

Universidade Estadual Paulista – UNESP

“Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente

Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - PosMat

“Fabricação e Caracterização de nanofibras condutoras de Poli(álcool vinílico) com Polianilina (PVA/PANI) para a utilização em sensores de gás amônia ”

Jéssyka Carolina Bittencourt

Orientadora: Prof^a Dr^a.Clarissa de Almeida Olivati

Presidente Prudente
2017



Jéssyka Carolina Bittencourt

“Fabricação e Caracterização de nanofibras condutoras de Poli(álcool vinílico) com Polianilina (PVA/PANI) para a utilização em sensores de gás amônia ”

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração de Materiais Poliméricos, Híbridos e Nano-Estruturados, sob orientação da Prof^a. Dr^a. Clarissa de Almeida Olivati.

Presidente Prudente
2017

Bittencourt, Jéssyka Carolina
B544f Fabricação e Caracterização de nanofibras condutoras de Poli (álcool
vinílico) com Polianilina (PVA/PANI) para a utilização em sensores de gás
amônia / Jéssyka Carolina Bittencourt. - Presidente Prudente : [s.n.], 2017
59 f.

Orientador: Clarissa de Almeida Olivati
Dissertação (Mestrado)—Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Ciências e Tecnologia

1. Polímeros condutores. 2. Eletrofição. 3. Sensores. I. Universidade
Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

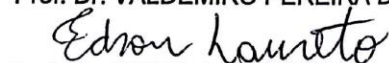


ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JÉSSYKA CAROLINA BITTENCOURT, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 30 dias do mês de junho do ano de 2017, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro VI da Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP/Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profª Drª CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. VALDEMIRO PEREIRA DE CARVALHO JUNIOR do(a) Departamento de Química e Bioquímica / UNESP/ Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. EDSON LAURETO do(a) Departamento de Física / Universidade Estadual de Londrina, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JÉSSYKA CAROLINA BITTENCOURT, intitulada **Fabricação e Caracterização de nanofibras condutoras de Poli(álcool vinílico) com Polianilina PVA/PANI, para a utilização em sensores de gás.** Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Profª Drª CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI


Prof. Dr. VALDEMIRO PEREIRA DE CARVALHO JUNIOR


Prof. Dr. EDSON LAURETO

Agradecimentos

Agradeço a minha família, Sidmar, Clarice, Jeffrey e Jefferson “Guto”, por acreditarem que seria capaz de chegar a esta etapa, e pelos intensos conflitos que encontrei durante esta jornada. Ao meu marido Deuber “Duber” por todo amor, carinho, conhecimento e paciência dispensada.

A Prof^a. Dr^a. Clarissa de Almeida Olivati pela orientação neste trabalho e amizade.

A banca, Prof. Dr. Dr^o Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior e Prof. Dr. Edson Laureto, pelo tempo dedicado a correção e contribuição na melhoria da qualidade deste trabalho. Toda a minha consideração e amizade.

Aos amigos do grupo LOFF, Edilene, Emilly, Lulu, Jessinho, Kaique, Ortiga, André, por estarem sempre dispostos a me ajudar, quando alguma coisa explodia, vazava, etc... enfim dava errado

Aos amigos dos grupos LabElTec e Ladsor, pela ajuda de sempre.

A Glenda “Glendinha”, que foi meu anjo do MEV, que fazia imagens milagrosas, até quando estava tudo bem ruim.

Aos Professores do DFQB que tornaram o dia-a-dia no departamento muito melhor.

Aos amigos Sabrina, Pedro, Diego, Camila, Talita, Marcos “Toni”, André, e outros igualmente importantes, pela amizade e convivência.

Agradeço ao CNPEM- LNNano– LMF pela fabricação dos eletrodos interdigitados, a FAPESP (Processo FAPESP 14/1379-7), ao IMMP/MCT e ao CNPq pelo apoio financeiro, pois sem estas instituições este trabalho não poderia ser realizado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
RESUMO III	
ABSTRACT	IV
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.1 - Polímeros	3
1.1.1 - Poli(álcool vinílico) (PVA)	4
1.1.2 - Polímeros condutores	5
1.1.2.1 - Polianilina (PANI).....	8
1.1.2.1.1 - Dopagem da PANI	9
1.2 - Eletrofição	9
1.3 - Sensores de Gás.....	13
1.3.1 - Sensores de gás com PANI	13
CAPÍTULO 2 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS	15
2.1 - Materiais e Métodos	15
2.1.1 - Poli(álcool vinílico) PVA.....	15
2.1.2 - Polianilina (PANI)	15
2.1.3 - Soluções PVA/PANI	15
2.1.4 - Parâmetros de Eletrofição	16
2.1.5 - Substrato.....	17
2.1.6 - Técnicas de Caracterização	18
2.1.6.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	18
2.1.6.2 - Caracterização Elétrica em Corrente Contínua (DC).18	
2.1.6.3 - Caracterização Elétrica em Corrente Alternada (AC) 19	
2.1.6.4 - Caracterização do Dispositivo Sensor de gás	20
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
3.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	21
3.2 - Caracterização Elétrica em Corrente Contínua (DC)	33
3.3 - Caracterização elétrica em Corrente Alternada (AC)	36
3.4 - Sensor de Gás	38
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO	42
CAPÍTULO 5 - PRÓXIMAS ETAPAS E EXPECTATIVAS	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

Lista de Figuras

<i>Figura 1- Polimerização do poli(álcool vinílico) a partir do monômero do poli(acetato de vinílica).</i>	3
<i>Figura 2- Estrutura química do PVA.</i>	5
<i>Figura 3- Estrutura de alguns polímeros condutores[28].</i>	6
<i>Figura 4- Representação das ligações π e σ entre dois átomos de carbono.</i>	7
<i>Figura 5- Escala de condutividade elétrica [28].</i>	7
<i>Figura 6- Estrutura química da PANI.</i>	8
<i>Figura 7- Processo de dopagem da polianilina por HCl.</i>	9
<i>Figura 8- Esquema experimental do sistema de eletrofiação.</i>	10
<i>Figura 9- Representação do Cone Taylor.</i>	11
<i>Figura 10- Sistema de funcionamento do sensor de gás.</i>	13
<i>Figura 11- Mecanismo de Interação PVA/PANI.</i>	16
<i>Figura 12 - Sistema de eletrofiação a) em uma fonte de alta tensão, uma bomba de seringa; b) montagem do sistema com coletor e c) coletores disponíveis.</i>	16
<i>Figura 13 - Representação IDE com $N = 10$ dígitos, h altura, L comprimento e w largura dos dígitos, dimensões de 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100 μm de largura (w).</i>	17
<i>Figura 14 - Fonte Keithley 238 (a) e porta amostras para as medidas de caracterização elétrica (b, c e d).</i>	19
<i>Figura 15- Imagens de MEV do PVA 8%, 24(a8-b8) com 24 rpm, 36(c8-d8) com 36 rpm e 48(e8-f8) com 48 rpm, a um potencial de 20kV.</i>	22
<i>Figura 16- Imagens de MEV do PVA 9%, 24(a9-b9) com 24 rpm, 36(c9-d9) com 36 rpm e 48(e9-f9) com 48 rpm a um potencial de 20kV.</i>	23
<i>Figura 17- Imagens de MEV em diferentes ampliações do PVA /PANI eletrofiado a 48 rpm com 10cm de distância entre o coletor e agulha, 48(a-c) 1% PANI, 48(d-f) 2% PANI, 48(g-i) 3% PANI, 48(j-m) 4% de PANI e 48(n-p) 5% PANI, a um potencial de 20kV.</i>	24
<i>Figura 18- Imagens de MEV em diferentes ampliações do PVA /PANI eletrofiado a 48 rpm com 13cm de distância entre o coletor e agulha, 48(ai-ci) 1% PANI, 48(di-fi) 2% PANI, 48(gi-ii) 3% PANI, 48(ji-mi) 4% de PANI e 48(ni-pi) 5% PANI a um potencial de 20kV. .</i>	25
<i>Figura 19- Imagens de MEV em diferentes ampliações do PVA /PANI eletrofiadas a 1000 rpm com 13cm de distância entre o coletor e agulha, 1000(a-c) 1% PANI, 1000(d-f) 2% PANI, 1000(g-i) 3% PANI, 1000(j-m) 4% de PANI e 1000(n-p) 5% PANI, a um potencial de 20kV.</i>	27

<i>Figura 20-Imagens de MEV em diferentes ampliações do PVA /PANI eletrofiado a 600 rpm com 13cm de distância entre o coletor e agulha, 600(a) 1% PANI, 600(b) 2% PANI, 600(c) 3% PANI, 600(d) 4% de PANI e 600(e) 5% PANI, a um potencial de 20kV.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 21- Imagens de MEV em diferentes ampliações do PVA /PANI eletrofiado a 400 rpm com 13cm de distância entre o coletor e agulha, 400(a-c) 1% PANI, 400(d-f) 2% PANI, 400(g-i) 3% PANI, 400(j-m) 4% de PANI e 400(n-p) 5% PANI, a um potencial de 20kV..</i>	<i>29</i>
<i>Figura 22- Análise da frequência do diâmetro das fibras eletrofiadas, (48a1) PVA/PANI 1%, (48b1) PVA/PANI 2%, (48c1) PVA/PANI 3%, (48d1) PVA/PANI 4% e (48e1) PVA/PANI 5%, com 48 rpm.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 23- Analise da frequência do diâmetro das fibras eletrofiadas, (400a1) PVA/PANI 1%, (400b1) PVA/PANI 2%, (400c1) PVA/PANI 3%, (400d1) PVA/PANI 4% e (400e1) PVA/PANI 5%, com 400 rpm.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 24- Análise da quantidade de fibra por cm²dos coletores com 48 rpm e 400 rpm, respectivamente.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 25- Curvas (IxV), das amostras de PVA/PANI com 48 rpm, dopada (a) e desdopada (b) e 400 rpm, dopada (c) e desdopada (d).....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 26- Condutividade elétrica versus concentração de PANI das amostras de PVA/PANI, com 48 rpm, dopada (a) e desdopada (b) e com 400 rpm, dopada (c) e desdopada (d).</i>	<i>35</i>
<i>Figura 27- Componente Z' vs Z'' da impedância complexa das amostras de (a-b) PVA/PANI 1%, (c-d) PVA/PANI 2%, (e-f) PVA/PANI 3% (g-h) PVA/PANI 4% e (l-m) PVA/PANI 5%, dopadas e desdopadas, respectivamente, com rotação de 400 rpm.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 28- Gráficos das medidas de gás, com a PANI dopada em diferentes concentrações, (a) PVA/PANI 1%, (b) PVA/PANI 2%, (c) PVA/PANI 3%, (d) PVA/PANI 4% e (e) PVA/PANI 5%, com rotação de 48 rpm.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 29- Mecanismo da reversibilidade e sensibilidade da polianilina em interação com o gás amônia [75].</i>	<i>40</i>
<i>Figura 30-Gráficos das medidas de gás, com a PANI dopada em diferentes concentrações, (a1) PVA/PANI 1%, (b1) PVA/PANI 2%, (c1) PVA/PANI 3%, (d1) PVA/PANI 4% e (e1) PVA/PANI 5%, com rotação de 400 rpm.....</i>	<i>41</i>

BITTENCOURT, Jéssyka Carolina. **Fabricação e Caracterização de nanofibras condutoras de Poli(álcool vinílico) com Polianilina (PVA/PANI) para a utilização em sensores de gás amônia: 2017.** Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2017

RESUMO

Neste trabalho, nanofibras de Poli(álcool vinílico) com PVA foram produzidas, variando os parâmetros de eletrofiação: concentração de PVA, rotação e distância do coletor. Após o estudo dos parâmetros de eletrofiação, foram produzidas nanofibras através da adição do polímero condutor, polianilina, PANI, em diferentes concentrações, na matriz isolante de PVA. As nanofibras foram caracterizadas morfológicamente através da técnica de Microscopia eletrônica de Varredura, no qual a amostra que apresentou os melhores resultados foi a amostra de 4%, em massa de PANI, na matriz de PVA, com a rotação de 400 rpm. Em seguida as nanofibras PVA/PANI foram depositadas em eletrodos interdigitados para a realização das caracterizações elétricas AC/DC e teste como sensor de gás, no qual comprovou-se que a densidade e regularidade das nanofibras de PVA/PANI à 4% contribuem na melhora da condutividade e sensibilidade do sensor na presença de gás amônia.

