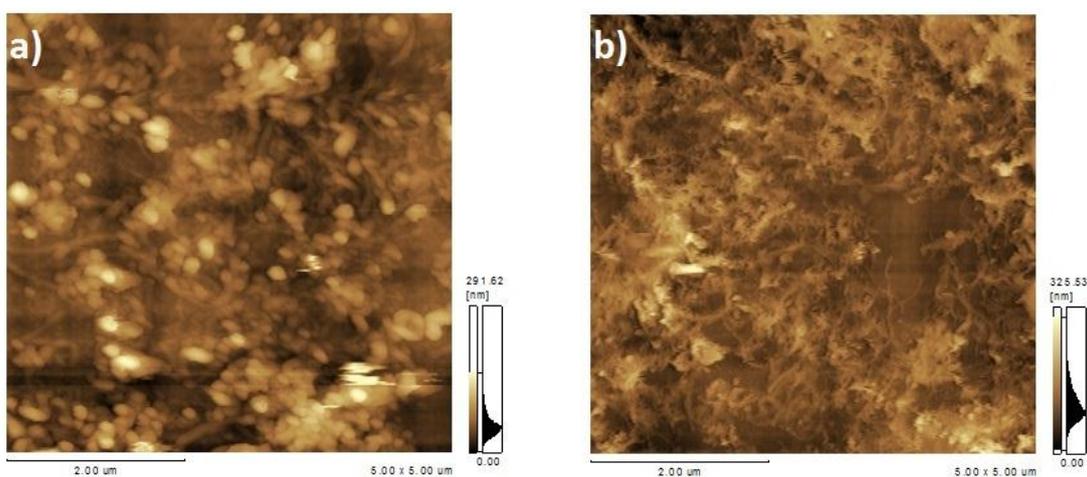


Figura 27 – Imagens a partir da técnica de microscopia de força atômica de filmes do compósito NTC/PANI. a) Filme com dopagem primária de H₂SO₄. b) Filme com dopagem secundária de HCSA e m-cresol.

Pela Figura 27 pode-se observar a diferença entre filmes com dopagem primária de HCSA e dopagem secundária de HCSA mais *m*-cresol, onde a atuação do *m*-cresol promoveu a remoção de parte da PANI, justamente aquela não aderida aos nanotubos de carbono. A dopagem com *m*-cresol é feita promovendo a ação direta do solvente em forma líquida sobre os filmes do compósito. Devido a essa “lavagem” e remoção de parte da PANI, os filmes com dopagem secundária apresentam valores de resistência elétrica cerca de duas ordens de grandeza menores que valores de resistência elétrica de filmes com dopagem primária de HCSA.

4.4. Espectroscopia na região do Ultravioleta e visível

A técnica de espectroscopia na região do ultravioleta e visível se utiliza do fato de radiação ultravioleta e visível interagir com a matéria que a absorve causando transições eletrônicas. A região do ultravioleta se encontra entre 190 nm até 380 nm, e a região do visível se encontra entre 380 nm e 750 nm. A absorção UV-Vis depende da estrutura eletrônica do material estudado, sendo importante neste trabalho para verificar a mudança da polianilina sob a forma base esmeraldina para a forma sal esmeraldina. Para maiores informações a respeito das transições eletrônicas sofridas pela PANI quando da interação UV-Vis, consulte as referências [59, 60, 86, 87].

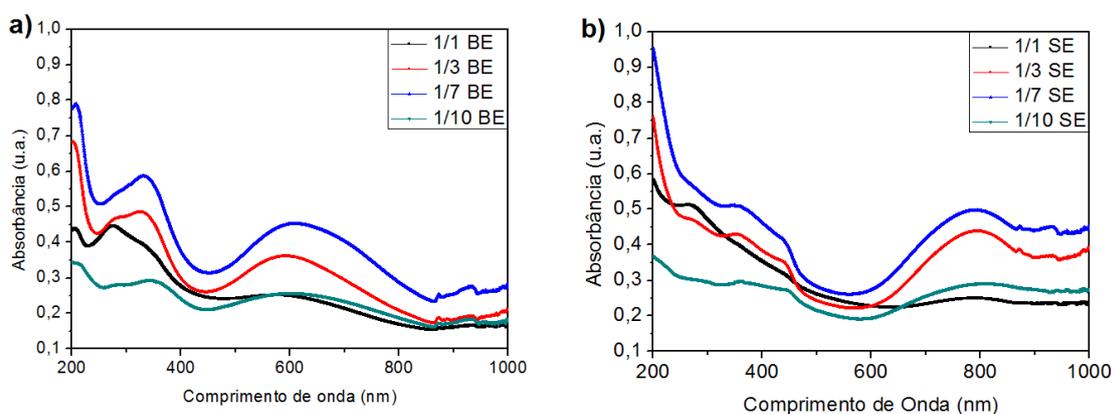


Figura 28 – Espectros de absorção UV-Vis para filmes compósitos de NTC/PANI com proporções 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10 para (a) base esmeraldina (BE) e (b) sal esmeraldina (SE).

As Figuras 28 e 29 nos mostram os espectros de absorção para os filmes de compósitos de proporções 1/1, 1/3, 1/7 e 1/10. Duas diferentes medidas foram feitas, primeiro para os compósitos com PANI em forma de base esmeraldina, e segundo para os mesmos compósitos, porém com PANI dopada sob a forma de sal esmeraldina.

Um das primeiras observações a serem feitas sobre os espectros de absorvâncias pela técnica de espectroscopia na região do ultravioleta e visível é a intensidade relativa a cada compósito (Figura 28). Pode-se perceber a sequência de aumento na intensidade da absorvância, da menor intensidade absorvida para a maior, sendo 1/1, 1/3 e 1/7. O compósito com proporção 1/10 apresenta intensidade de absorvâncias menores, fugindo da sequência e apresentando intensidades menores que as apresentadas pelo compósito 1/1. Como visto nas imagens feitas por microscopia eletrônica (Figuras 22 e 23), o compósito de proporção 1/10 apresenta superfície menos homogênea, com algumas falhas no filme, situação esta que pode explicar o fato deste compósito apresentar as menores intensidades de absorção indicadas nos espectros por UV-Vis.

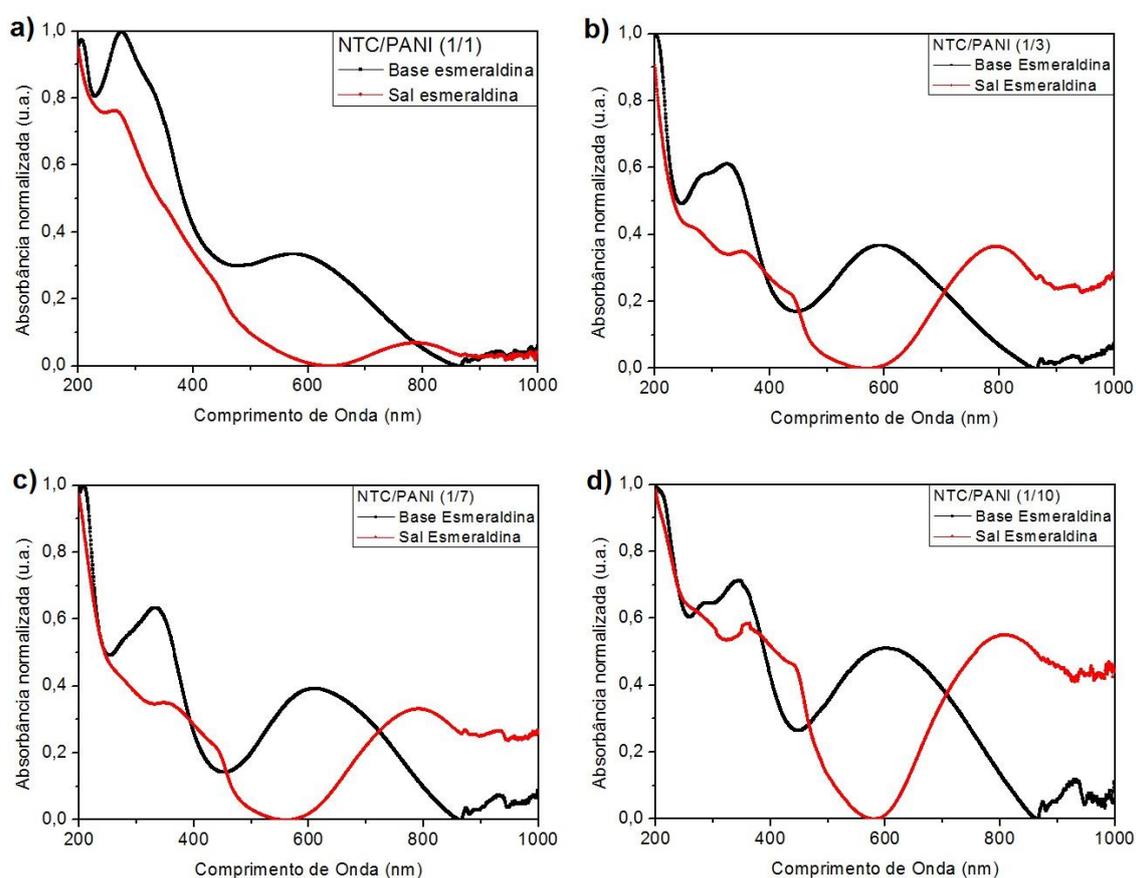


Figura 29 – Espectros de absorção UV-Vis para filmes compósitos de NTC/PANI comparando sal esmeraldina e base esmeraldina (espectros normalizados), para proporções (a) 1/1, (b) 1/3, (c) 1/7 e (d) 1/10.

Em todos os compósitos foram mantidas as mesmas quantidades de NTC na síntese (0,35 mg), fato comprovado pelo pico único em 270 nm, que varia com o aumento da concentração de anilina na síntese (5 μ L, 15 μ L, 35 μ L e 50 μ L) (Figura

29), tanto para os compósitos com PANI sob a forma base esmeraldina, quanto para os compósitos com PANI sob a forma sal esmeraldina. O compósito com proporção 1/10 é o que apresenta maior contribuição do espectro da PANI sobre o espectro do NTC.

Da Figura 29, vê-se os espectros de absorção (normalizados) dos compósitos com proporções 1/1 (a), 1/3 (b), 1/7 (c) e 1/10 (d) e identifica-se os picos referentes à forma base esmeraldina e à forma sal esmeraldina, descritos a seguir. Entre os espectros de cada forma do polímero, percebe-se a transição entre as duas após o processo de dopagem. As características do espectro para a forma base esmeraldina incluem um pico em aproximadamente 330 nm (3,76 eV), que representa a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ (orbital π ligante para orbital π^* antiligante), e um pico em 610 nm (2,00 eV), atribuído a um estado excitado de transição $\pi_B \rightarrow \pi_Q$, onde π_B se refere a um orbital π de um anel benzenóide e π_Q se refere a um orbital π de um anel quinoide (ver seção 1.4.1).

Relativo ao espectro de absorção da PANI sob a forma sal esmeraldina, a absorção em 610 nm (2,00 eV) desaparece devido aos anéis quinoídes se tornarem estruturas semiquinoídes (devido a dopagem), dando lugar a um pico de absorção em 790 nm (1,57 eV) referente a transição $\pi_B \rightarrow \pi_R$, sendo π_R relativa a banda polarônica criada no processo de dopagem. Também relativo a transições $\pi_B \rightarrow \pi_R$, porém em menores níveis de absorção, vê-se o pico em 440 nm (2,82 eV). E em 355 nm (3,5 eV), o pico referente a transição do *bandgap*, em que é a única que permanece quase na mesma energia quando a forma base esmeraldina da PANI se converte em sal esmeraldina [59, 60, 86, 87].

Então, com base nos espectros obtidos por espectroscopia UV-Vis para os compósitos NTC/PANI pode-se concluir que houve o processo de dopagem, tornando a PANI, anteriormente sob a forma base esmeraldina, em sal esmeraldina.

4.5. Sensitividade para a Amônia (NH₃)

Para a caracterização elétrica dos filmes, a temperatura ambiente a resistência elétrica do dispositivo foi monitorada durante a passagem de fluxo de ar e fluxo de ar mais NH₃ sendo que a corrente elétrica atuante nos filmes compósitos durante todas as medidas ficou ajustada em 1,00 mA, em tensão contínua. A calibração do sistema foi realizada a fim de se garantir que a quantidade de gás requerida era realmente aquela que chegava a sonda, e que os tempos de exposição ao gás e de limpeza do sistema eram suficientes. Foram realizados ensaios com ar seco entrando pelas válvulas, a fim de se

verificar a influência da turbulência no comportamento elétrico no filme de nanocompósito. Todas as trajetórias foram corrigidas e o efeito foi minimizado e praticamente não exerceu influência nas medidas. Ensaio com vapor d'água também foram realizados, com intuito de verificar seus efeitos sobre a sensibilidade medida, fato que não apresentou uma influência significativa na variação da resistência elétrica do dispositivo.