ABSTRACT

In this work were produced nanofiber Poly (vinyl alcohol), PVA, varying the electrospinning parameters: PVA concentration, speed and distance of the collector. After studying of the electrospinning parameters, nanofibers were produced through the addition of the conductive polymer, polyaniline, PANI, at different concentrations in the PVA matrix. The nanofibers were morphologically characterized by scanning electron microscopy, which the sample that showed the best results was 4% by weight of PANI in PVA matrix, with 400 rpm rotation. The nanofibers were also deposited in interdigitated electrodes for performing the electrical characterizations AC/DC and gas sensor test, which proved that the density and regularity of the PVA nanofiber/PANI 4% contribute to the improvement of conductivity and sensor sensitivity in the presence of ammonium gas.

INTRODUÇÃO

Tecnologias de processamento para produzir e funcionalizar nanofibras de polímeros conjugados têm sido alvo de enormes avanços na última década [1], principalmente devido à sua relação de alta área de superfície para um baixo volume, anisotropia óptica e morfológica [2]. Outras propriedades físico-químicas, tais como transporte de carga, condutividade térmica [3], capacidade de adsorção molecular, podem ser significativamente melhoradas em comparação com a de formação de filmes, membranas ou materiais à base de fibras macroscópicas.

Dentre as técnicas utilizadas para o desenvolvimento de nanofibras baseadas em polímeros condutores, destaca-se a eletrofiação devido à sua versatilidade e simplicidade [4]. A eletrofiação permite o desenvolvimento de membranas poliméricas constituídas de nanofibras aleatoriamente distribuídas, formando uma rede tridimensional. As vantagens oferecidas pelas nanofibras eletrofiadas a partir de polímeros conjugados são: elevada área de superfície, até 3 ordens de grandezas, maior quando comparadas com microfibras [5], estrutura porosa e a condutividade elétrica [6,7], sendo uma estratégia para aumentar a sensibilidade e resposta do material.

A escolha do material utilizado como matriz polimérica na fabricação de dispositivos poliméricos condutores é uma etapa importante, pois os polímeros condutores não possuem boas propriedades mecânicas [8] o que não favorece o processo de eletrofiação, por este motivo, existe a necessidade de uma combinação polímero condutor/isolante para que estas propriedades sejam alcançadas. Neste sentido o PVA, Poli(álcool vinílico), apresenta boa resistência química, resistência à tração, compressão e abrasão que garantem que os parâmetros de eletrofiação sejam atingidos.

Além dos estudos em torno de nanofibras e do processo de eletrofiação, as pesquisas sobre polímeros condutores de eletricidade também têm sido alvo de interesse devido às propriedades provindas da combinação dos diferentes materiais poliméricos com polímeros condutores. Dentre os polímeros condutores, a polianilina tem recebido grande interesse pela sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização, dopagem e baixo custo [9].

Este trabalho apresenta um estudo da morfologia e das propriedades elétricas de nanofibras de PVA com polianilina (PANI), para aplicação como sensor

de gás amônia, pois regulamentações mais rígidas que controlam emissões, segurança e saúde exigem dispositivos de maior sensibilidade, estabilidade e seletividade em diferentes ambientes. Dispositivos com dimensões nano e micrométricas, têm sido amplamente estudados como possíveis candidatos para a fabricação de sensores de gás [10]. Neste sentido, este trabalho visa o desenvolvimento de sensores de rápida detecção em baixas concentrações.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - Polímeros

Os polímeros possuem estruturas macromoleculares proporcionando diferentes propriedades físicas e químicas. A palavra polímero provém do grego, *Polys* = muitos, *Meros* = unidades de repetição, e foi criada pelo químico Berzelius em 1832 para compostos de múltiplas massas moleculares [11]. São substâncias que procedem das reações de polimerização, isto é, são formadas a partir de combinações químicas entre um grande número de moléculas idênticas ou similares (monômeros) para formar uma molécula complexa com maior massa molecular (macromoléculas), como ilustra a Figura 1.

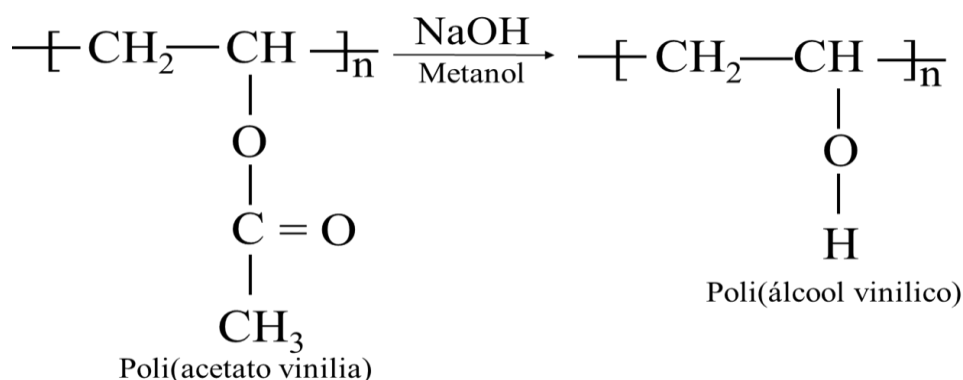


Figura 1- Polimerização do poli(álcool vinílico) a partir do monômero do poli(acetato de vinilia).

Polímeros também podem ser denominados de duas maneiras: homopolímeros ou copolímeros, de acordo com o arranjo de suas cadeias. Os homopolímeros são formados por monômeros de uma única substância; já os copolímeros são formados, necessariamente, por duas ou mais substâncias de diferentes massas moleculares, apresentando, portanto, polimolecularidade [12].

Existem diferentes formas de classificação dos polímeros, que normalmente são apresentados em três categorias: termoplásticos, termofixos e elastômeros. Os polímeros termoplásticos, por possuírem grandes ramificações, são mais flexíveis, o que garante a vantagem de serem recicláveis. Do ponto de vista tecnológico, tais polímeros podem ser solidificados por resfriamento e fundidos sob aquecimento, sem que ocorra decomposição generalizada. Diferenciando-se dessas características, os polímeros termofixos não podem ser reciclados, pois suas

estruturas são compostas de ligações cruzadas, tornando-as rígidas; por exemplo, sob aquecimento, acabam se decompondo sem ao menos fundir. E por último, os elastômeros são polímeros que apresentam características elásticas que são obtidas pelo processo de reticulação, conferindo uma grande resistência a deformação.

Esses materiais são muito utilizados em todas as áreas da engenharia, por serem produtos extremamente versáteis, práticos e baratos. Alguns exemplos de aplicação dos polímeros são: bases de tintas, pneus, peças de automóveis, adesivos, fibras e recobrimentos de fios de fibras óticas e de alta tensão, dentre outros. Tais multiplicidades de aplicações derivam da facilidade de processamento, aliado ao seu baixo custo comparado aos outros materiais, além de importantes propriedades elétricas, ópticas, térmicas e bioquímicas [13].

1.1.1 - Poli(álcool vinílico) (PVA)

Em 1924 Hermann juntamente com Haehnel obtiveram pela primeira vez o polímero sintético hidroxilado denominado poli(álcool vinílico) (PVA), por meio da hidrólise do poli(acetato de vinila) em etanol com hidróxido de potássio [14].

As propriedades básicas do poli(álcool vinílico) dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise [15]. O grau de hidrólise é obtido pela relação entre o percentual de hidroxilas no copolímero final, após a reação de hidrólise, e o número total inicial de radicais de ácido acético. Esse parâmetro é importante na caracterização das propriedades deste polímero. O aumento do grau de hidrólise implica em redução da solubilidade em água, devido a estabilização energética promovida pelas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares [16], e no aumento da adesão em superfícies hidrofílicas, da viscosidade e da resistência à tração.

A solubilização do PVA 100% hidrolisado em água requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. O efeito da temperatura na solubilidade está vinculado à quebra das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Assim, com o aumento da temperatura, as ligações são rompidas, diminuindo as forças inter e intramoleculares, aumentando dessa forma a solubilidade. Por outro lado, ao se aumentar a temperatura, pode ocorrer a quebra das ligações de hidrogênio com a água, levando a uma diminuição na solubilidade. Após a dissolução, o PVA mantém-se estável em solução aquosa, mesmo em temperatura ambiente [17].

O PVA, conforme ilustra a Figura 2, é um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais, mecânicas e elevada resistência à passagem de oxigênio, além de ser biocombustível [18].

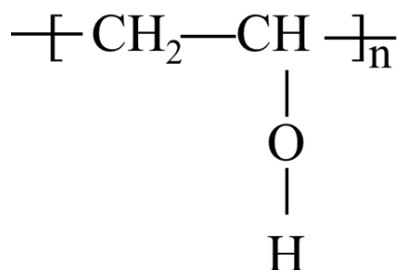


Figura 2- Estrutura química do PVA.

Devido a sua versatilidade, o PVA tem sido amplamente utilizado em aplicações industriais e científicas nos mais diversos materiais, como fibras, adesivos, emulsificantes, em aplicações na indústria têxtil e de papel, como protetor de colóide [19], na obtenção de membranas anfifílicas para imobilização de enzimas [20] e na obtenção do poli(vinil butiral) [21]. Mais recentemente, o PVA tem sido utilizado como transportador de medicamento [22], *drug delivery*, devido às suas propriedades de degradabilidade e não toxicidez [23]. Algumas aplicações visam alterar a permeabilidade [21], aumentar a processabilidade e a resistência térmica, a capacidade de estabilização de dispersões, a biocompatibilidade [24] e biodegradabilidade [24,25].

1.1.2 - Polímeros condutores

Desde a sua descoberta, na década de 1970, os polímeros condutores têm sido alvo de estudos para inúmeros pesquisadores. Shirakawa, et al. observou que ao ser tratado (dopado) com iodo, o poliacetileno sofria um aumento significativo na sua condutividade [26]. Mais tarde, na década de 80, Naarmann e Theophilou [27] incrementaram ainda mais a condutividade do acetileno, utilizando-se de um novo catalisador e orientando o filme por estiramento, com isso obtiveram uma condutividade semelhante à do cobre em temperatura ambiente.

A partir daí vários outros polímeros têm sido estudados, tais como: os do tipo poli-heterociclos (polipirrol, poliotiofeno, polifurano) e os poliaromáticos (polianilina e poli(p-fenileno)) [28], como ilustrado na Figura 3.

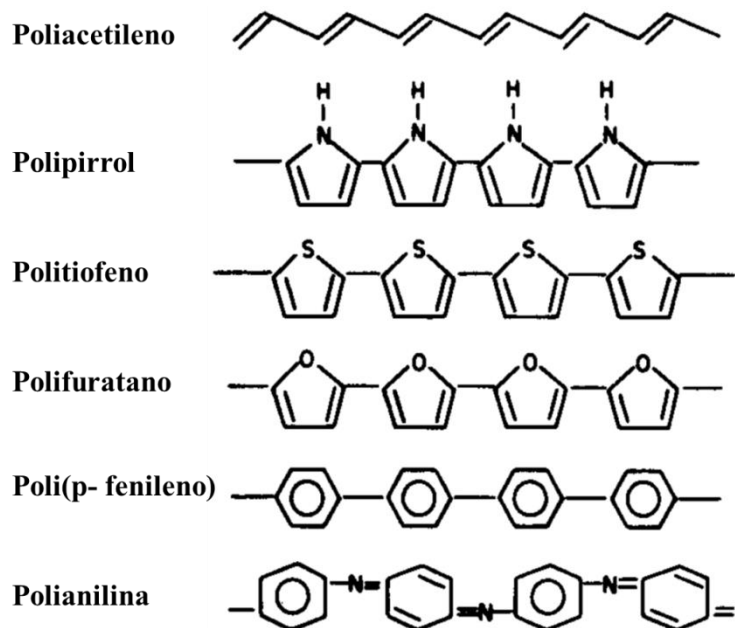


Figura 3- Estrutura de alguns polímeros condutores[28].

Esses polímeros apresentam uma longa sequência de ligação radicalar (C-C) simples e duplas de forma alternada, resultando em cargas deslocalizadas em toda a cadeia polimérica, proporcionando elétrons desemparelhados. O que difere um polímero isolante de um condutor é basicamente suas ligações simples e duplas alternadas de forma organizada. Essa condição é importante, porque torna-se possível a formação de ligações π que são ligações essenciais para polímeros condutores, uma vez que esses orbitais podem, facilmente, receber (redução) ou doar elétrons (oxidação) formando íons.

As ligações duplas de carbono (C=C) formam uma ligação σ que é mais forte, por ser uma ligação covalente entre os átomos de carbono, porém também é formada uma ligação π que é mais fraca por ser menos localizada (hibridização sp^2), como ilustra a Figura 4.

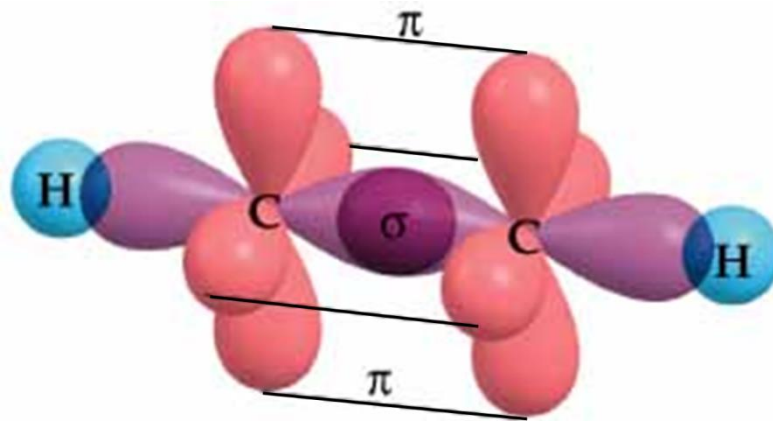


Figura 4- Representação das ligações π e σ entre dois átomos de carbono.

Este sistema permite a separação dos elétrons π e σ . Desta forma os elétrons π podem ser excitados dando origem a condutividade dos polímeros que pode variar de 10^{-10} a 10^1 S/m dependendo do polímero utilizado [28], como ilustrado na Figura 5.

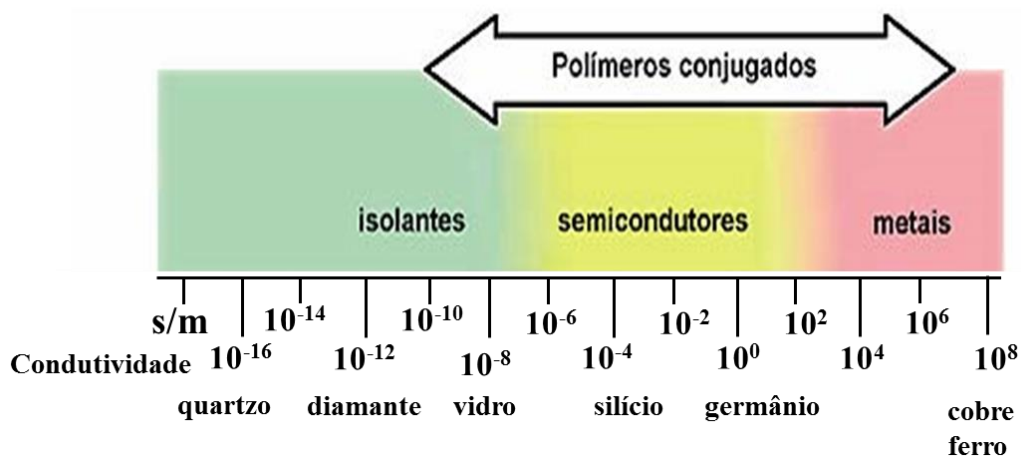


Figura 5- Escala de condutividade elétrica [28].

Esse processo de excitação dos elétrons π se dá pelo contato do polímero a agentes oxidantes ou redutores, denominados dopantes. Os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados, formando um íon polimérico. A oxidação ou redução da cadeia polimérica acontece via agentes de transferência de carga, que são aceptores ou doadores de elétrons, que tem a capacidade de converter o polímero de isolante em condutor ou semicondutor. Quanto aos processos de dopagem, é possível observar que pode ser de dois tipos, quando usado os agentes oxidantes são do tipo-p, já quando se utilizam agentes redutores a

dopagem se torna do tipo-n, sendo estes processos, de dopagem e desdopagem, não permanentes podendo ser revertidos.

1.1.2.1 - Polianilina (PANI)

A polianilina compreende uma fração de compostos químicos, onde anéis de caráter aromático ou quinona (anéis de seis átomos de carbono) são conectados entre si por átomos de nitrogênio. O átomo de nitrogênio apresenta grau de oxidação diferente quando forma ligações químicas com o carbono, permitindo a formação de compostos estruturalmente semelhantes, mas com o comportamento óptico e eletrônico bastante diversificado [29].

Ela também é considerada um polímero condutor típico, por possuir uma condutividade controlável [30,31], esta é uma propriedade significativa comparada com os sensores de óxidos de metal, cuja temperatura de trabalho será de várias centenas de graus Celsius, além desta, existem outras propriedades, tais como: estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de dopagem, baixo custo, solubilidade, etc [33], que tornam a polianilina muito importante quando se trata principalmente de sensores de amônia, que podem ser utilizados em diferentes aplicações [34], como a tecnologia de alimentos [35], diagnóstico clínico [36] e monitoramento da poluição ambiental [37]. Na Figura 6 está representada a estrutura molecular da polianilina.

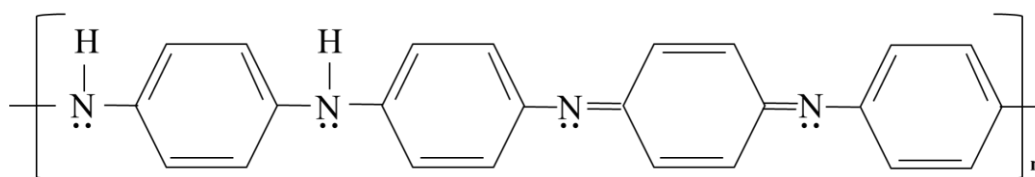


Figura 6- Estrutura química da PANI.

No caso de polímeros condutores, é possível aumentar sua condutividade através do processo de dopagem [32], no caso da PANI a dopagem ocorre simultaneamente de forma protônica e oxidativa, proporcionando um aumento da mobilidade dos elétrons e também da condutividade [29]. Neste trabalho, a PANI foi dopada em vapor de HCl (ácido clorídrico), com o intuito de aumentar sua condutividade elétrica.

1.1.2.1.1 - Dopagem da PANI

Os átomos de nitrogênio que estão presentes na polianilina e em toda família amina proporcionam uma mobilidade a cadeia polimérica, o que facilita o transporte da carga ao longo da cadeia, contribuindo para a condutividade final do material [38,39]. A polianilina pode ser facilmente dopada, por isso forma uma nova classe de polímeros condutores. O processo de protonação, a base esmeraldina- EB (azul) é tratada com ácido, por exemplo o $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, 1.0 molar, produzindo um aumento de condutividade que pode chegar a 10 ordens de grandezas, formando assim o sal hidrocloreto que é o sal esmeraldino ES-(verde) sua forma dopada, de forma esquemática pode ser visto na Figura 7 a dopagem da polianilina em meio do ácido HCl.

Para reverter o processo de protonação, pode-se usar o mesmo tratamento só que com a utilização de uma base, por exemplo o hidróxido de amônio (NH_4OH).

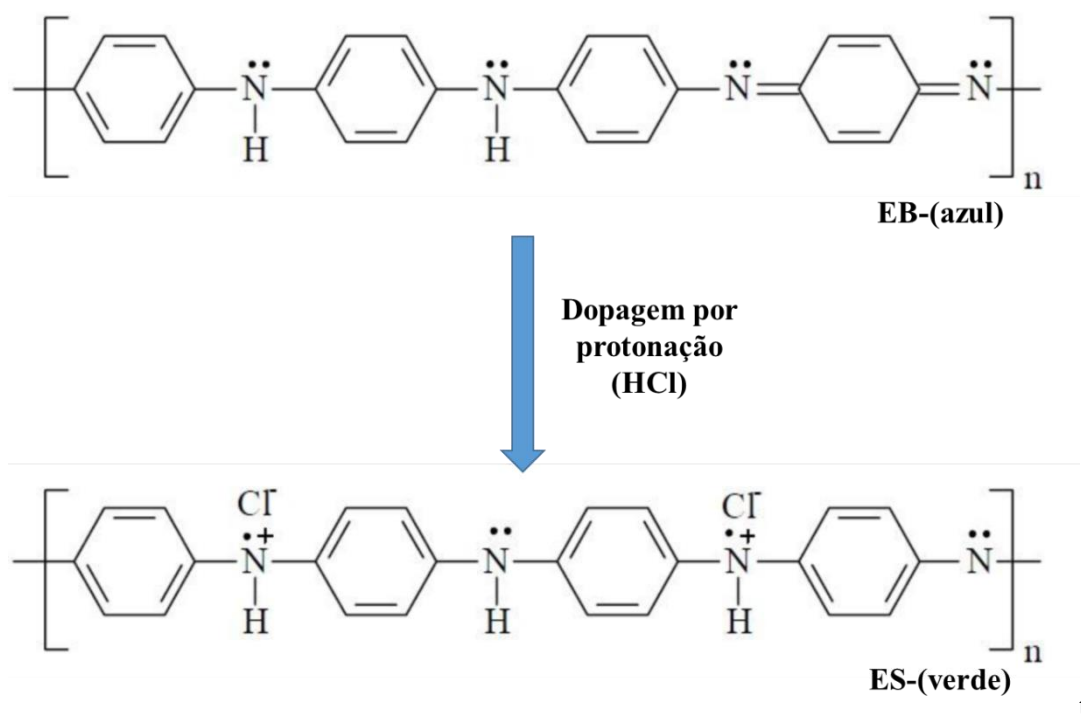


Figura 7- Processo de dopagem da polianilina por HCl.