Após a calibração do sistema, as medidas foram realizadas com fluxo de gás base (ar seco) em 5 L/min, durante 20 minutos (1200 segundos), e fluxo do gás a ser monitorado (NH_3) em 1 L/min, durante 7 minutos (420 segundos). Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente ($22\text{ }^\circ\text{C}$). Os valores para as sensividades (S) de cada sensor foram calculados pela relação entre os valores das resistências elétricas em fluxo de ar e os valores das resistências elétricas em fluxo de ar mais NH_3 , $S=(R-R_0)/R_0$, sendo R_0 o último valor da resistência elétrica registrado em fluxo de ar e R o último valor da resistência elétrica registrado em fluxo de ar mais NH_3 . O valor utilizado como resultado é a média dos três primeiros ciclos realizados durante cada medida, num total de três medidas para cada dispositivo, assim como para os tempos de respostas e os tempos de reversibilidade (recuperação), que foram definidos em 90% dos valores das resistências relativos aos momentos de mudanças de fluxo (entre ar e ar mais NH_3). Este parâmetro de 90 % foi escolhido devido à resposta e à recuperação variar rapidamente no início e ter uma lenta variação próxima ao novo estado de equilíbrio.

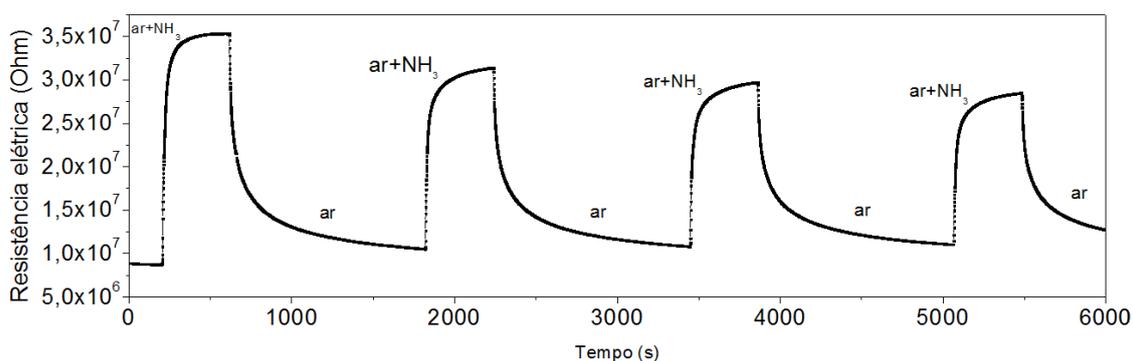


Figura 30 – Curvas de sensibilidade a 1000 PPM de NH_3 em ar para sensor com filme de camada ativa PANI, proporção 0/7 com dopagem primária de H_2SO_4 .

A sensibilidade dos filmes compósitos de NTC/PANI à amônia é esperada, pois nesta interação ocorre a desprotonação da PANI (sal esmeraldina), ocasionando um aumento em sua resistência elétrica. A reação reversível: $\text{PANI H}^+ + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{PANI} + \text{NH}_4^+$ ocorre para a direita, quando a atmosfera onde se encontra o sensor está tomada por moléculas de NH_3 e as ligações entre os átomos de nitrogênio e hidrogênio da PANI se quebram, ocorrendo ligação entre o átomo de nitrogênio da amônia e o orbital livre do próton dopante (H^+) (desaparecimento de portadores de carga e aumento de resistência elétrica), e para a esquerda (reversibilidade) quando o fluxo de gás onde se encontra o sensor não contém amônia (a amônia volatiliza) [67-69, 88].

As Figuras 30 e 31 mostram as curvas relativas à sensibilidade a 1000 PPM de amônia em ar para dispositivos sensores baseados em filmes de camada ativa de PANI pura (proporção 0/7 sal esmeraldina), dopado com H_2SO_4 (Figura 30) e dopado com HCSA (Figura 31). Por estas curvas, pode-se perceber que os dispositivos são sensíveis à amônia presente na atmosfera sob a qual estão submetidos. Porém, também se observa a situação de baixa recuperação e diminuição da sensibilidade ciclo após ciclo, para o dispositivo com dopagem primária de H_2SO_4 (Figura 30), o que ocorre em menor escala para os filmes compósitos (NTC/PANI), como veremos a frente. Para cada novo ciclo de medidas realizado com dispositivo sensor com PANI pura dopada com H_2SO_4 , a sensibilidade mostrou reduções de até 35% (no caso da diminuição de sensibilidade de 301% para 196% após dois ciclos).

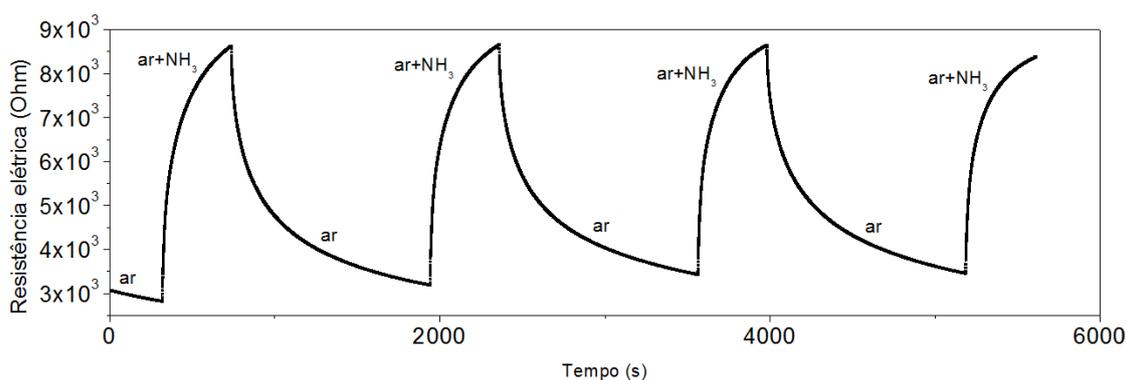


Figura 31 – Curvas de sensibilidade a 1000 PPM de NH_3 em ar para sensor com filme de camada ativa PANI, proporção 0/7 com dopagem primária de HCSA.

Os dispositivos baseados em filmes de PANI pura (dopada com HCSA) (Figura 31) apresentam bons valores de sensibilidade, em torno de $176 \pm 33 \%$, mas menores e também com tempos de resposta muito altos ($254 \pm 9 \text{ s}$) quando se comparados com

sensitividades e tempos de resposta de dispositivos baseados em compósitos de NTC/PANI (detalhados a frente).

Dispositivos de camada ativa de nanotubos de carbono quando expostos a atmosferas que contém amônia também apresentam mudanças em suas propriedades elétricas, como sua resistência elétrica [89, 90]. Neste trabalho, medidas realizadas com sensores de camada ativa de somente NTC a temperatura ambiente não retornaram bons resultados (Figura 32).

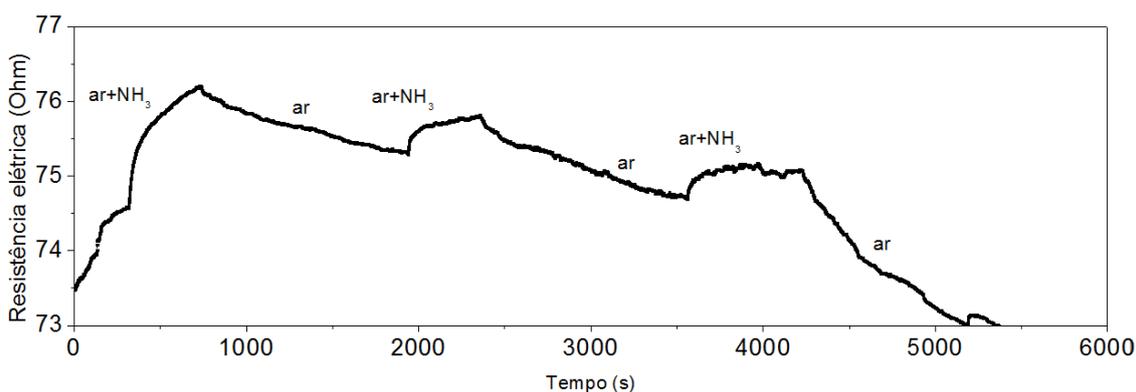


Figura 32 – Curvas de sensibilidade a 1000 PPM de NH₃ em ar para sensor com filme de camada ativa NTC, proporção 1/0.

Baixa sensibilidade com relação aos compósitos NTC/PANI (descritos adiante) e funcionamento não linear foram características constantes nas medidas realizadas. Sensores baseados em filmes de NTC necessitam trabalhar a temperaturas muito maiores que a ambiente [48], diferentemente dos sensores baseados nos compósitos. NTC sofrem maiores efeitos relacionados à troca de calor entre o ar e ar mais amônia do que propriamente efeitos relacionados à mudança de resistência, isso à temperatura ambiente, não conseguindo, nestas condições, serem utilizados como sensores para gases. Outros trabalhos também mostram esta irreversibilidade de sensores baseados em NTC [89-91].

Para se ter certeza de que as curvas de sensibilidade à amônia não ocorrem devido a um comportamento não-ôhmico dos dispositivos, medidas de corrente elétrica versus tensão (IxV) foram realizadas. Os dispositivos escolhidos para estas medidas foram os com proporção NTC/PANI 1/7, devido apresentarem as maiores médias de sensibilidade quando expostos ao NH₃ em ar (mostrado adiante no tópico 4.5.3.).

A Figura 33 nos mostra o caráter ôhmico dos dispositivos nesta faixa de tensão (comparativo IxV em (a) e comparativo log-log IxV em (b) para os mesmos dispositivos), comprovando também a baixa resistência dos dispositivos com dopagem secundária de HCSA mais *m*-cresol. As medidas IxV foram realizadas em um Analisador de Parâmetros Semicondutores, marca Agilent Technologies®, modelo 4155C *Semiconductor Parameter Analyser*, pertencente ao LAMMI — Laboratório de Microeletrônica, Medidas e Instrumentação, do Departamento de Engenharia Elétrica da UFPR.

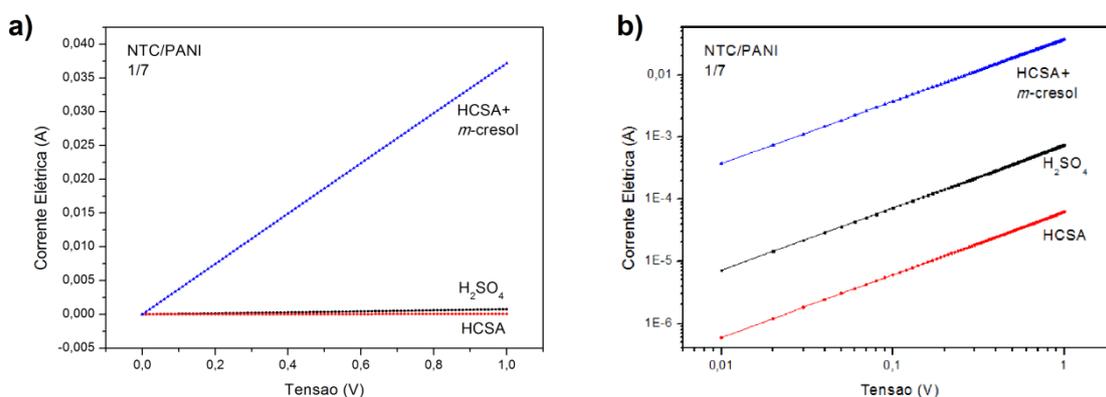


Figura 33 - (a) Comparativo IxV de dispositivos sensores com proporção NTC/PANI 1/7 e dopagem primária de H₂SO₄. (b) Comparativo log-log IxV para os mesmos dispositivos

Os resultados para a sensibilidade e tempos de resposta e recuperação para os dispositivos baseados no nanocompósito NTC/PANI de várias proporções são descritos e analisados a seguir.

4.5.1. Sensibilidade para Filmes de Camada ativa NTC/PANI (proporção 1/1)

Para a camada ativa NTC/PANI (1/1), com dopagem primária de H₂SO₄, a sensibilidade (S) para 1000 PPM de amônia em ar foi $S = 14 \pm 2 \%$ (Figura 34a), com tempo de resposta $t_{res} = 76 \pm 16$ s e tempo de recuperação $t_{rec} = 835 \pm 88$ s.

Para a camada ativa NTC/PANI (1/1), com dopagem primária de HCSA, a sensibilidade (S) para 1000 PPM de amônia em ar foi $S = 106 \pm 12 \%$ (Figura 34b), com tempo de resposta $t_{res} = 263 \pm 6$ s e tempo de recuperação $t_{rec} = 1168 \pm 17$ s.