1.2 - Eletrofição

A técnica de eletrofição trata-se de um processo simples e versátil para obter fibras de diâmetro nanométrico [40]. Tal processo consiste na deposição

de fibras poliméricas em uma placa coletora empregando-se uma força eletrostática, através da introdução de uma solução polimérica ou de um polímero fundido em um campo elétrico, obtendo fibras na escala de 20 a 500 nm [41,42]. Esta técnica foi observada pela primeira vez em 1897 por Rayleigh e patentado pela Formhals, em 1934. A partir de então publicou uma série de patentes, descrevendo a montagem experimental do processo para a produção dos filamentos de polímero usando uma força eletrostática [43].

O processo pode ser modificado a fim de favorecer o material em particular, superando limitações e produzindo nanofibras com propriedades e morfologia pretendidas [44], e/ou em buscar o aumento de velocidade de produção das nanofibras [45]. Nesse contexto, a Figura 8 ilustra um esquema do arranjo experimental utilizado no sistema de eletrofiação que consiste basicamente em uma fonte de alta tensão, uma solução polimérica em uma bomba de seringa e um sistema coletor aterrado.

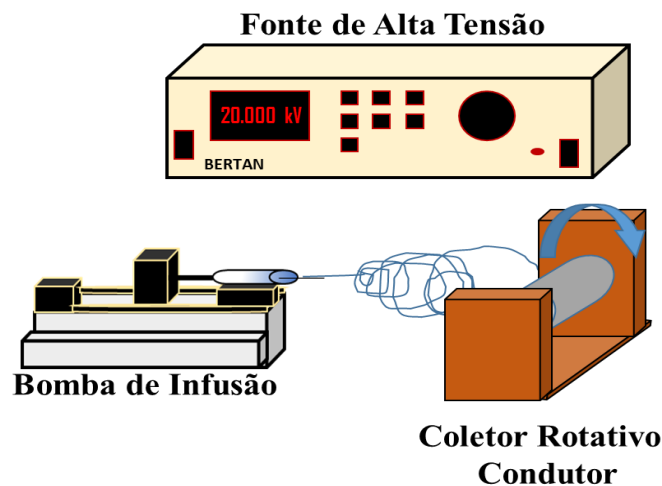


Figura 8- Esquema experimental do sistema de eletrofiação.

No processo de eletrofiação, um eletrodo é conectado a uma fonte de alta tensão que é inserido na solução polimérica contida em um tubo capilar (agulha), esta solução é mantida pela sua tensão superficial na forma de uma gota na extremidade do capilar. Com o aumento da tensão elétrica, a superfície da gota se alonga para formar um cone, conhecido como cone de Taylor, conforme ilustrado na Figura 9. Quando as forças eletrostáticas são suficientes para superar a tensão superficial, o cone de Taylor é rompido em um jato sujeito a uma variedade de forças, tais como força de Coulomb, a força elétrica imposta pelo campo elétrico externo,

força viscoelástica, força de tensão superficial e força gravitacional. Durante a trajetória deste jato, o solvente evapora e o polímero solidifica-se, formando as nanofibras em forma de manta que se depositam no coletor (superfície metálica com aterramento) [17,44].

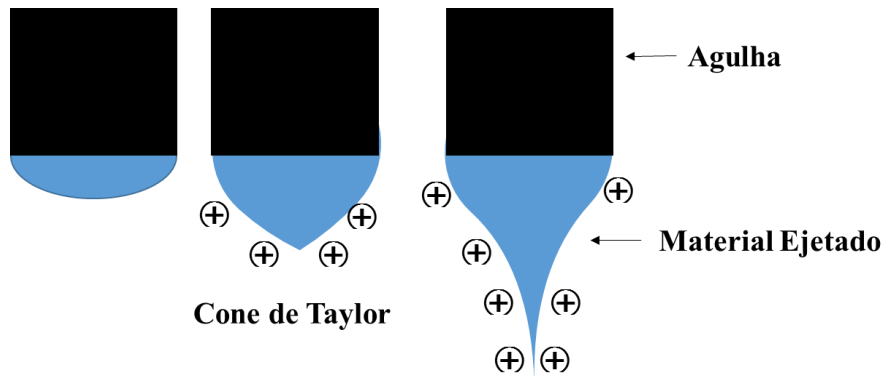


Figura 9- Representação do Cone Taylor.

As nanofibras obtidas por eletrofiação possuem a vantagem de terem área superficial extremamente elevada [3]. Estes materiais podem ser aplicados em diversos campos, como filtros, eletrólito para baterias, reforços em nanocompósitos, dispositivos nanoeletrônicos, nanofibras condutoras, sensores, nanocatalisadores, roupas de proteção e engenharia ambiental [40,46], porém tem sido mais comumente aplicado na área biomédica, como estrutura de apoio na regeneração de tecidos cardiovasculares, engenharia tecidual, fabricação de órgãos artificiais, sistemas de liberação de fármacos entre outras aplicações biomédicas [47,48].

Para a produção de materiais que contenham propriedades específicas requeridas é necessário o controle de diversos parâmetros, tais como: parâmetros da solução polimérica (viscosidade, tensão superficial, condutividade, etc), parâmetros de processo (tensão elétrica, vazão, tipo de coletor e distância coletor-agulha), e parâmetros do ambiente (umidade, tipo de atmosfera, pressão), sendo os parâmetros da solução polimérica os que apresentam influência mais significativa no processo e na morfologia das fibras [41].

Dentre os parâmetros de solução, a concentração e o tipo de solvente influenciam em algumas características que permitem a obtenção de nanofibras, como viscosidade, tensão superficial, condutividade elétrica e outras propriedades reológicas do fluido [47]. Estas características influenciam diretamente nas morfologias e na geometria das nanofibras, estando relacionada com as propriedades

físico-químicas dos polímeros, dos solventes e com as interações do tipo polímero-solvente [45].

Os parâmetros de processo principais são: vazão da solução, distância do alvo coletor, voltagem aplicada e diâmetro da agulha [47]. O ajuste destes parâmetros é também essencial para se obter nanofibras com as morfologias e diâmetros desejados [45], justificando os vários estudos realizados em torno do assunto. Tem-se também os parâmetros ambientais, os quais são: temperatura, umidade e composição do ar, fatores que podem também influenciar na formação e na morfologia das nanofibras, portanto há estudos sobre o efeito da umidade e da temperatura na formação das nanofibras [45].

Na literatura são encontrados diversos trabalhos no qual pesquisadores desenvolvem tanto a técnica de eletrofiação como materiais eletrofiados. Bicudo; D'Ávila; Santana [41] eletrofiaram o ácido hialurônico (AH), que é um polímero natural e hidrofílico, para diversas aplicações biomédicas. Também buscando aplicações na biomedicina, Costa; Bretas e Gregório Filho [40], eletrofiaram o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), um polímero inerte quimicamente muito utilizado na área de implantes médicos. A eletrofiação possui grande importância na área biomédica, uma vez que existem diversos trabalhos que citam esta técnica, dos quais vale a pena citar o trabalho de Gonçalves *et. al.* [49] que eletrofiaram poliuretano (PU) para a avaliação da adesão das células de fibroblastos de camundongo sobre suas nanofibras.

Mesmo a aplicação como biomaterial sendo a mais difundida no campo das pesquisas em nanofibras, também há pesquisas em torno de outras aplicações para estes materiais. Hsia *et. al.* [50] estudou nanofibras orientadas de nanocompósitos de PVDF e nanolamelas de grafita expandida obtidas por eletrofiação para potenciais aplicações em capacitores elétricos. Outros pesquisadores como Fong; Reneker [51] estudaram nanofibras de um copolímero de tribloco de estireno-butadieno-estireno; assim como Catalini; Collins; Jaffe [42] que desenvolveram nanofibras de poli (tereftalato de butileno) e Guerrini *et. al.* [52] que realizou testes com nanofibras de poliamida 66 (PA66) de diferentes pesos moleculares, buscando analisar as propriedades das nanofibras produzidas e posteriormente procurando possíveis aplicações devido as propriedades verificadas.

1.3 - Sensores de Gás

Um dos primeiros sensores de gás foi desenvolvido em 1925, sendo um interferômetro que funcionava por interferência da onda de luz. Com o passar dos anos e os avanços tecnológicos, as necessidades de melhorias fizeram com que os sensores de gases evoluíssem e hoje são equipamentos de segurança indispensáveis para indústrias, principalmente as que envolvem produção de substâncias potencialmente tóxicas e perigosas, em especial produtos inflamáveis ou até mesmo na área da avicultura e frigorífica, onde ocorre a liberação de gás amônia. Diversos acidentes já ocorreram, envolvendo asfixia, intoxicação, explosões e perdas de vidas, trazendo à tona a gravidade do problema e a importância da utilização desses sensores.

Os sensores de gás possuem um mecanismo bem simples: o gás quando detectado pelo sensor faz com que ele emita um sinal elétrico, que tem sua intensidade proporcional a concentração de gás, como apresentado na Figura 10.

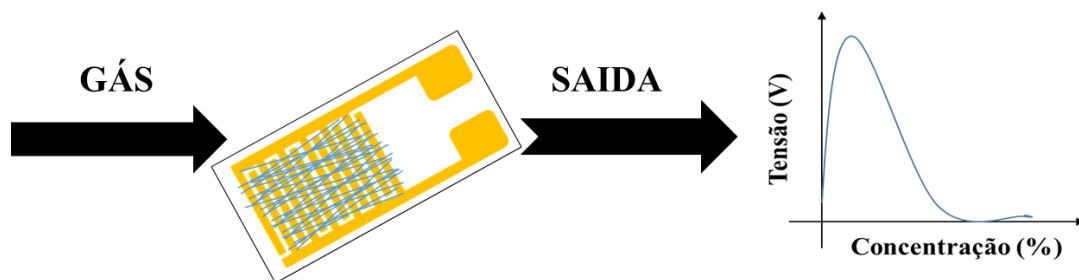


Figura 10- Sistema de funcionamento do sensor de gás.

1.3.1 - Sensores de gás com PANI

A amônia é um tipo de gás muito utilizado na indústria, pois desempenha um importante papel em diferentes campos, como por exemplo, em indústrias de alimentos, com a função de indicador do processo de decomposição de proteínas e na produção da indústria que é utilizada como precursor para sintetizar vários compostos de nitrogênio[53].

Diversos estudos têm sido relatados sobre a detecção da amônia usando como base métodos ópticos e elétricos [54], porém métodos elétricos possuem uma vantagem adicional que é de miniaturização do dispositivo de sensor [55, 56]. Entre os diversos polímeros condutores, a polianilina (PANI) foi identificada como

importante, devido às suas propriedades condutoras e seu processo de dopagem e desdopagem de acordo com o meio, podendo ser utilizada em diferentes aplicações, como detecção química e biológica [57], células solares eficientes e de baixo custo [58,59].

O uso de nanofibras poliméricas para aplicação em sensores, deve seu primeiro relato em 2004, através de Wang et.al [60]. Dois anos depois, Liu et.al, construiu o primeiro sensor de amônia com sensibilidade melhorada a partir da manipulação de uma única fibra de polianilina (PANI) /poli(óxido de etileno) (PEO), preparada por eletrofiação [61].

O processo de detecção da amônia através da polianilina é dado pelo processo de desprotonação da PANI no estado dopado. Apesar de diversos artigos encontrados na literatura relatarem sobre a facilidade de produção do sensor com a polianilina [62-65], um problema muito comum em polímeros condutores é a sua baixa capacidade de processamento, baixa resistência mecânica e pouca estabilidade química [66], por isso pesquisas sobre como combinar polímeros isolantes com polímeros condutores são importantes para então melhorar seu desempenho [67].