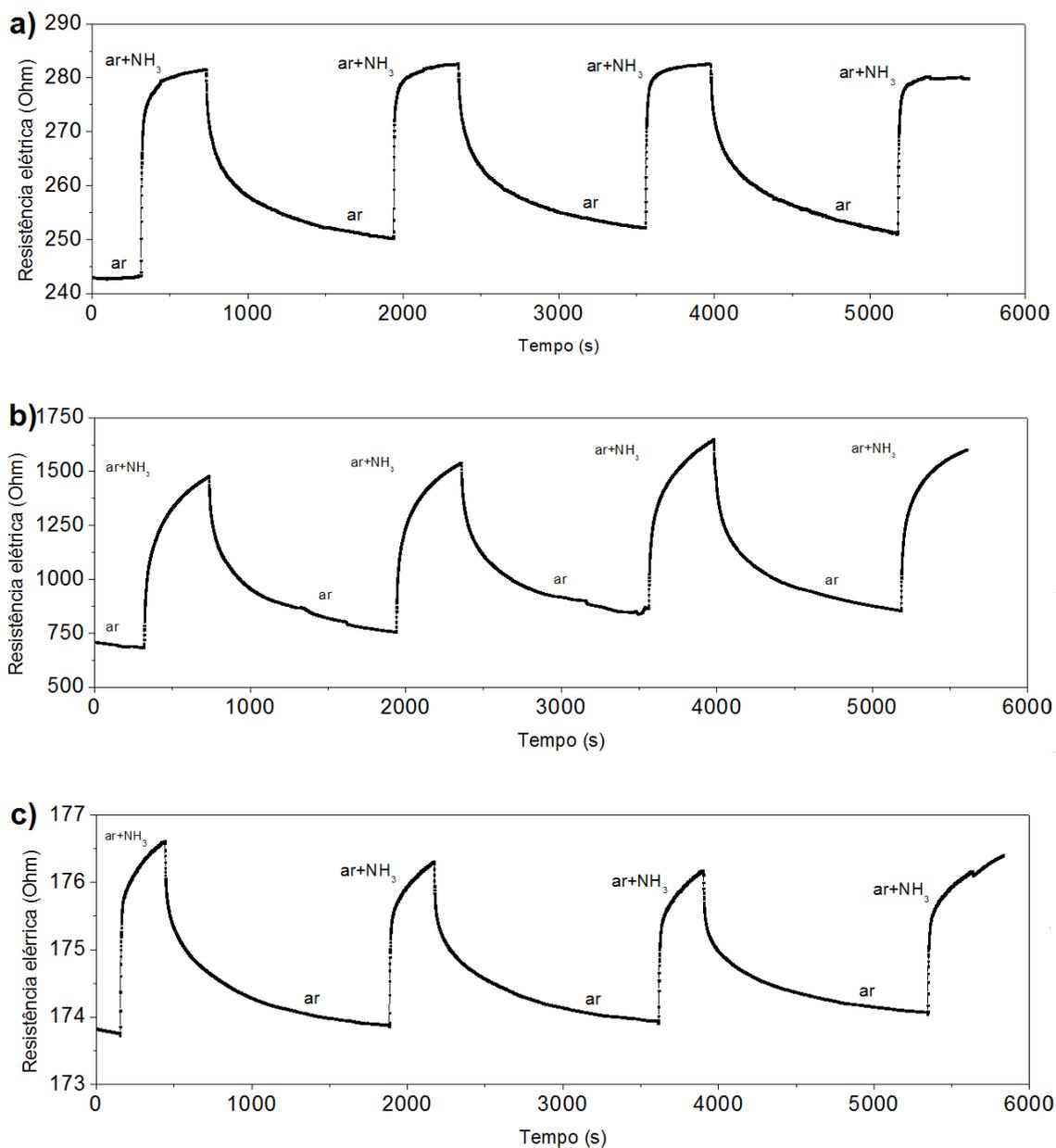


Figura 34– Curvas de sensibilidade a 1000 PPM de NH₃ em ar para sensor com filme de camada ativa NTC/PANI, proporção 1/1, com dopagem primária de H₂SO₄ em (a), dopagem primária de HCSA em (b) e dopagem secundária de HCSA mais *m*-cresol em (c).

Para a camada ativa NTC/PANI (1/1), com dopagem secundária de HCSA e *m*-cresol, a sensibilidade (*S*) para 1000 PPM de amônia em ar foi $S = 1,4 \pm 0,2 \%$, (Figura 34c) com tempo de resposta $t_{res} = 233 \pm 0$ s e tempo de recuperação $t_{rec} = 1282 \pm 2$ s.

4.5.2. Sensitividade para Filmes de Camada ativa NTC/PANI (proporção 1/3)

Para a camada ativa NTC/PANI (1/3), com dopagem primária de H_2SO_4 , a sensibilidade (S) para 1000 PPM de amônia em ar foi $S = 153 \pm 21 \%$ (Figura 35a), com tempo de resposta $t_{res} = 91 \pm 7$ s e tempo de recuperação $t_{rec} = 627 \pm 25$ s.

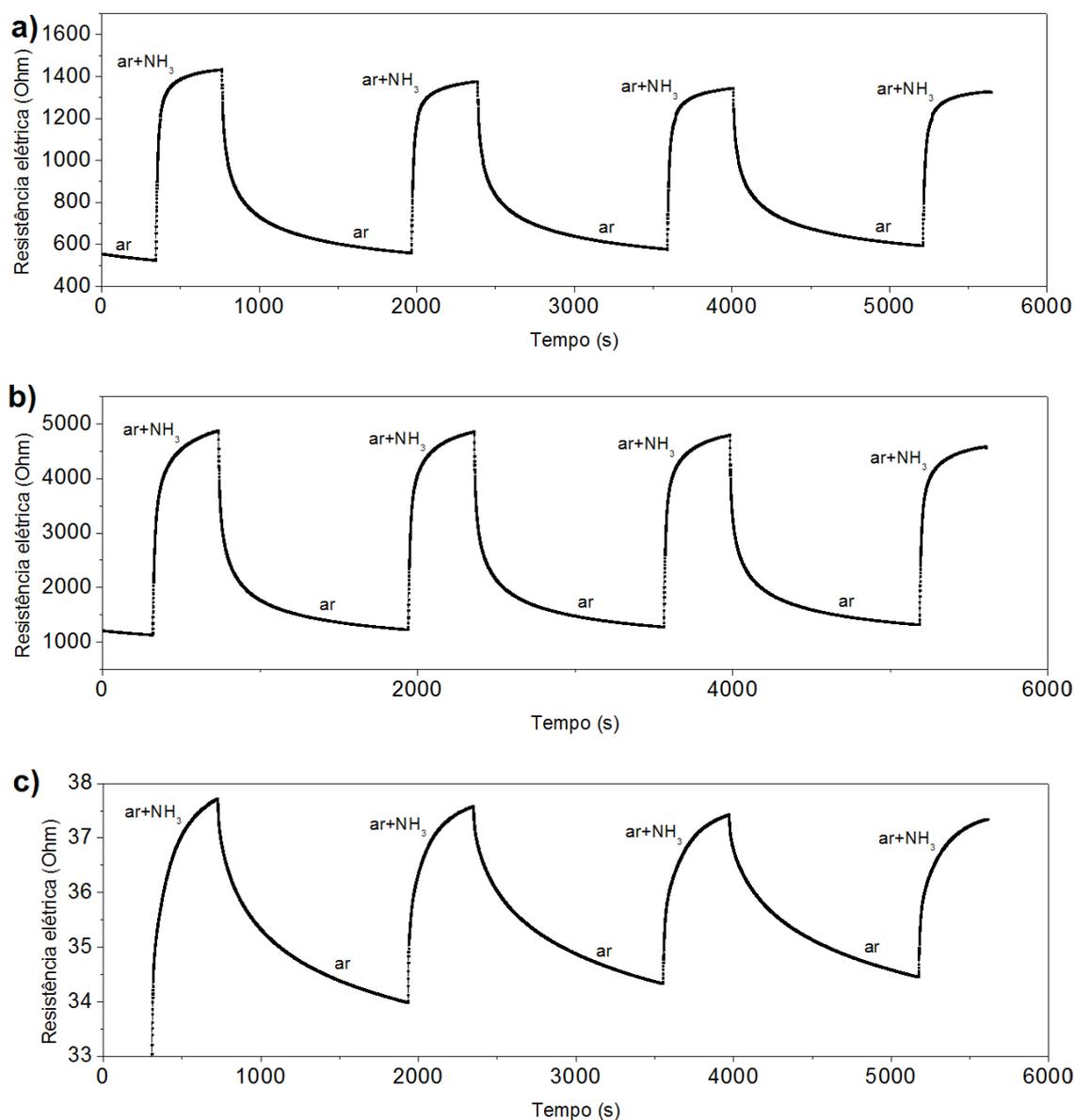


Figura 35– Curvas de sensibilidade a 1000 PPM de NH_3 em ar para sensor com filme de camada ativa NTC/PANI, proporção 1/3, com dopagem primária de H_2SO_4 em (a), dopagem primária de HCSA em (b) e dopagem secundária de HCSA mais *m*-cresol em (c).

Para a camada ativa NTC/PANI (1/3), com dopagem primária de HCSA, a sensibilidade (S) para 1000 PPM de amônia em ar foi $S = 302 \pm 28 \%$ (Figura 35b), com tempo de resposta $t_{res} = 154 \pm 15$ s e tempo de recuperação $t_{rec} = 489 \pm 17$ s.

Para a camada ativa NTC/PANI (1/3), com dopagem secundária de HCSA e *m*-cresol, a sensibilidade (*S*) para 1000 PPM de amônia em ar foi $S = 10 \pm 1 \%$ (Figura 35c), com tempo de resposta $t_{res} = 230 \pm 15$ s e tempo de recuperação $t_{rec} = 1080 \pm 114$ s.

4.5.3. Sensitividade para Filmes de Camada ativa NTC/PANI (proporção 1/7)

Para a camada ativa NTC/PANI (1/7), com dopagem primária de H_2SO_4 , a sensibilidade (*S*) para 1000 PPM de amônia em ar foi $S = 243 \pm 24 \%$ (Figura 36a), com tempo de resposta $t_{res} = 121 \pm 4$ s e tempo de recuperação $t_{rec} = 420 \pm 20$ s.

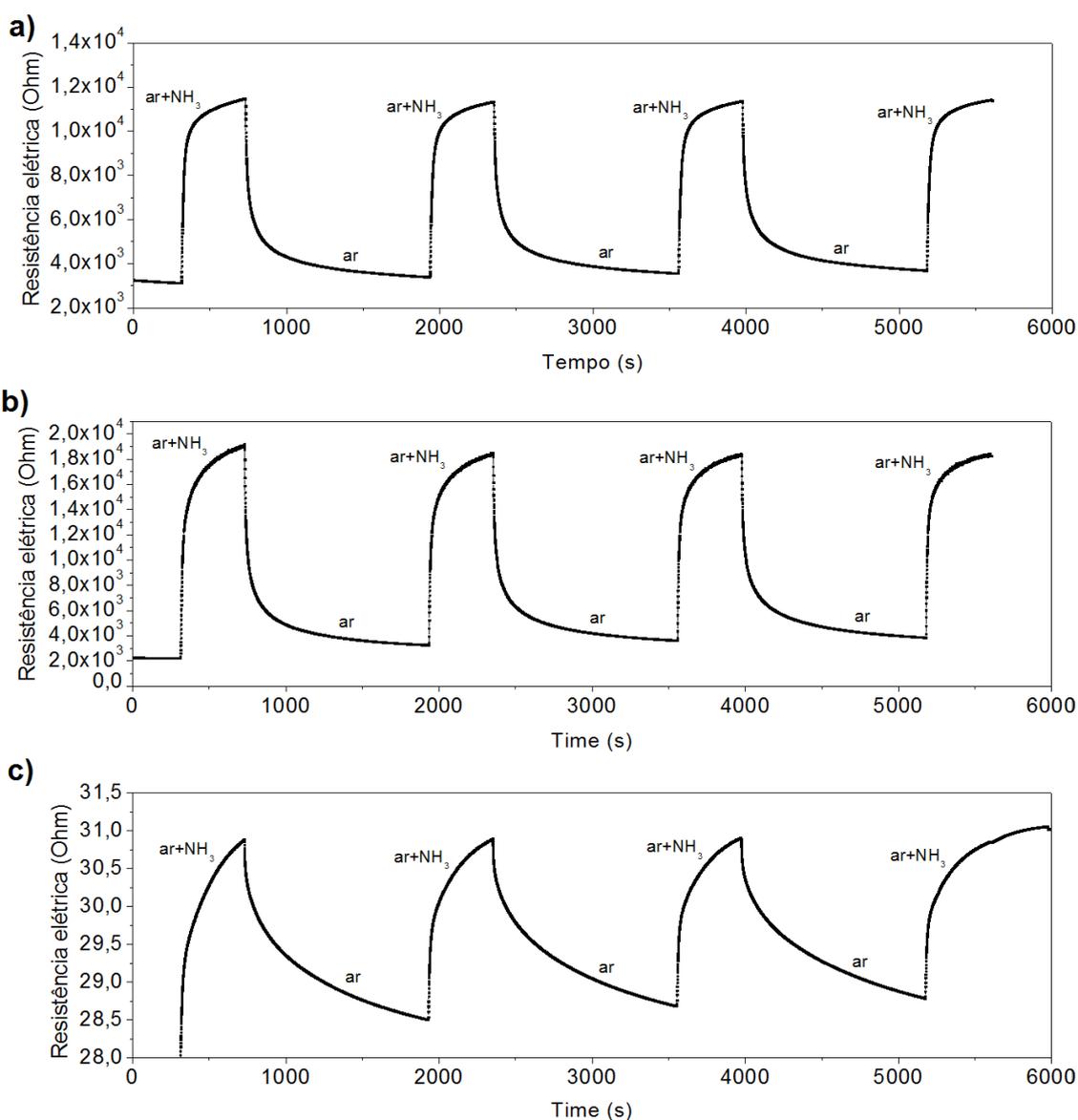


Figura 36– Curvas de sensibilidade a 1000 PPM de NH₃ em ar para sensor com filme de camada ativa NTC/PANI, proporção 1/7, com dopagem primária de H₂SO₄ em (a), dopagem primária de HCSA em (b) e dopagem secundária de HCSA mais *m*-cresol em (c).