CAPÍTULO 2 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 - Materiais e Métodos

Neste item serão apresentados os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Vale ressaltar que toda a vidraria utilizada neste trabalho foi, primeiramente, lavada com água e detergente neutro e enxaguada com água destilada, em seguida com água ultrapura e seca em estufa a 85 °C.

2.1.1 - Poli(álcool vinílico) PVA

Para o preparo da solução de PVA foi utilizado o (Poli(álcool vinílico)), com massa molecular média (Mw) 130,000, 99% hidrolisado marca Sigma Aldrich, que foi dissolvido em água ultra pura com agitação e aquecimento à 65°C, por 10 horas. Foram produzidas soluções nas seguintes proporções 5-10% em massa de PVA e água ultra pura, com variação de 1%.

2.1.2 - Polianilina (PANI)

No preparo da solução da PANI utilizou-se a Polianilina (sal esmeraldina), Mw > 15,000, da Sigma Aldrich, que foi inicialmente desdopada em uma solução de 0,1M de hidróxido de amônio (P.A-A.C.S.) P.M.35,05; marca Synth, que ficou sob agitação constante por 16 horas. Após esse período a solução foi filtrada, então foi levada para a estufa onde permaneceu por 5 horas a 65°C. Depois de seca, a polianilina desdopada foi diluída, sob agitação no tempo de 10 horas, em - Metil 2-Pirrolidona (NMP) (P.A.) P.M. 99,13.

2.1.3 - Soluções PVA/PANI

Para o preparo da solução de PVA/PANI, foram utilizadas soluções de PVA e de PANI diluída em NMP, conforme descrito anteriormente, em proporções específicas. Soluções foram preparadas nas seguintes proporções: 1%, 2%, 3%, 4% e 5% de PANI em PVA. A solução PVA/PANI ficou em agitação por 1 hora à 30°C.

A Figura 11 ilustra a estrutura da possível interação que ocorre entre PVA/PANI.

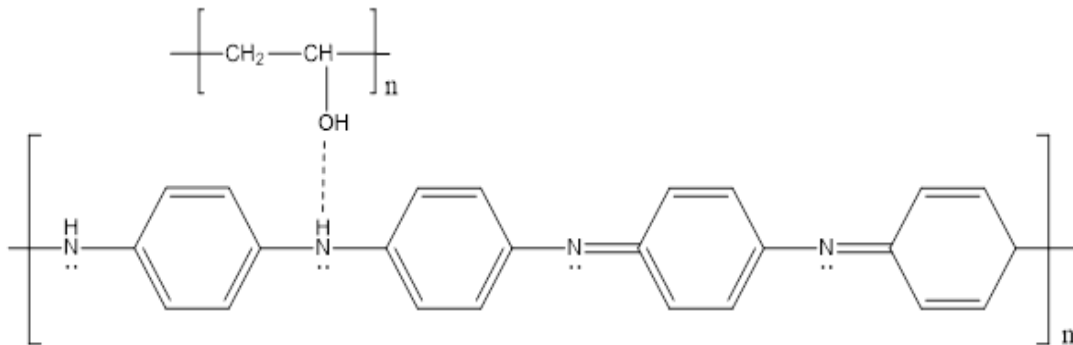


Figura 11- Mecanismo de Interação PVA/PANI.

2.1.4 - Parâmetros de Eletrofiacção

O processo de eletrofiacção foi realizado com o auxílio de uma fonte de alta tensão 0-30 kV, uma bomba de infusão para seringa e um coletor rotativo. A Figura 12 mostra o sistema utilizado a) uma fonte de alta tensão, uma bomba de seringa; b) montagem do sistema com coletor e c) coletores disponíveis.

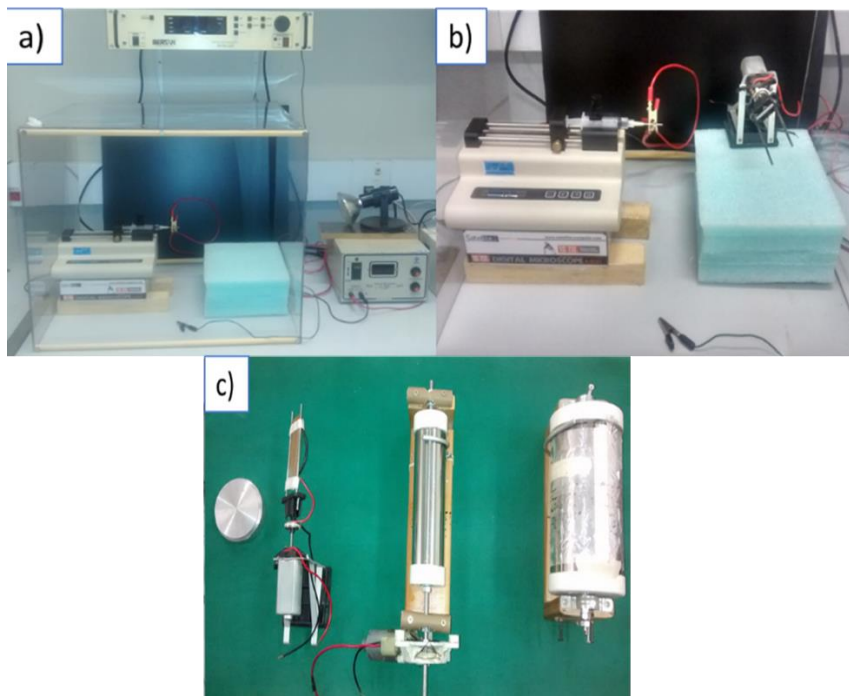


Figura 12 - Sistema de eletrofiacção a) em uma fonte de alta tensão, uma bomba de seringa; b) montagem do sistema com coletor e c) coletores disponíveis.

Utilizou-se uma seringa de 3 mL, com agulha de 0,55x20mm, vazão de 0,5mL/h, conectada a fonte de alta tensão com diferença de potencial mantida em 20 kV. Esta fonte também está conectada ao rolo coletor que está aterrado, formando, portanto, uma diferença de potencial entre a agulha e o coletor. Por fim o coletor é ajustado a uma rotação desejada. Foram variados os seguintes parâmetros, i) a rotação do rolo coletor em 24, 36, 48, 400, 600 e 1000 rpm para as amostras de PVA e a ii) a distância entre o coletor e a seringa que foi de 10 e 13 cm para as amostras PVA/PANI. Com a variação destes parâmetros, foi possível obter nanofibras homogêneas, com propriedades estruturais mantidas e condutividade elétrica satisfatória para a utilização como sensor. As nanofibras foram desenvolvidas no LabElTec - Laboratório de Eletrofição e Tecnologia, coordenado pelo Prof^o Dr Deuber Lincon da Silva Agostini.

2.1.5 - Substrato

Para realizar as medidas elétricas AC/DC, foram utilizados eletrodos interdigitados de ouro, IDEs (Interdigitated Electrodes), conforme a Figura 13. A utilização do IDE é importante, pois em cada par de dígitos do eletrodo a corrente total é amplificada, o que torna mais fácil a caracterização em materiais com baixa condutividade.

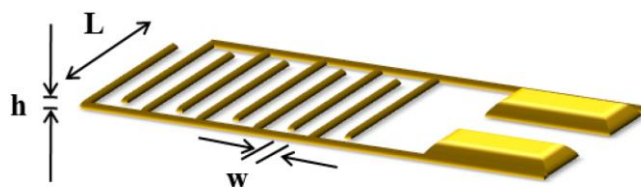


Figura 13 - Representação IDE com $N = 10$ dígitos, h altura, L comprimento e w largura dos dígitos, dimensões de 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100 μm de largura (w).

Estes substratos foram produzidos no Laboratório de Microfabricação e filmes finos (LMF) do laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Porém antes de usá-los, estes necessitam passar por um processo de limpeza, que consiste na imersão em álcool isopropílico e em acetona a uma temperatura próxima de 50 °C.

2.1.6 - Técnicas de Caracterização

Neste item serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para as nanofibras de PVA/PANI nas diferentes proporções de PANI.

2.1.6.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em diversas áreas, podendo fornecer informações detalhadas, com aumentos de até 300.000 vezes [68]. O MEV foi utilizado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais das amostras eletrofiadas, pois possui alta profundidade de foco, podendo obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco, produzindo imagens de alta resolução, o que garante obter alta ampliação de detalhes sem perder a nitidez. As imagens das amostras eletrofiadas foram obtidas através de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Carl Zeiss modelo EVO LS15 equipado com detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante.

2.1.6.2 - Caracterização Elétrica em Corrente Contínua (DC)

Medidas I vs V foram realizadas para a caracterização das amostras quando aplicada uma corrente contínua (DC), utilizando-se uma Fonte Keithley 238 (High Voltage Source Measure Unit), conforme apresentado na Figura 14. Assim os dispositivos IDEs com os filmes são submetidos a tensões que variam de -10 a 10 V em passos de 1V em um intervalo de tempo de 100 ms.

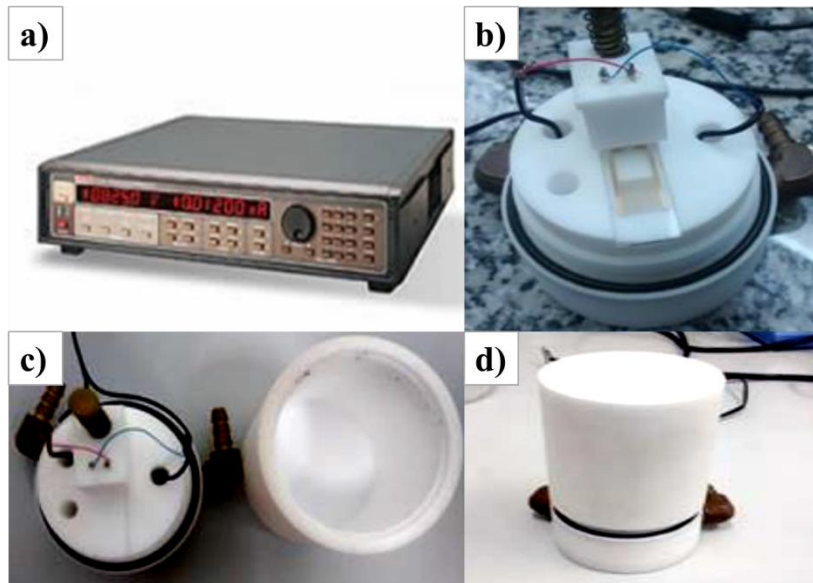


Figura 14 - Fonte Keithley 238 (a) e porta amostras para as medidas de caracterização elétrica (b, c e d).

Para o cálculo da condutividade (IDEs) é necessário realizar o ajuste dos gráficos com uma equação de primeiro grau do tipo ($y = ax + b$), onde $b = 0$. Através da Lei de Ohm utilizando as equações (1) e (2), podemos encontrar o valor da condutividade (σ) do material, no qual R é a resistência e k_{cel} é a constante de cela que é igual a $5,1m^{-1}$ [69]

$$V = R \cdot i \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot k_{cel} \quad (2)$$

2.1.6.3 - Caracterização Elétrica em Corrente Alternada (AC)

Espectroscopia de impedância tem se mostrado uma técnica poderosa para o estudo de processos de relaxação e estruturas de dispositivos tanto de materiais orgânicos quanto de inorgânicos. Pela análise das curvas é possível separar os efeitos de interface com os de injeção pelos eletrodos [70,71]. As medidas foram realizadas utilizando uma ponte de impedância SOLARTRON 1260, que permite aplicação de uma amplitude de 0 a 3V em um intervalo de frequência (f) de 100 mHz a 2 MHz.