Para a camada ativa NTC/PANI (1/7), com dopagem primária de HCSA, a sensibilidade (S) para 1000 PPM de amônia em ar foi $S = 419 \pm 44 \%$ (Figura 36b), com tempo de resposta $t_{res} = 167 \pm 12$ s e tempo de recuperação $t_{rec} = 379 \pm 25$ s.

Para a camada ativa NTC/PANI (1/7), com dopagem secundária de HCSA e *m*-cresol, a sensibilidade (S) para 1000 PPM de amônia em ar foi $S = 8,4 \pm 0,6 \%$ (Figura 36c), com tempo de resposta $t_{res} = 267 \pm 13$ s e tempo de recuperação $t_{rec} = 1045 \pm 50$ s.

4.5.4. Sensitividade para Filmes de Camada ativa NTC/PANI (proporção 1/10)

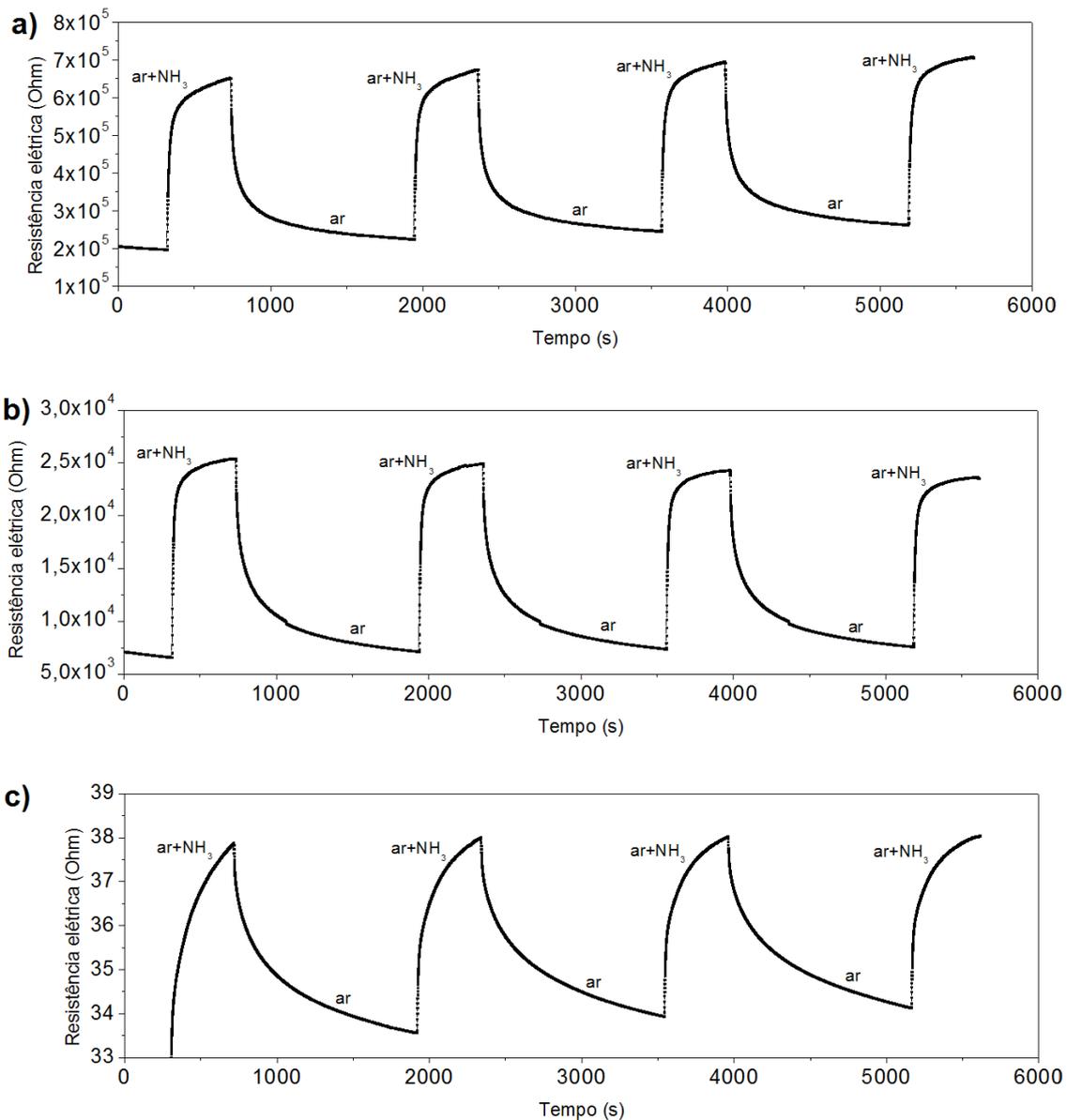


Figura 37 – Curvas de sensibilidade a 1000 PPM de NH₃ em ar para sensor com filme de camada ativa NTC/PANI, proporção 1/10, com dopagem primária de H₂SO₄ em (a), dopagem primária de HCSA em (b) e dopagem secundária de HCSA mais *m*-cresol em (c).

Para a camada ativa NTC/PANI (1/10), com dopagem primária de H_2SO_4 , a sensibilidade (S) para 1000 PPM de amônia em ar foi $S = 206 \pm 25 \%$ (Figura 37a), com tempo de resposta $t_{\text{res}} = 136 \pm 11 \text{ s}$ e tempo de recuperação $t_{\text{rec}} = 630 \pm 64 \text{ s}$.

Para a camada ativa NTC/PANI (1/10), com dopagem primária de HCSA, a sensibilidade (S) para 1000 PPM de amônia em ar foi $S = 258 \pm 28 \%$ (Figura 37b), com tempo de resposta $t_{\text{res}} = 79 \pm 5 \text{ s}$ e tempo de recuperação $t_{\text{rec}} = 565 \pm 27 \text{ s}$.

Para a camada ativa NTC/PANI (1/10), com dopagem secundária de HCSA e *m*-cresol, a sensibilidade (S) para 1000 PPM de amônia em ar foi $S = 12 \pm 1 \%$ (Figura 37c), com tempo de resposta $t_{\text{res}} = 269 \pm 29 \text{ s}$ e tempo de recuperação $t_{\text{rec}} = 997 \pm 119 \text{ s}$.

4.5.5. Reprodutibilidade do sensor

Cada curva mostrada anteriormente, da Figura 34 a Figura 37, indica que os sensores apresentam boa estabilidade e reprodutibilidade, quando expostos a uma quantidade de 1000 PPM de amônia em ar, pois cada ciclo apresenta uma resposta com sensibilidade e tempos de recuperação muito próximos ao anterior, diferente dos dispositivos baseados em somente PANI (dopada com H_2SO_4) (Figura 30) ou em somente NTC (Figura 32), que não mostraram ciclos reprodutíveis.

A adição de NTC aos filmes de PANI dopados com H_2SO_4 aparentemente acarreta uma diminuição drástica nos valores de resistência elétrica medidos para os dispositivos (diminuição em três ordens de grandeza para o caso dos dispositivos com compósito de proporção 1/7, em relação ao dispositivo com PANI pura com proporção 0/7).

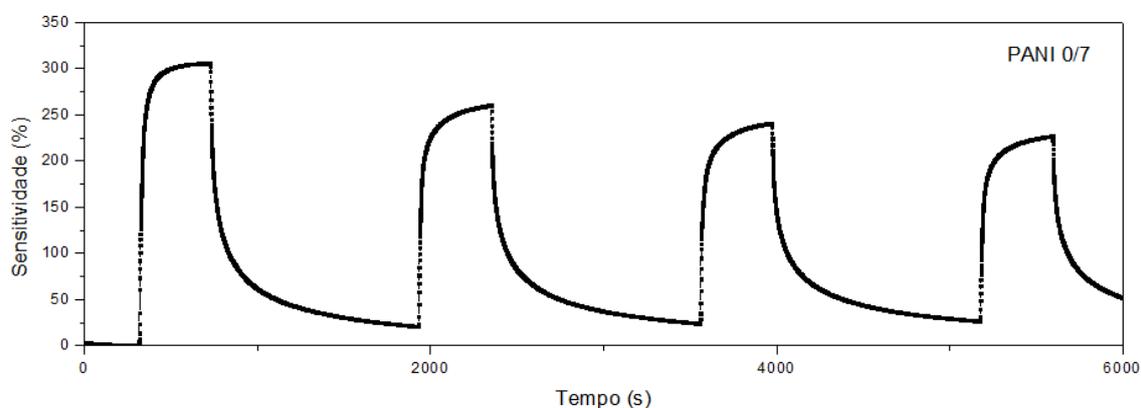


Figura 38 – Curva de sensibilidade para dispositivos baseados em filmes de PANI pura dopada com H_2SO_4 (proporção 0/7).

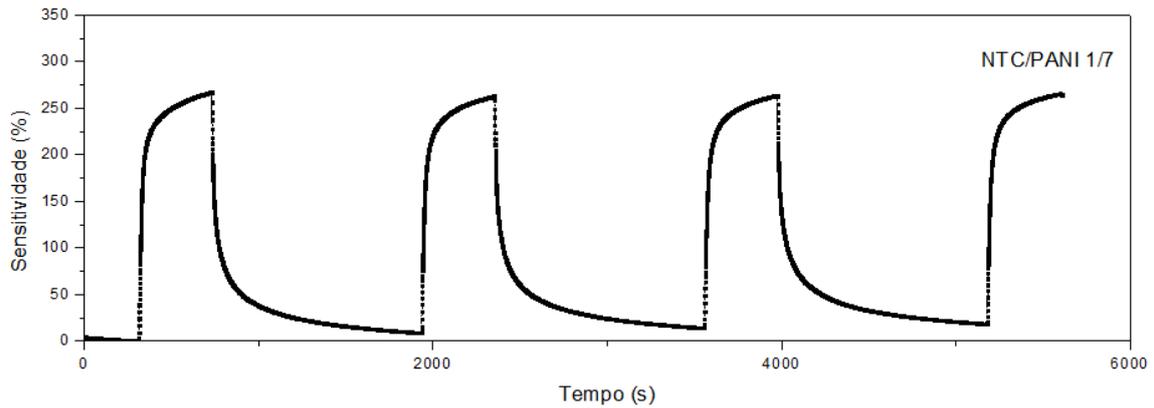


Figura 39 – Curva de sensibilidade para dispositivos baseados em filmes de NTC/PANI dopada com H_2SO_4 (proporção 1/7).

Comparando-se curvas de sensibilidade, observa-se uma redução de aproximadamente 48 % entre às sensibilidade do primeiro ciclo ($S_1 = 305$ %) e quarto ciclo ($S_4 = 158$ %) para dispositivos baseados em filmes de PANI pura dopada com H_2SO_4 (0/7) (Figura 38), contra uma redução de aproximadamente 22 % entre as sensibilidade do primeiro ciclo ($S_1 = 268$ %) e quarto ciclo ($S_4 = 209$ %) de dispositivos baseados em filmes de NTC/PANI dopada com H_2SO_4 (1/7) (Figura 39). Este fato sugere que a inclusão NTC formando o compósito diminui a degradação da dopagem em dispositivos com NTC/PANI dopada com H_2SO_4 , melhorando a reprodutibilidade ciclo após ciclo.