2.1.6.4 - Caracterização do Dispositivo Sensor de gás

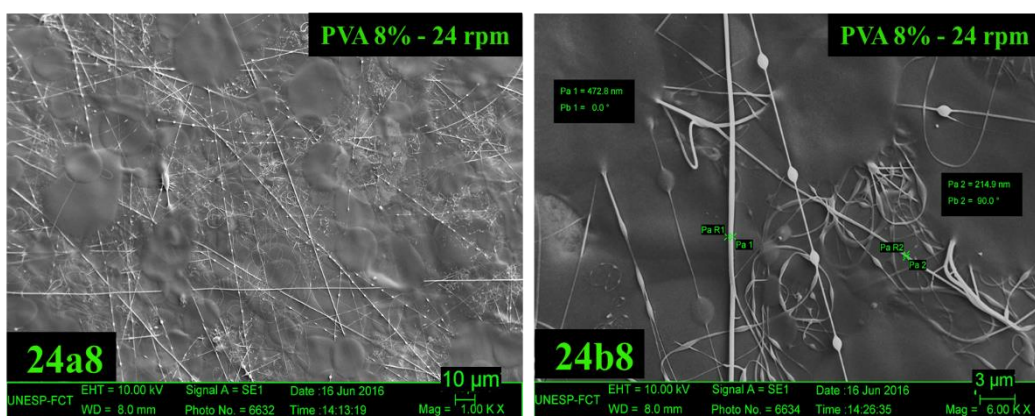
Para analisar a atuação das nanofibras de PVA/PANI como sensor foram realizadas medidas de corrente em função do tempo (I vs t). Primeiramente, as nanofibras, depositadas nos IDE's, foram inseridas no porta amostra que é de teflon, conforme apresentado na Figura 14. Em seguida aplica-se um fluxo de nitrogênio, que serve como uma linha de base, no qual o sensor não deve apresentar qualquer resposta se mantendo relativamente constante, sendo um fluxo de 50 NI/h (normal litro por hora), durante um tempo de 10 minutos. Dado esse tempo, libera-se o vapor de hidróxido de amônio que é carregado pelo fluxo de nitrogênio até o porta amostra, onde entra em contato com o sensor, por um intervalo de tempo de 20 minutos. Finalizando este intervalo, fecha-se o vapor do hidróxido de amônio, voltando somente a passar nitrogênio no sensor. De modo a investigar uma possível reversibilidade do processo. Esse mesmo procedimento foi repetido duas vezes, com uma tensão DC de 5 V aplicada a amostra.

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização morfológica e elétrica das nanofibras de PVA/PANI eletrofiadas. As técnicas utilizadas foram de microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas elétricas de corrente contínua (DC) e alternada (AC). Por fim são apresentados os resultados da caracterização elétrica do sensor de gás.

3.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para definir os parâmetros ótimos de eletrofiação. Inicialmente foram realizadas dissoluções do PVA, conforme descrito no item 2.1.1 - , de 5-10% de massa de PVA em água ultrapura. Todavia, somente nas amostras com concentrações de 8 e 9% foi possível a obtenção de nanofibras. Isto provavelmente ocorreu devido à baixa viscosidade das amostras entre 5-7% o que impediu que o processo de eletrofiação ocorresse. Por outro lado, a alta viscosidade da amostra à 10% também impediu a eletrofiação. Por este motivo são apresentadas, nas Figura 15 e Figura 16, a morfologia apenas das amostras nas concentrações de 8 e 9% de PVA/PANI. Para melhor identificação das amostras foi adotada a seguinte nomenclatura rotação, identificação na sequência e concentração de PVA, por exemplo a amostra 24a8, refere-se as nanofibras produzida á 24 rpm e PVA na concentração de 8%.



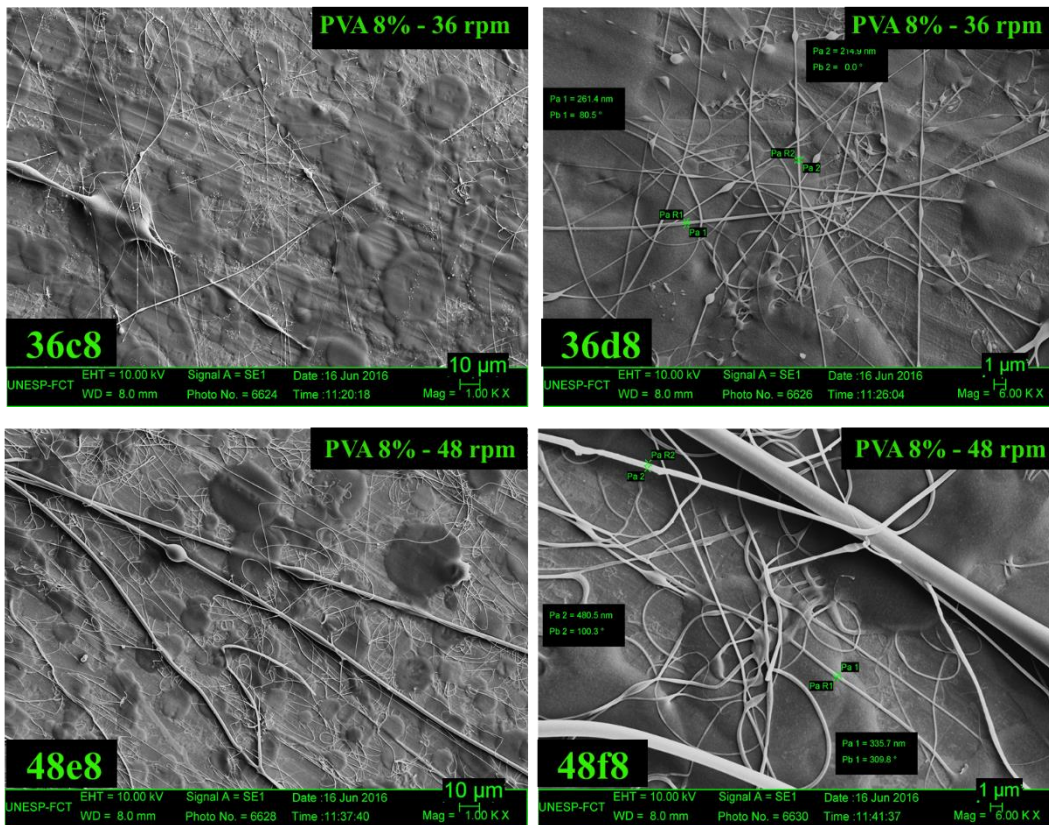
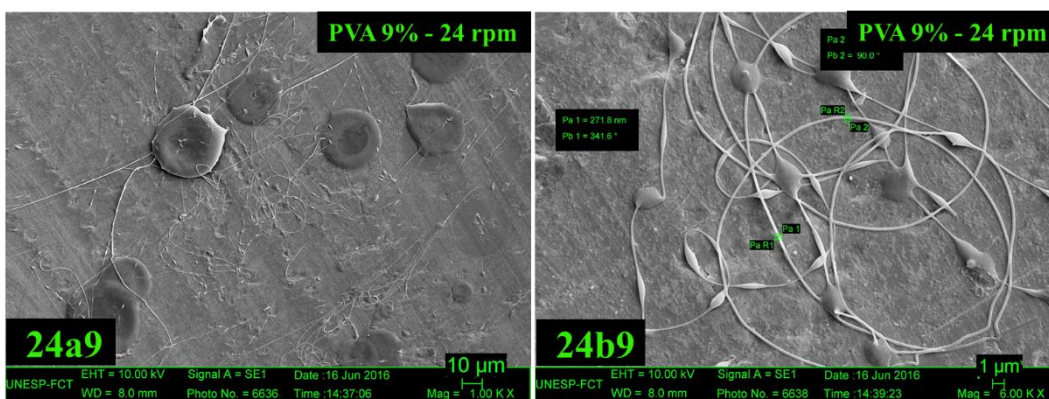


Figura 15- Imagens de MEV do PVA 8%, 24(a8-b8) com 24 rpm, 36(c8-d8) com 36 rpm e 48(e8-f8) com 48 rpm, a um potencial de 20kV.

Analisando as imagens da Figura 15 (PVA 8%) e Figura 16 (PVA 9%) é possível observar a formação de nanofibras com diâmetros entre 215-276 nm e 215-481 nm, respectivamente. Nota-se a formação de muitas gotas em todas as amostras. As imagens (48e8) e (48f8) da Figura 15 apresentaram a maior densidade de nanofibras, no qual foi definido o melhor parâmetro de eletrofição. Os parâmetros para a obtenção das melhores fibras foram: seringa de 3 ml, com agulha de 0,55x20 mm, vazão de 0,5 mL/h, diferença de potencial de 20 kV, 8% de PVA e 48 rpm.



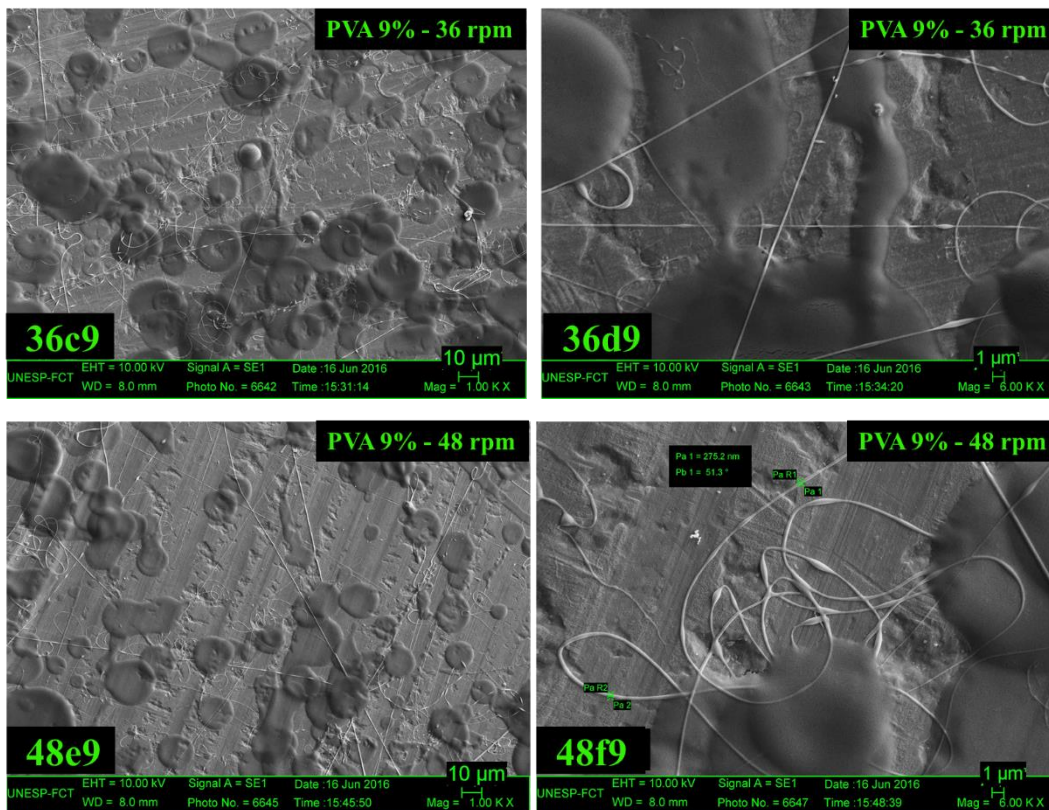


Figura 16- Imagens de MEV do PVA 9%, 24(a9-b9) com 24 rpm, 36(c9-d9) com 36 rpm e 48(e9-f9) com 48 rpm a um potencial de 20kV.

Definidos os parâmetros ótimos para a eletrofiação do PVA, em seguida, foi realizado um estudo sobre os parâmetros ótimos para a formação de nanofibras de PVA com a adição do polímero condutor PANI, variando a concentração desta na solução de PVA, que foi entre 1-5%, com variação de 1%. Como foi definido a concentração de PVA, nas próximas imagens de MEV foi adotada a seguinte nomenclatura, rotação e identificação na sequência, por exemplo na amostra 48a refere-se as nanofibras produzida a 48 rpm. A morfologia obtida é apresentada na Figura 17. Nota-se uma melhora significativa em todas as amostras devido a adição de PANI, das quais apresentam significativo aumento na densidade de fibras e redução na formação de gotas. Na Figura 17, as imagens de 48(a-c), mostram a formação de nanofibras com um diâmetro entre 123-193 nm, porém apresentam um grande acúmulo de material depositado no substrato, o mesmo ocorre com as concentrações de PVA/PANI 2 e 3%, além da baixa densidade de fibras.

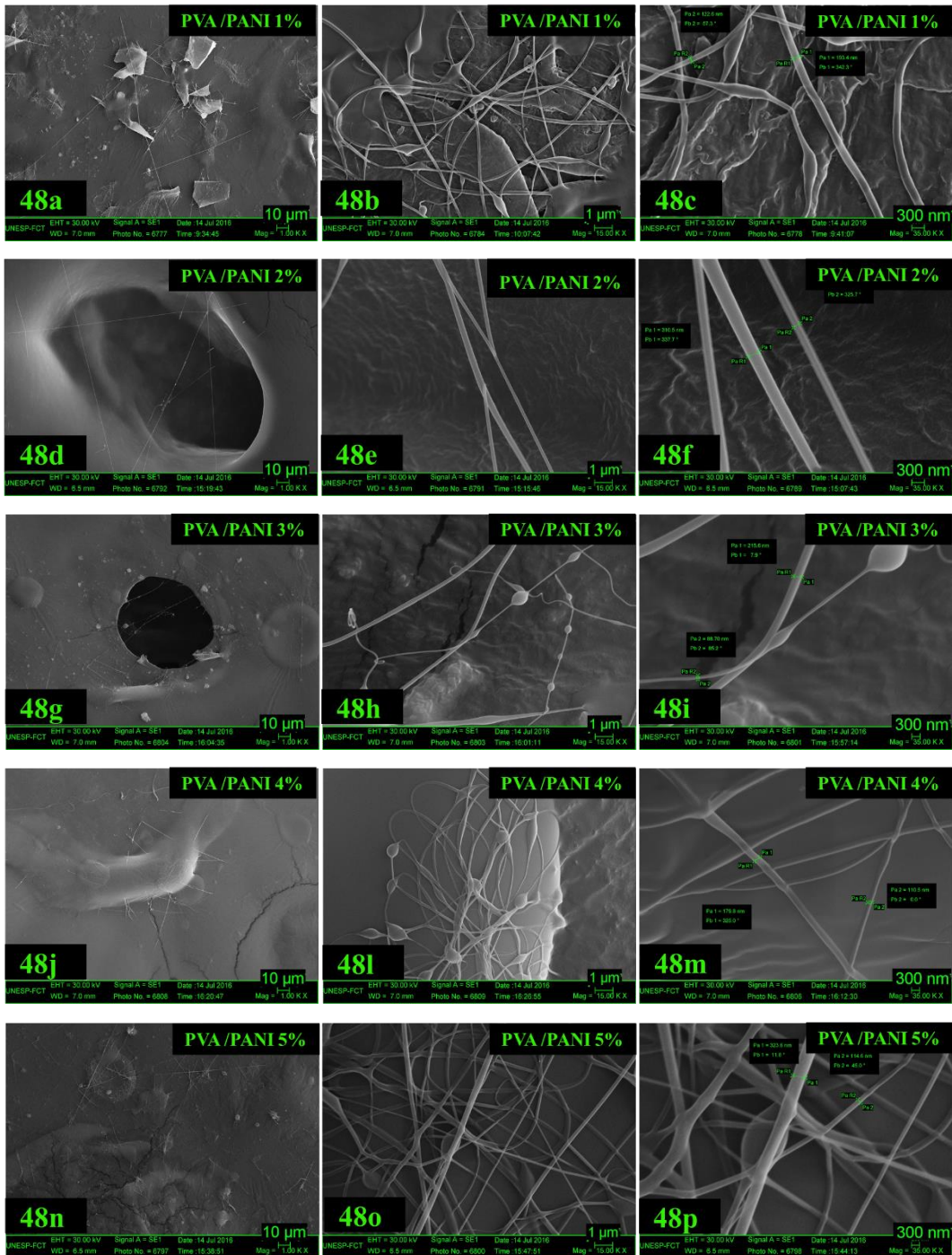


Figura 17- Imagens de MEV em diferentes ampliações do PVA /PANI eletrofiado a 48 rpm com 10cm de distância entre o coletor e agulha, 48(a-c) 1% PANI, 48(d-f) 2% PANI, 48(g-i) 3% PANI, 48(j-m) 4% de PANI e 48(n-p) 5% PANI, a um potencial de 20kV.

A amostra com concentração de 4% de PANI, Figura 17 (48l), mostra a formação várias fibras sobre uma grande gota. Já na concentração PVA/PANI 5% obteve-se os melhores resultados em termos de nanofibras, como apresentado na Figura 17, 48(o-p), no qual o diâmetro ficou entre 115-336 nm, porém nota-se nestas

amostras, que as nanofibras apresentam diâmetro irregular devido a não evaporação dos solventes no caminho entre coletor-agulha, fator primordial para a formação de nanofibras de qualidade para a aplicação em sensores. Desta forma a distância coletor-agulha foi alterada para 13 cm, as imagens de MEV para esta configuração são mostradas na Figura 18.

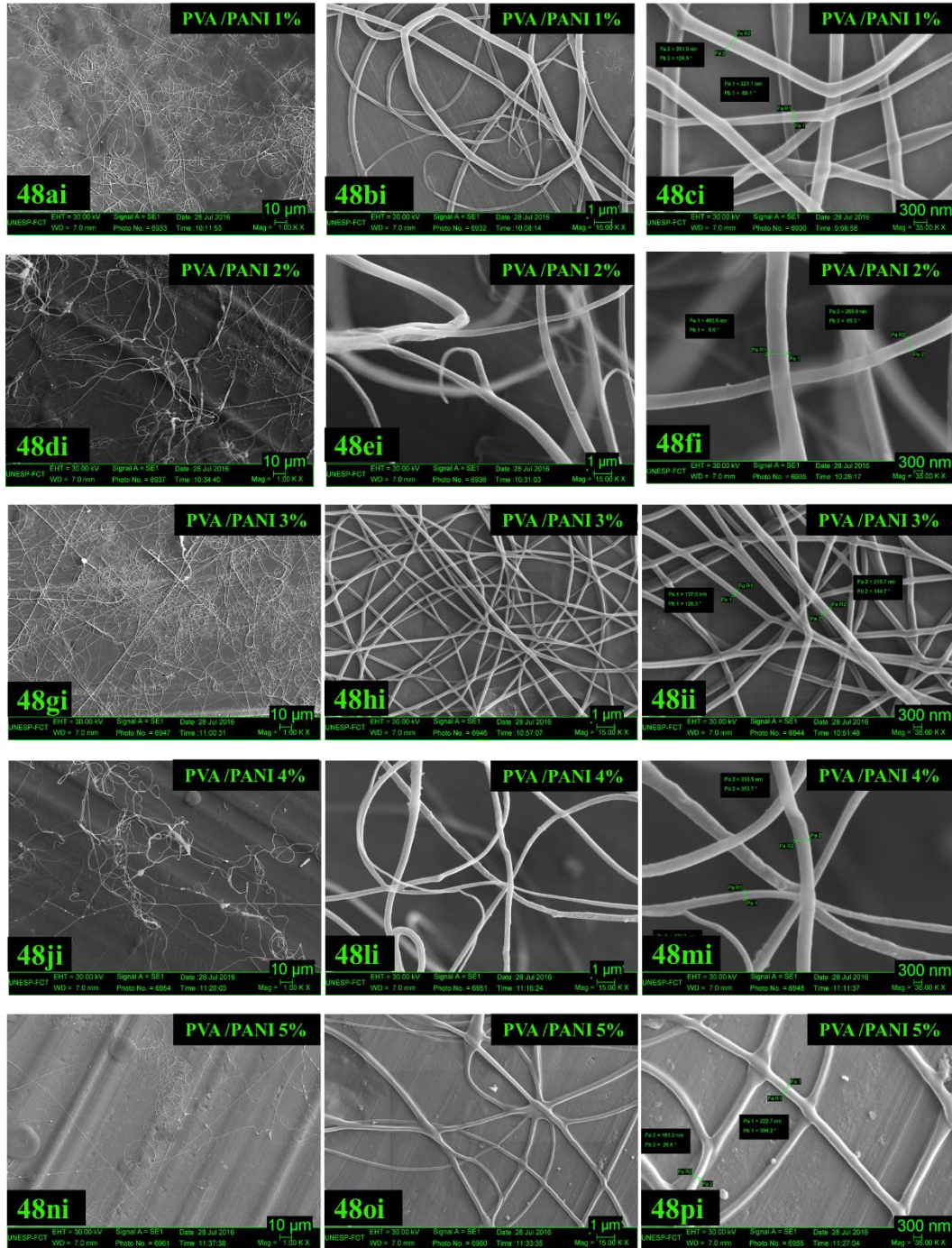


Figura 18- Imagens de MEV em diferentes ampliações do PVA /PANI eletrofiado a 48 rpm com 13cm de distância entre o coletor e agulha, 48(ai-ci) 1% PANI, 48(di-fi) 2%

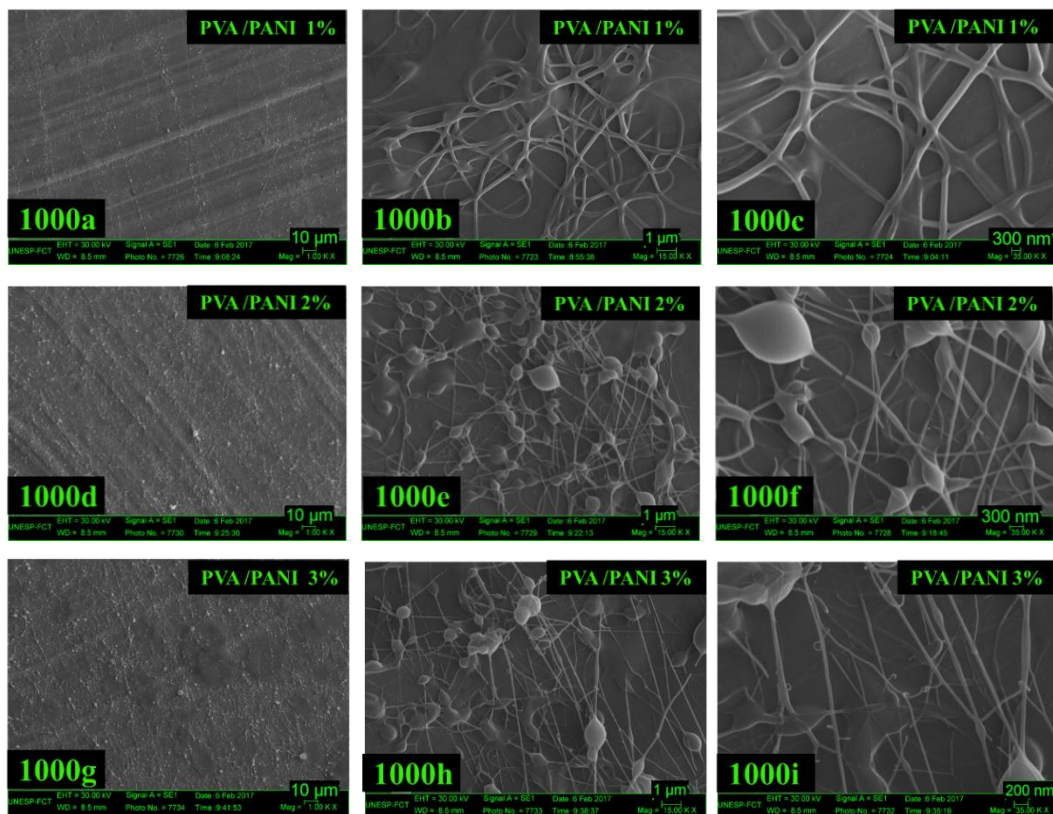
PANI, 48(gi-ii) 3% PANI, 48(ji-mi) 4% de PANI e 48(ni-pi) 5% PANI a um potencial de 20kV.