Esta condição de boa estabilidade e reprodutibilidade é de grande importância para que futuros dispositivos sensores de gases com camadas ativas de NTC/PANI (dopada) sejam comercializados.

4.5.6. Relação Sensibilidade / Proporção de PANI para dopagem primária de H_2SO_4

Pela análise dos valores encontrados para a sensibilidade a 1000 PPM de NH_3 em ar, dos sensores com filmes de camada ativa de NTC/PANI com dopagem primária de H_2SO_4 (Tabela 2 e Figura 40), percebe-se um aumento nesta sensibilidade para os filmes com proporções 1/1 (com sensibilidade média em torno de 14 %), 1/3 (com sensibilidade em torno de 153 %) e 1/7 (com sensibilidade em torno de 243 %), sendo este de proporção 1/7 o que apresentou o maior valor médio para sensibilidade entre os compósitos com dopagem primária de H_2SO_4 . O compósito com proporção 1/10

apresentou uma baixa na sensibilidade média em relação ao compósito 1/7, com um valor em torno de 205,50 %.

Sensibilidade para 1000 PPM de amônia (NH₃) em ar para filmes de NTC/PANI com dopagem primária de H₂SO₄	
Proporção (NTC/PANI)	Sensibilidade
1/1	14 ± 2 %
1/3	153 ± 21 %
1/7	243 ± 24 %
1/10	206 ± 25 %

Tabela 2 – Valores encontrados para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH₃) em ar para sensores com filmes de NTC/PANI e dopagem primária de H₂SO₄.

O maior valor médio encontrado para o dispositivo sensor com proporção NTC/PANI de 1/7 (levando-se em conta a margem de erro, existe uma igualdade entre as sensibilidades dos dispositivos com proporção 1/7 e 1/10) sugere um limite de PANI dopada com H₂SO₄ no nanocompósito para a melhora da sensibilidade do dispositivo sensor.

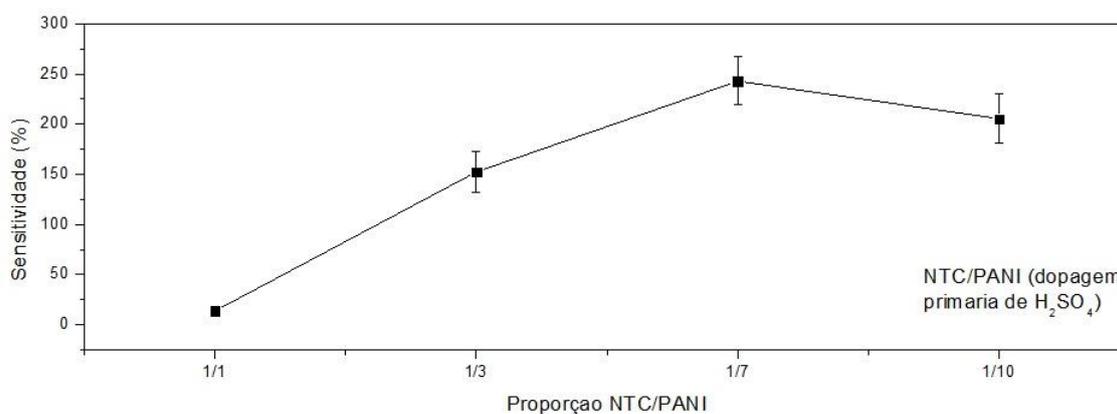


Figura 40 – Representação gráfica para os valores encontrados para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH₃) em ar para sensores com filmes de NTC/PANI e dopagem primária de H₂SO₄.

4.5.7. Relação Sensibilidade / Proporção de PANI para dopagem primária de HCSA

Para os dispositivos sensores com camada ativa dopada por HCSA, verificou-se aumento da sensibilidade média com o aumento da proporção de PANI até a proporção

1/7, que obteve melhor valor (em torno de $419 \pm 44\%$) (Tabela 3 e Figura 41). Para o dispositivo sensor com proporção 1/10 houve um decréscimo na sensibilidade média, sugerindo um limite de PANI dopada com HCSA no nanocompósito para a melhora da sensibilidade do sensor, assim como para os sensores com dopagem primária de H_2SO_4 .

Sensibilidade para 1000 PPM de amônia (NH_3) em ar para filmes de NTC/PANI com dopagem primária de HCSA	
Proporção (NTC/PANI)	Sensibilidade
1/1	$106 \pm 12 \%$
1/3	$302 \pm 28 \%$
1/7	$419 \pm 44 \%$
1/10	$258 \pm 28 \%$

Tabela 3 – Valores encontrados para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH_3) em ar para sensores com filmes de NTC/PANI e dopagem primária de HCSA.

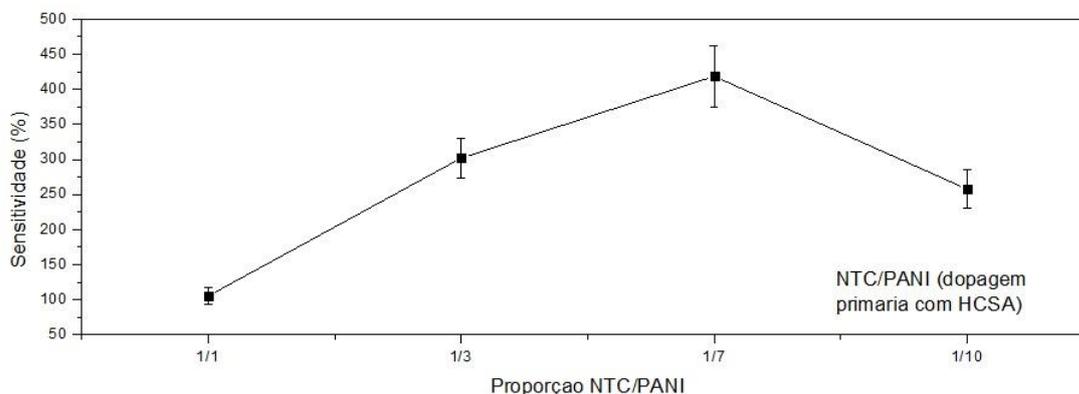


Figura 41– Representação gráfica para os valores encontrados para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH_3) em ar para sensores com filmes de NTC/PANI e dopagem primária de HCSA.

Aumentando-se a quantidade de PANI nos compósitos, aumentam-se os sítios para adsorção, e também a possibilidade de difusão de moléculas de NH_3 . A partir do momento onde a quantidade de PANI se torna um problema para a formação homogênea do filme, tornando-o muito irregular como visto nas imagens a partir de microscopia eletrônica de varredura, tem-se a diminuição da área superficial e dos sítios de adsorção, e também a diminuição da difusão, ocasionando uma diminuição na sensibilidade dos sensores com estes filmes com excesso de PANI.

Por imagens a partir de microscopia ótica (Figura 42) (realizadas com equipamento modelo Olympus BX51, com magnificação de 1000x) pode-se observar, também, a diminuição da área superficial com o aumento da concentração de PANI. Nestas imagens, vê-se a área ativa dos filmes entre os eletrodos de Cr/Au, e percebe-se a diminuição da área superficial (aumento das regiões claras entre os eletrodos) quando compara-se as proporções 1/1 (Figura 42a), 1/3 (Figura 42b), 1/7 (Figura 42c) e 1/10 (Figura 42d), sendo que esta última proporção apresenta menor área superficial quando comparada à 1/7.

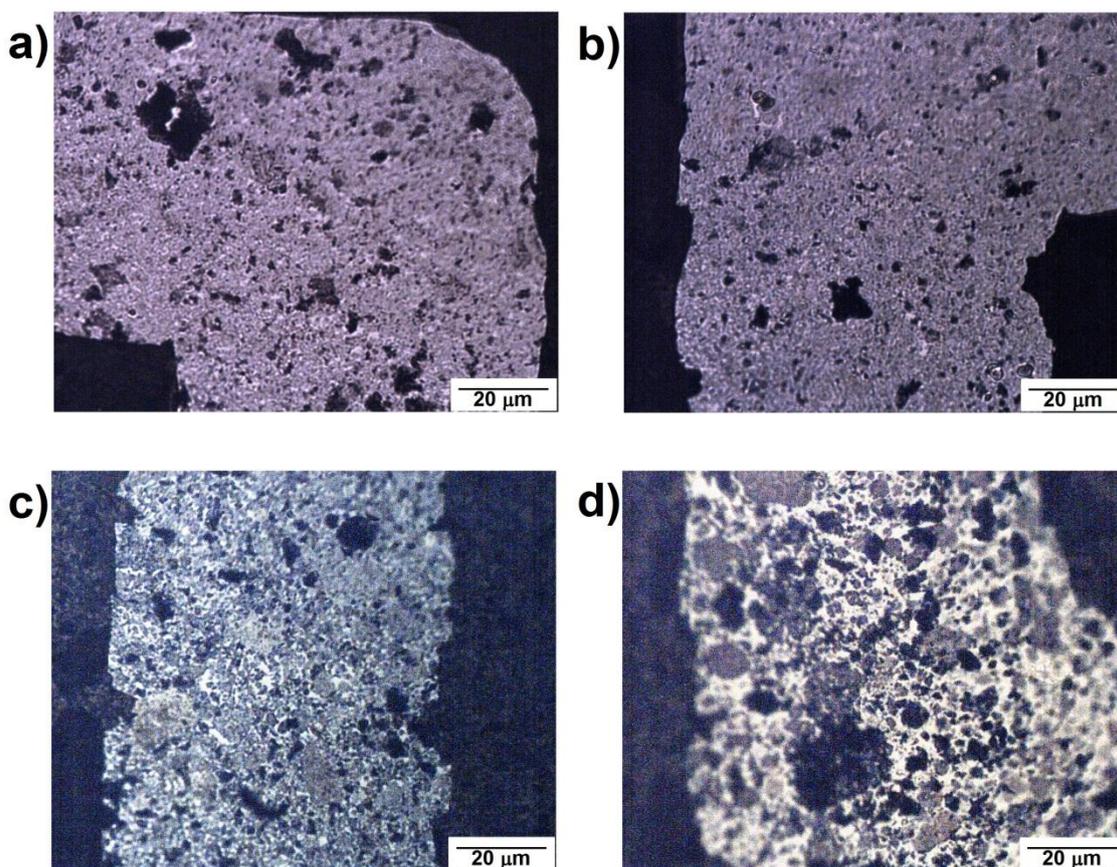


Figura 42- Imagens a partir de microscopia ótica de filmes de NTC/PANI sobre eletrodos de Cr/Au, com magnificação de 1000 vezes. Proporções 1/1 (a), 1/3 (b), 1/7 (c) e 1/10 (d).

4.5.8. Relação Sensitividade / Proporção de PANI para dopagem secundária de HCSA e *m*-cresol

Os sensores com filme de camada ativa de NTC/PANI com dopagem secundária de HCSA mais *m*-cresol foram os que apresentaram menores valores para sensibilidade a 1000 PPM de amônia em ar (Tabela 4 e Figura 43).

O fato desses menores valores para a sensibilidade pode ser explicado pela quantidade mínima de PANI presente após o processo de *dopping* secundário (a PANI não aderida aos NTC acaba sendo retirada pelo banho com *m*-cresol). A cadeia polimérica após a dopagem torna-se mais alongada, percebido também pelo grande aumento na condutividade do nanocompósito. Porém, melhora-se muito a seletividade à amônia, ao se comparar com dispositivos sensores baseados em filmes de NTC puras (Figura 32), não necessitando estes estarem a altas temperaturas, podendo ser trabalhados a temperatura ambiente. Testes com vapores orgânicos poderão ser realizados no futuro buscando identificar a capacidade sensitiva destes compósitos com dopagem secundária a estes vapores.

Sensibilidade para 1000 PPM de amônia (NH₃) em ar para filmes de NTC/PANI com dopagem secundária de HCSA mais <i>m</i>-cresol	
Proporção (NTC/PANI)	Sensibilidade
1/1	1,5 ± 0,2 %
1/3	11 ± 1 %
1/7	8,4 ± 0,6 %
1/10	12 ± 1 %

Tabela 4 – Valores encontrados para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH₃) em ar para sensores com filmes de NTC/PANI e dopagem secundária de HCSA mais *m*-cresol.

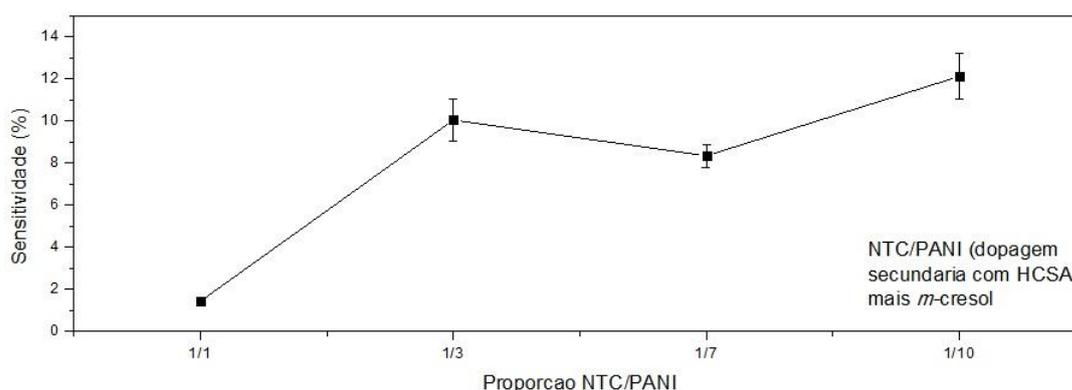


Figura 43 – Representação gráfica para os valores encontrados para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH₃) em ar para sensores com filmes de NTC/PANI e dopagem secundária de HCSA mais *m*-cresol.

4.5.9. Relação proporção de PANI / Resistência elétrica

A evolução dos valores de medida padrão de resistência elétrica entre dois eletrodos para os dispositivos sensores com diferentes proporções são vistos na Figura 44.

Para os filmes com dopagem primária de H_2SO_4 e HCSA vê-se aumento gradual nesses valores de resistência elétrica média quando do aumento da concentração de PANI no nanocompósito. Os dispositivos com filmes de proporção 1/10, dopado com H_2SO_4 apresentou valor de resistência elétrica média muito elevado, em relação aos outros dispositivos com outras proporções, e não foi levado em consideração para ser plotado na curva da Figura 44. Este alto valor (com média de 129448 Ω) pode ser relativo ao fato de estes terem sido os últimos dispositivos a terem seus testes realizados, podendo, devido ao tempo, terem perdido parte de sua dopagem, com a volatilização do H_2SO_4 . Porém, é clara a contribuição da proporção da PANI na grandeza dos valores de resistência elétrica. Para os dispositivos de filmes com dopagens secundárias, os valores de resistências são os menores medidos, apresentando muito próximos, com exceção do dispositivo de filme de proporção 1/1, que apresentou medida de resistência elétrica cerca de 5,4 vezes maior que os de outras proporções. Devido à remoção da PANI não aderida aos NTC pelo *m*-cresol, espera-se este decréscimo na resistência do dispositivo em relação aos com dopagem primária.

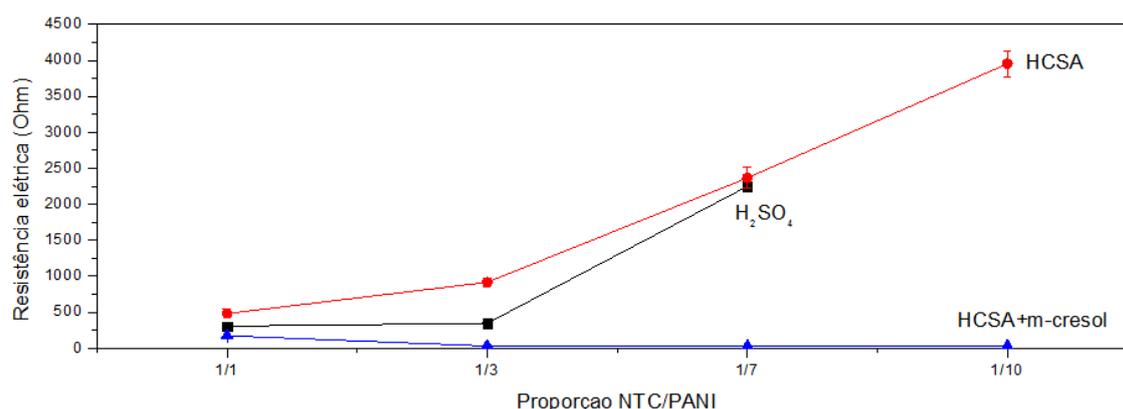


Figura 44 – Representação gráfica para valores de medida padrão de resistência elétrica entre dois contatos para filmes de NTC/PANI com dopagem primária de H_2SO_4 , dopagem primária de HCSA e dopagem secundária de HCSA mais *m*-cresol, medidos em fluxo de ar (5L/min) durante 1200 segundos (20 minutos).

4.5.10. Tempos de resposta e recuperação

Os tempos de resposta para cada sensor de com diferentes dopagens e diferentes proporções é apresentado na Figura 45 e Tabela 5. Pelos gráficos de sensibilidade vistos nos tópicos de 4.5.1 ao 4.5.4 percebe-se uma resposta imediata à presença do NH₃ no fluxo que interage com cada sensor, porém, como cada um apresenta uma sensibilidade diferente de saturação, define-se o tempo de resposta para um valor referente a 90 % do total de mudança que ocorre em cada ciclo. No caso do sensor com dopagem secundária de HCSA mais m-cresol, os tempos de respostas foram os maiores com pequenos acréscimos em relação ao aumento da proporção de PANI na camada ativa.

Tempos de resposta para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH₃) em ar para filmes de NTC/PANI com dopagem primária de H₂SO₄, dopagem primária de HCSA e dopagem secundária de HCSA+m-cresol			
Proporção (NTC/PANI)	Tempos de resposta		
	H₂SO₄	HCSA	HCSA +m-cresol
1/1	76 ± 16 s	263 ± 6 s	233 ± 0 s
1/3	91 ± 7 s	154 ± 15 s	230 ± 15 s
1/7	121 ± 4 s	167 ± 12 s	267 ± 13 s
1/10	136 ± 11 s	79 ± 5 s	269 ± 29 s

Tabela 5 – Tempos de resposta para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH₃) em ar para filmes de NTC/PANI com dopagem primária de H₂SO₄, dopagem primária de HCSA e dopagem secundária de HCSA+m-cresol.

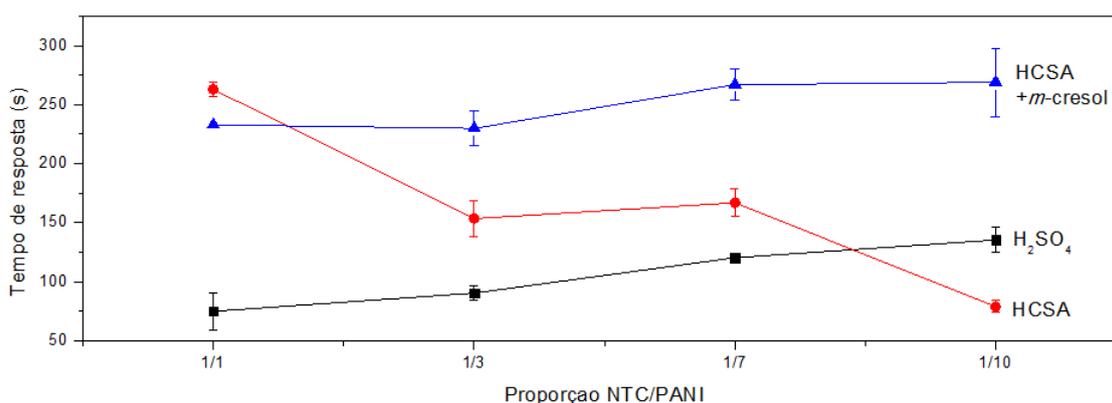


Figura 45 – Representação gráfica para tempos de resposta para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH₃) em ar para filmes de NTC/PANI com dopagem primária de H₂SO₄, dopagem primária de HCSA e dopagem secundária de HCSA mais m-cresol.

Para os sensores com NTC/PANI com dopagem primária de H₂SO₄, percebe-se um pequeno aumento linear para o tempo de resposta com relação ao aumento da proporção de PANI, diferentemente para os sensores com dopagem primária de HCSA, onde se tem uma grande diminuição do tempo de resposta com o aumento da proporção de PANI no compósito.

No caso dos dispositivos baseados em filmes de PANI pura dopados com HCSA (0/7) (Figura 31), os tempos de resposta apresentaram-se cerca de 52 % maiores que para dispositivos baseados em filmes de NTC/PANI (1/7) dopados com HCSA, sugerindo que a adição de NTC formando um compósito NTC/PANI (dopada com HCSA) diminui o tempo de resposta quando da interação de um dispositivo com amônia.

Os tempos de recuperação, assim como os tempos de respostas, equivalem a 90% do total da mudança da resistência em cada ciclo, são mostrados na Figura 46 e Tabela 6.

Tempos de recuperação para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH₃) em ar para filmes de NTC/PANI com dopagem primária de H₂SO₄, dopagem primária de HCSA e dopagem secundária de HCSA+m-cresol			
Proporção (NTC/PANI)	Tempos de recuperação		
	H₂SO₄	HCSA	HCSA +m-cresol
1/1	835 ± 88 s	1168 ± 17 s	1282 ± 2 s
1/3	627 ± 25 s	489 ± 17 s	1080 ± 114 s
1/7	420 ± 20 s	379 ± 25 s	1045 ± 50 s
1/10	630 ± 64 s	565 ± 27 s	998 ± 119 s

Tabela 6 – Tempos de recuperação para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH₃) em ar para filmes de NTC/PANI com dopagem primária de H₂SO₄, dopagem primária de HCSA e dopagem secundária de HCSA+m-cresol.

Assim como os tempos de respostas, os dispositivos sensores com filmes dopados secundariamente apresentaram os maiores tempos de recuperação, com tempos até 2,5 vezes maiores que para os sensores com dopagens primárias de H₂SO₄ e HCSA

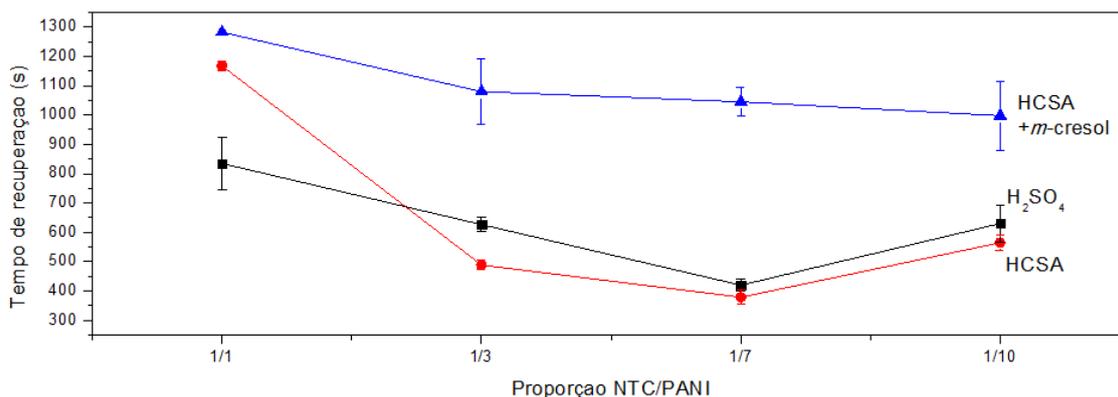


Figura 46 – Representação gráfica para tempos de recuperação para sensibilidade a 1000 PPM de amônia (NH₃) em ar para filmes de NTC/PANI com dopagem primária de H₂SO₄, dopagem primária de HCSA e dopagem secundária de HCSA mais m-cresol.

Os sensores com dopagens primárias da PANI de H₂SO₄ e HCSA mostraram um comportamento para recuperação análogo ao comportamento da sensibilidade, com menores valores de tempo de recuperação para os filmes de proporção NTC/PANI 1/7.

4.5.11. Melhor relação Sensitividade / Tempo de resposta / Tempo de recuperação

Fazendo um comparativo entre as curvas de sensibilidade, tempos de respostas e tempos de recuperação, pode-se obter uma relação procurando estabelecer o melhor dispositivo dentre os medidos. Encontra-se, tanto para os dispositivos com dopagem primária de H₂SO₄ e dopagem primária de HCSA, que os mais sensíveis são os de proporção NTC/PANI 1/7. Isto também é percebido para os tempos de recuperação, sendo os menores para os compósitos com esta proporção. Com relação aos tempos de resposta para os dispositivos com dopagens primárias, percebe-se um acréscimo linear destes para os dispositivos com dopagem primária de H₂SO₄ com o aumento da proporção de PANI, e uma grande diminuição do tempo de resposta, quando se comparado à variação do tempo de resposta dos dispositivos com dopagem de H₂SO₄, para os dispositivos dopados com HCSA. Como baixo tempo de resposta é um requisito de extrema importância para um dispositivo sensor, pode-se indicar, entre os dispositivos com dopagem primária de H₂SO₄, o de proporção NTC/PANI 1/7 como sendo o melhor, devido sua alta sensibilidade, menor tempo de recuperação e bom tempo de resposta. Para os dispositivos com dopagem primária de HCSA, tem-se duas situações interessantes. Sendo necessário um dispositivo com grande sensibilidade e baixo tempo de recuperação, pode-se destacar o de proporção NTC/PANI 1/7, e também com ótima sensibilidade, porém menor que o dispositivo de proporção 1/7, mas com

menor tempo de resposta e bom tempo de recuperação, o dispositivo com proporção 1/10 se destaca.

Com relação aos dispositivos com dopagem secundária de HCSA mais *m*-cresol e várias proporções de NTC/PANI, pode-se dizer que apresentaram comportamento constante de sensibilidade e tempos de respostas e recuperação. Para detecção de amônia, dispositivos baseados em NTC/PANI com dopagem secundária de HCSA mais *m*-cresol são menos recomendados que os dispositivos com dopagem primária. Testes futuros para detecção de vapores orgânicos com estes dispositivos com dopagem secundária podem mostrar resultados diferentes.

4.5.12. Sensitividade para diferentes quantidades de moléculas de NH₃ no ar

Para a realização das medidas de sensibilidade para diferentes quantidades de moléculas de amônia existente na atmosfera de ar, foi usada uma câmara com um fluxo interno de 1L/min de ar constante, e diferentes quantidades de NH₃ foram inseridas ao longo do tempo, respeitando-se os tempos de resposta e de reversibilidade. Estas medidas foram realizadas com dispositivo sensor de proporção NTC/PANI 1/7, com dopagem primária de H₂SO₄, porém por outro método, então comparações com resultados anteriores não serão feitas.

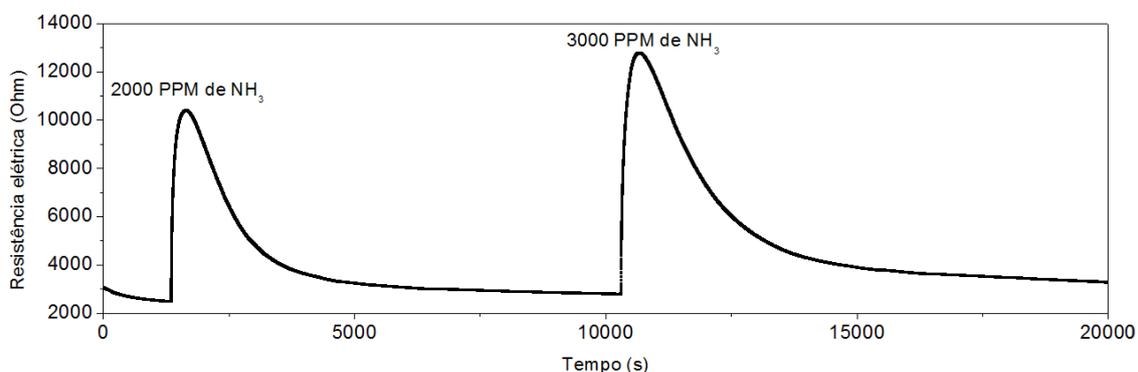


Figura 47 - Sensitividade de dispositivo sensor (proporção NTC/PANI 1/7) a diferentes quantidades de moléculas de amônia (NH₃) em ar.

Pela Figura 47, percebe-se que existe seletividade em relação a sensibilidade para diferentes quantidades de moléculas de amônia em ar. Outra observação é a não reversibilidade total após o desaparecimento do NH₃ da atmosfera, sugerindo sítios adsorvidos irreversivelmente. Trabalhos futuros podem ser realizados a fim de se constatar o comportamento elétrico destes filmes após o processo de desprotonação

devido à adsorção irreversível de alguns sítios, ocasionando mudanças em suas condutividades quando da mudança de dopagem.

5. Conclusões

Os trabalhos e estudos realizados permitem algumas conclusões a respeito do método de síntese de filmes compósitos de NTC/PANI, e do uso destes filmes como camada ativa em dispositivos sensores de gás amônia. Estas conclusões são listadas e descritas a seguir.

Com relação à síntese dos filmes compósitos de NTC/PANI:

- a) Pelas imagens a partir de microscopia eletrônica de varredura, identificou-se a formação dos filmes em todas as proporções estudadas, porém com formação de ilhas irregulares (tão maiores quanto maior for a concentração de PANI) ocasionando rupturas nos filmes. Verificou-se também visualmente o revestimento dos NTC por PANI e, com o aumento da quantidade do polímero, o distanciamento dos NTC entre si.
- b) Pelos espectros obtidos a partir da técnica de espectroscopia Raman, identificou-se a presença de NTC e de PANI na forma base esmeraldina, indicando as diferentes proporções de nanotubos de carbono e polianilina, e que estas proporções entre os compósitos podem ser controladas pela síntese.
- c) Pelas imagens de microscopia de força atômica dos compósitos de várias proporções, identificou-se o aumento na rugosidade dos filmes com o aumento da proporção de PANI, e também o aumento dos defeitos por formação de ilhas. Assim, junto com esta maior rugosidade, existe uma maior área ativa para adsorção, mas também com uma maior formação irregular, indicando uma quantidade máxima ideal de PANI, com máximos de sítios de adsorção disponíveis e com mínimo de defeitos em sua superfície. PANI em excesso acarreta diminuição na área superficial. Também por imagens de AFM, verificou-se a remoção da PANI não aderida aos NTC na dopagem secundária por HCSA e *m*-cresol, indicando uma menor sensibilidade à amônia.
- d) Pela comparação entre os espectros de compósitos NTC/PANI com PANI sob a forma base esmeraldina e PANI sob a forma sal esmeraldina espectros obtidos por espectroscopia UV-Vis, conclui-se que houve o processo de dopagem, tornando a PANI, anteriormente sob a forma base esmeraldina, em sal esmeraldina.

Com relação aos dispositivos sensores de gás amônia com camada ativa de filmes compósitos de NTC/PANI:

- a) Verificou-se que dispositivos com camada ativa de filmes de PANI (0/7 dopada com H_2SO_4) a temperatura ambiente são sensíveis à amônia, porém com alto decréscimo de sensibilidade ciclo após ciclo. Dispositivos com camada ativa de PANI (0/7 dopada com HCSA) a temperatura ambiente também são sensíveis à amônia, mas apresentam altos tempos de resposta, quando comparados a tempos de resposta de dispositivos com camada ativa de filmes de NTC/PANI (1/7). Dispositivos com camada ativa de NTC apresentam baixa sensibilidade a temperatura ambiente e comportamento elétrico irregular.
- b) Os testes de corrente elétrica versus tensão indicam o caráter ôhmico dos dispositivos (faixa de tensão: 0,0 V a 1,0 V). Assim, os resultados de sensibilidade não são uma interpretação errônea de um comportamento não-ôhmico destes dispositivos quando expostos à amônia.
- c) Testes de sensibilidade a 1000 PPM de amônia em ar com dispositivos de camada ativa NTC/PANI, com dopagem primária de H_2SO_4 e HCSA, retornaram bons resultados com grandes sensividades, sendo as maiores para os dispositivos com proporção NTC/PANI 1/7 ($S = 243 \pm 24 \%$ para filmes com dopagem de H_2SO_4 , e $S = 419 \pm 44 \%$ para filmes com dopagem de HCSA). Então, os resultados indicam um limite de PANI no compósito para o aumento da sensibilidade.
- d) Os dispositivos com compósitos NTC/PANI dopados primariamente apresentam boa estabilidade e reprodutibilidade quando expostos à amônia, onde cada ciclo apresenta uma resposta com sensibilidade e tempos de resposta e recuperação (tempos dependentes da proporção de PANI no compósito) muito próximos ao anterior. Os menores tempos de recuperação para dispositivos com ambas as dopagens foram os de proporção 1/7, o menor tempo de resposta para os dispositivos com dopagem de H_2SO_4 foi o de proporção 1/1, e para os dispositivos com dopagem de HCSA foi o de proporção 1/10. Estes dispositivos também apresentam um aumento na resistência elétrica com o aumento da proporção de PANI no compósito.

- e) A inclusão de NTC formando compósitos de NTC/PANI sugere a melhora da sensibilidade para dispositivos dopados com H_2SO_4 (diminuição da degradação da dopagem). Esta inclusão sugere também uma diminuição do tempo de resposta para dispositivos dopados com HCSA.
- f) Dispositivos com camada ativa de NTC/PANI e dopagem secundária de HCSA mais *m*-cresol apresentaram os menores valores de sensibilidade a 1000 PPM de amônia em ar, fato explicado pela menor quantidade de PANI no compósito. Porém, com relação aos dispositivos com camada ativa de NTC puro, seu comportamento não foi irregular a temperatura ambiente. Os valores de sensibilidade, tempos de resposta e recuperação e a resistência elétrica destes dispositivos (entre todos com as diferentes proporções de NTC/PANI aqui estudadas) podem ser considerados constantes.

6. Trabalhos Futuros

Como sugestão para trabalhos futuros:

- Estudo de modelo de degradação do dispositivo sensor.
- Estudo de mecanismo de interação entre NTC e PANI.
- Exposição à radiação para diminuir tempo de recuperação (*reset* do dispositivo submetido à exposição à radiação).
- Inversão de corrente no dispositivo para diminuir tempo de recuperação, procurando reverter efeitos de polarização de cargas elétricas (*reset* do dispositivo com inversão de corrente).
- Variação de temperatura no dispositivo para diminuir tempo de recuperação (*reset* do dispositivo com variação da temperatura).
- Testes com dispositivos sensores submetidos a diferentes fluxos de gases.
- Testes com números maiores de ciclos, para se identificar, ou não, um estado de saturação do dispositivo.
- Testes com dispositivos sensores submetidos a diferentes proporções de gases.
- Testes com vapores orgânicos para os dispositivos com dopagem secundária.

7. Bibliografia

1. Li, J. and Y.J. Lu, *Carbon Nanotube Based Chemical Sensors for Space and Terrestrial Applications*. 35 Years of Chemical Sensors - an Honorary Symposium for Professor Jiri Janata's 70th Birthday Celebration, 2009. 19(6): p. 7-15.
2. Saraswathi, P.G.a.R., *Polyaniline-carbon nanotube composites*. Pure and Applied Chemistry, 2008. 80(11).
3. Baird, D. and J. Schummer, *Editorial: Nanotech Challenges, Part II*. Hyle, 2005. 11(1-2): p. 3-4.
4. Mongillo, J., *Nanotechnology 101*, ed. G. PRESS. 2007, London.
5. Ferreira, H.S. and M.d.C. Rangel, *Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise*. Química Nova, 2009. 32: p. 1860-1870.
6. Quina, F.H., *Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos*. Química Nova, 2004. 27: p. 1028-1029.
7. Wiesner, M.R. and J.-Y. Bottero, *Environmental nanotechnology : applications and impacts of nanomaterials*. 2007, New York: McGraw-Hill. xii, 540 p.
8. Gogotsi, Y., *CARBON NANOMATERIALS*. 2006, Philadelphia, Pennsylvania, USA: Taylor and Francis Group, LLC.
9. Bréchnignac, C.H., P.; Lahmani, M. (Eds.), *Nanomaterials and Nanochemistry*. 2006: Springer. 747.
10. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nat Mater, 2007. 6(3): p. 183-191.
11. Advani, S.G., *Processing and Properties of Nanocomposites*. 2007, Delaware, USA: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
12. Paul, D.R. and L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. Polymer, 2008. 49(15): p. 3187-3204.
13. Zribi, A. and J.B. Fortin, *Functional thin films and nanostructures for sensors : synthesis, physics and applications*. Integrated analytical systems. 2009, New York: Springer. xvii, 213 p.
14. Dorf, R.C., *The electrical engineering handbook. Third ed. Sensors, nanoscience, biomedical engineering, and instruments*. The electrical engineering handbook series. 2006, Boca Raton: CRC/Taylor & Francis.
15. Cava, C.E., *Sensores de gases utilizando nanotubos de carbono e o estudo estrutural do óxido de ferro hematita*, em *PIPE - UFPR*. 2012, Universidade Federal do Paraná: Curitiba.
16. Janata, J.r., *Principles of chemical sensors*. 2nd ed. 2009, Dordrecht ; New York: Springer. xv, 373 p.
17. UFRJ, I.d.Q.-. Disponível em: <http://www.iq.ufrj.br/descomplicando-a-quimica/325-os-canarios>.
18. Prochnow, M.A., *Monitoramento de gases - Estudo comparativo das principais tecnologias de sensores e aspectos reacionários*, em *Escola de Engenharia*. 2003, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
19. Eco, O.; Disponível em: <http://www.oeco.org.br/noticias/22026-emissao-de-amonia-e-esquecida-no-pais>.
20. BRITANNICA, A.E.; Disponível em: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/20940/ammonia-NH3>.
21. Felix, E.P. and A.A. Cardoso, *Atmospheric ammonia: Sources, transformation, sinks, and methods of analysis*. Química Nova, 2004. 27(1): p. 123-130.
22. Tipler, P.A. and G. Mosca, *Physics for scientists and engineers*. 5th ed. 2004, New York: W.H. Freeman.

23. Atkins, P.W. and J. De Paula, *Atkins' Physical chemistry*. 7th ed. 2002, Oxford ; New York: Oxford University Press. xxi, 1149 p.
24. Cava, C.E., *Sensores de gases utilizando nanotubos de carbono e o estudo estrutural do óxido de ferro hematita.*, em *PIPE*. 2012, UFPR: Curitiba.
25. Cava, C.E., et al., *Iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: Electrical properties and memory devices*. *Chemical Physics Letters*, 2007. 444(4–6): p. 304-308.
26. S. Chopra, A.P., J. Gaillard, A. Parker, and A. M. Rao, *Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia*. *Appl. Phys. Lett.*, 2002. 80.
27. L. Valentini, I.A., J. M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi et al., *Sensors for sub-ppm NO₂ gas detection based on carbon nanotube thin films*. *Appl. Phys. Lett.*, 2003. 82.
28. S. Chopra, K.M., N. Gothard, A. M. Rao, and A. Pham, *Selective gas detection using a carbon nanotube sensor*. *Appl. Phys. Lett.*, 2003. 83.
29. Bevilaqua, R.C.A., *Modelagem molecular de nanotubos de carbono e porfirinas como nanosensores de gases: uma abordagem de primeiros princípios*, em *Ciências Tecnológicas*. 2010, Centro Universitário Franciscano de Santa Maria-RS: Santa Maria - RS.
30. Jing Li, Y.L., Qi Ye, Martin Cinke, Jie Han and M. Meyyappan, *Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection*. *Nano Letters*, 2003. 3(7): p. 5.
31. Philip G. Collins, K.B., Masa Ishigami, A. Zettl, *Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes*. *SCIENCE*, 2000. 287.
32. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. *Nature* 1991. 354: p. 3.
33. Zheng, L.X., et al., *Ultralong single-wall carbon nanotubes*. *Nature Materials*, 2004. 3(10): p. 673-676.
34. O'Connell, M., *Carbon nanotubes : properties and applications*. 2006, Boca Raton, FL: CRC Taylor & Francis.
35. Herbst, M.H., M.I.F. Macêdo, and A.M. Rocco, *Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar*. *Química Nova*, 2004. 27: p. 986-992.
36. Lau, A.K.-T. and D. Hui, *The revolutionary creation of new advanced materials—carbon nanotube composites*. *Composites Part B: Engineering*, 2002. 33(4): p. 263-277.
37. Hamada, N., S. Sawada, and A. Oshiyama, *New One-Dimensional Conductors - Graphitic Microtubules*. *Physical Review Letters*, 1992. 68(10): p. 1579-1581.
38. Strano, M.S., et al., *Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization*. *Science*, 2003. 301(5639): p. 1519-1522.
39. Dresselhaus MS, D.G., Eklund PC, editors., *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. 1995, San Diego: Academic Press.
40. Saito, S. and A.K. Zettl, *Carbon nanotubes : quantum cylinders of graphene*. *Contemporary concepts of condensed matter science*. 2008, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier. xiii, 215 p.
41. Louie, S.G., *Electronic Properties, Junctions, and Defects of Carbon Nanotubes*, in *Topics in Applied Physics #80: Carbon Nanotubes*, M.S. Dresselhaus, Editor. 2001, Springer: New York.
42. Léonard, F.o., *The physics of carbon nanotube devices*. *Micro & nano technologies*. 2009, Norwich, NY: William Andrew. xii, 296 p.
43. Reich, S., C. Thomsen, and J. Maultzsch, *Carbon nanotubes : basic concepts and physical properties*. 2004, Weinheim ; Cambridge: Wiley-VCH. ix, 215 p.

44. David Tománek, A.J., Mildred S. Dresselhaus, Gene Dresselhaus, *Introduction to the Important and Exciting Aspects of Carbon-Nanotube Science and Technology*, in *Topics in Applied Physics: Carbon Nanotubes. Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, G.D. Ado Jorio, Mildred S. Dresselhaus, Editor. 2007, Springer: Michigan.
45. Moothi, K., et al., *Coal as a carbon source for carbon nanotube synthesis*. Carbon, 2012. 50(8): p. 2679-2690.
46. Schnitzler, M.C., et al., *One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors*. Chemical Physics Letters, 2003. 381(5-6): p. 541-548.
47. Thostenson, E.T., Z.F. Ren, and T.W. Chou, *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. Composites Science and Technology, 2001. 61(13): p. 1899-1912.
48. Cava, C.E., et al., *Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection*. Carbon, 2012. 50(5): p. 1953-1958.
49. Chiang, C.K., et al., *Electrical-Conductivity in Doped Polyacetylene*. Physical Review Letters, 1977. 39(17): p. 1098-1101.
50. Wan, M., *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*. 2008: Springer - Tsinghua University Press, Beijing.
51. Dai, L., *Intelligent macromolecules for smart devices. From materials synthesis to devices applications*, ed. Springer. 2004. 496.
52. Padilla, R.M.A., *Estudo de Transporte de Carga de Polímeros de Polianilina em Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica*. 2011, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro.
53. Kricheldorf, H.R., O. Nuyken, and G. Swift, *Handbook of polymer synthesis*. 2nd ed. Plastics engineering. 2005, New York: Marcel Dekker. viii, 965 p.
54. Heeger, A.J., *Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture)*. Angewandte Chemie-International Edition, 2001. 40(14): p. 2591-2611.
55. Stejskal, J. and R.G. Gilbert, *Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report)*. Pure and Applied Chemistry, 2002. 74(5): p. 857-867.
56. Genies, E.M., et al., *Polyaniline - a Historical Survey*. Synthetic Metals, 1990. 36(2): p. 139-182.
57. Phillips, E.A., *Localization and Its Absence: A New Metallic State for Conducting Polymers*. Science, 1991. 252: p. 8.
58. Salvatierra, R.V., M.M. Oliveira, and A.J.G. Zarbin, *One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films*. Chemistry of Materials, 2010. 22(18): p. 5222-5234.
59. Chinn, D., et al., *Comparison of Chemically and Electrochemically Prepared Polyaniline Films .2. Optical-Properties*. Chemistry of Materials, 1995. 7(8): p. 1510-1518.
60. Colle, R., et al., *Optical properties of emeraldine salt polymers from ab initio calculations: Comparison with recent experimental data*. Journal of Physical Chemistry B, 2007. 111(11): p. 2800-2805.
61. Baibarac, M. and P. mez-Romero, *Nanocomposites Based on Conducting Polymers and Carbon Nanotubes: From Fancy Materials to Functional*

- Applications*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006. 6(2): p. 289-302.
62. Salvatierra, R.V., *Nanocompósitos de Polianilina e Nanotubos de Carbono obtidos por Polimerização Interfacial*, em *Programa de Pós Graduação em Química - UFPR*. 2010, UFPR: Curitiba.
 63. Zengin, H., et al., *Carbon nanotube doped polyaniline*. Advanced Materials, 2002. 14(20): p. 1480-+.
 64. Sun, Y., S.R. Wilson, and D.I. Schuster, *High dissolution and strong light emission of carbon nanotubes in aromatic amine solvents*. Journal of the American Chemical Society, 2001. 123(22): p. 5348-5349.
 65. Salvatierra, R.V., et al., *Resonant Raman spectroscopy and spectroelectrochemistry characterization of carbon nanotubes/polyaniline thin film obtained through interfacial polymerization*. Journal of Raman Spectroscopy, 2012. 43(8): p. 1094-1100.
 66. He, L.F., et al., *Gas sensors for ammonia detection based on polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes*. Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, 2009. 163(2): p. 76-81.
 67. Regaço, M.P., *Sensor de amônia baseado em filmes finos de polianilina para criadouros de frango de corte*, em *Escola Politécnica*. 2006, USP - Universidade de São Paulo.
 68. Adhikari, B.M., S., *Polymers in sensor applications*. Progress in polymer science, 2004. 29(700).
 69. Kukla, A.L.S., Yu.M. Piltski, S.A., *Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films*. Sensors and Actuators B, 1996. 37(135).
 70. Sigma-Aldrich, *Negative Photoresist Kit*.
 71. Unicamp, C.d.C.S.-. *Limpeza Padrão RCA*. Disponível em: <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/rca.html>.
 72. Salvatierra, R.V., Zarbin, A. J. G.; Oliveira, M. M., *Nanocompósitos de Nanotubos de Carbono e Polianilina Obtidos por Polimerização Interfacial.*, em *32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. 2009, Sociedade Brasileira de Química (SBQ): Fortaleza - CE.
 73. Salvatierra, R.V., Cava, C.E. Roman, L.S. Zarbin, A.J.G. , *ITO-free and Flexible Organic Photovoltaic Device Based on High Transparent and Conductive Polyaniline/Carbon Nanotube Thin Films*. . Adv. Funct. Mater., 2012.
 74. Gupta, V. and N. Miura, *Influence of the microstructure on the supercapacitive behavior of polyaniline/single-wall carbon nanotube composites*. Journal of Power Sources, 2006. 157(1): p. 616-620.
 75. Cetesb-SP, *FIT - Ficha de Informação Toxicológica*, G.e.M.A. CETESB - Divisão de Toxicologia, Editor. 2013.
 76. Yu, Y.J., et al., *Carbon nanotube/polyaniline core-shell nanowires prepared by in situ inverse microemulsion*. Synthetic Metals, 2005. 150(3): p. 271-277.
 77. Wei, D., et al., *Electrochemical functionalization of single walled carbon nanotubes with polyaniline in ionic liquids*. Electrochemistry Communications, 2007. 9(2): p. 206-210.
 78. Gajendran, P. and Saraswathi, R. *Enhanced electrochemical growth and redox characteristics of poly(o-phenylenediamine) on a carbon nanotube modified glassy carbon electrode and its application in the electrocatalytic reduction of oxygen*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. 111(30): p. 11320-11328.
 79. Konyushenko, E.N., et al., *Multi-wall carbon nanotubes coated with polyaniline*. Polymer, 2006. 47(16): p. 5715-5723.

80. Vo-Dinh, T. and G. Gauglitz, *Handbook of spectroscopy*. 2003, Weinheim ; Cambridge: Wiley-VCH.
81. Rau, U., D. Abou-Ras, and T. Kirchartz, *Advanced characterization techniques for thin film solar cells*. 2011, Weinheim, Germany: Wiley-VCH. xxxvi, 547 p.
82. Clark, R.J.H. and R.E. Hester, *Advances in infrared and Raman spectroscopy*. 1975, Heyden: London ; New York. p. v.
83. Pelletier, M.J., *Analytical applications of Raman spectroscopy*. 1999, Osney Mead, Oxford ; Malden, MA: Blackwell Science. vii, 478 p.
84. O'Connell, M., *Carbon nanotubes : properties and applications*. 2006, Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis. 319 p.
85. Jorio, A. and L.G. Cancado, *Perspectives on Raman spectroscopy of graphene-based systems: from the perfect two-dimensional surface to charcoal*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012. 14(44): p. 15246-15256.
86. Lindfors, T., Kvarnstrom, C., and Ivaska, A. *Raman and UV-vis spectroscopic study of polyaniline membranes containing a bulky cationic additive*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002. 518(2): p. 131-138.
87. Xie, H.Q., Y.M. Ma, and J.S. Guo, *Secondary doping phenomena of two conductive polyaniline composites*. *Synthetic Metals*, 2001. 123(1): p. 47-52.
88. Silveira, F.Z., et al., *Polyaniline Synthesis Using Hydrofluoric Acid as Doping Agent: Comparative Evaluation with Polyaniline Doped with Sulfuric Acid*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. 128(1): p. 430-435.
89. Lee, C.Y., et al., *Charge transfer from metallic single-walled carbon nanotube sensor arrays*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. 110(23): p. 11055-11061.
90. Kong, J., et al., *Nanotube molecular wires as chemical sensors*. *Science*, 2000. 287(5453): p. 622-625.
91. Yoo, K.P., et al., *Effects of O-2 plasma treatment on NH₃ sensing characteristics of multiwall carbon nanotube/polyaniline composite films*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2009. 143(1): p. 333-340.