Neste conjunto de imagens, Figura 18, podemos observar a grande diminuição no aparecimento de gotas e o aumento na densidade de nanofibras, em comparação com as amostras analisadas anteriormente.

Nas proporções 1 e 3% da PANI é possível observar a formação de nanofibras que estão acima do plano do porta amostra, nota-se também que a imagem (48ai), que se refere a PANI 1%, possui algumas gotas, no entanto a imagem (48gi) da, PVA/PANI 3%, mostra uma redução significativa na formação destas gotas e nas imagens 48(di-fi) referente a PANI 2% e 48(ji-mi) referente a PANI 4%, não obteve-se uma grande formação de fibras.

Por outro lado, nas imagens 48(ni-pi) da PANI 5%, da Figura 18, uma queda na formação de fibras foi observada em comparação com a imagens 48(n-p), da Figura 17, ambas com mesma concentração de PANI.

Seguindo com a mesma distância entre a agulha e o coletor, aumentamos a rotação coletor com o intuito de alinhar as nanofibras para obter melhor desempenho do sensor, então foram processadas nanofibras com uma rotação de 1000 rpm, conforme mostra Figura 19.



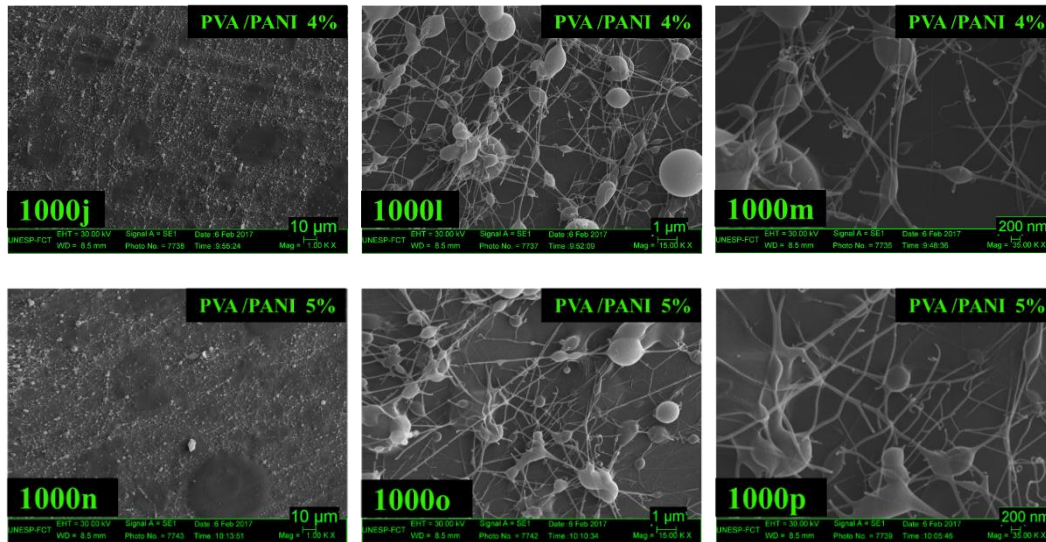
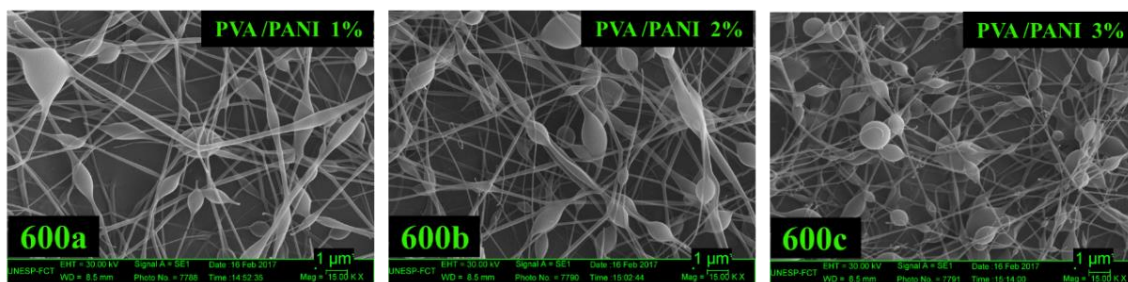


Figura 19- *Imagens de MEV em diferentes ampliações do PVA /PANI eletrofiadas a 1000 rpm com 13cm de distância entre o coletor e agulha, 1000(a-c) 1% PANI, 1000(d-f) 2% PANI, 1000(g-i) 3% PANI, 1000(j-m) 4% de PANI e 1000(n-p) 5% PANI, a um potencial de 20kV.*

É possível observar a baixa qualidade e quantidade das nanofibras formadas com concentração PANI 1% conforme mostra as imagens 1000(a-c), sem ocorrer o rompimento das mesmas, como ocorrido nas demais concentrações. O não rompimento das fibras pode estar associada à baixa concentração de PANI. Nas demais concentrações, houveram várias nanofibras que se romperam em diferentes regiões como mostram as imagens, (1000e) e (1000f) da PANI 2%, (1000h) e (1000i) PANI 3%, (1000l) e (1000m) PANI 4% e (1000o) e (1000p) PANI 5%, além da formação de gotas que podem ser observadas nas concentrações de PANI 3, 4 e 5%, nas seguintes imagens, (1000g), (1000j) e (1000n), respectivamente.

A partir desses resultados foi reduzida a rotação do coletor para 600 rpm, com o intuito de melhorar a qualidade das nanofibras, já que não foi possível orientá-las.



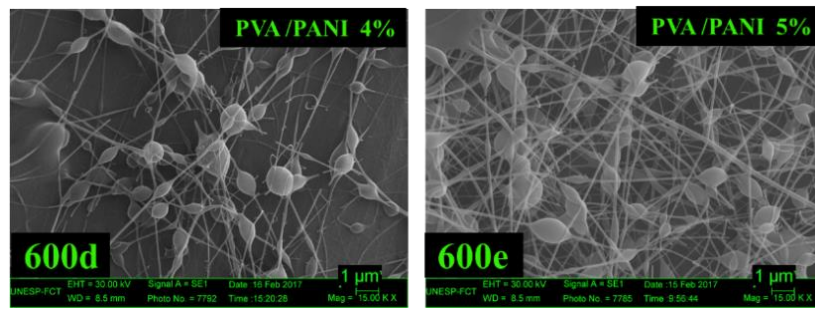
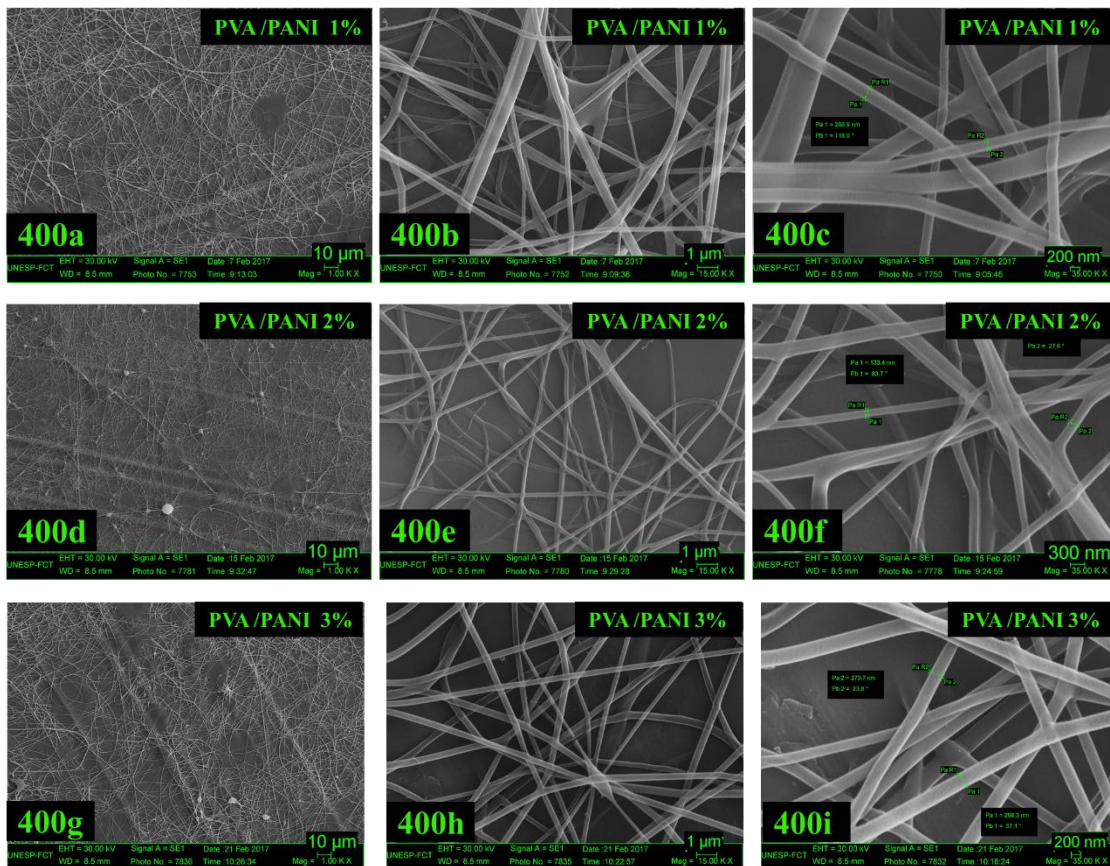


Figura 20-Imagens de MEV em diferentes ampliações do PVA /PANI eletrofiado a 600 rpm com 13cm de distância entre o coletor e agulha, 600(a) 1% PANI, 600(b) 2% PANI, 600(c) 3% PANI, 600(d) 4% de PANI e 600(e) 5% PANI, a um potencial de 20kV

A Figura 20, mostra uma pequena melhora na formação das fibras, comparadas com a de 1000 rpm mostrada anteriormente na Figura 19. Pode-se observar também que houve a diminuição pequena no rompimento das fibras, e um pequeno aumento na quantidade. É importante notar também que em todas as imagens a formação de fibras são seguidas de gotas. Observando a ligeira melhora das fibras, resolvemos mais uma vez diminuir a rotação do nosso coletor, agora para 400 rpm, conforme mostra a Figura 21.



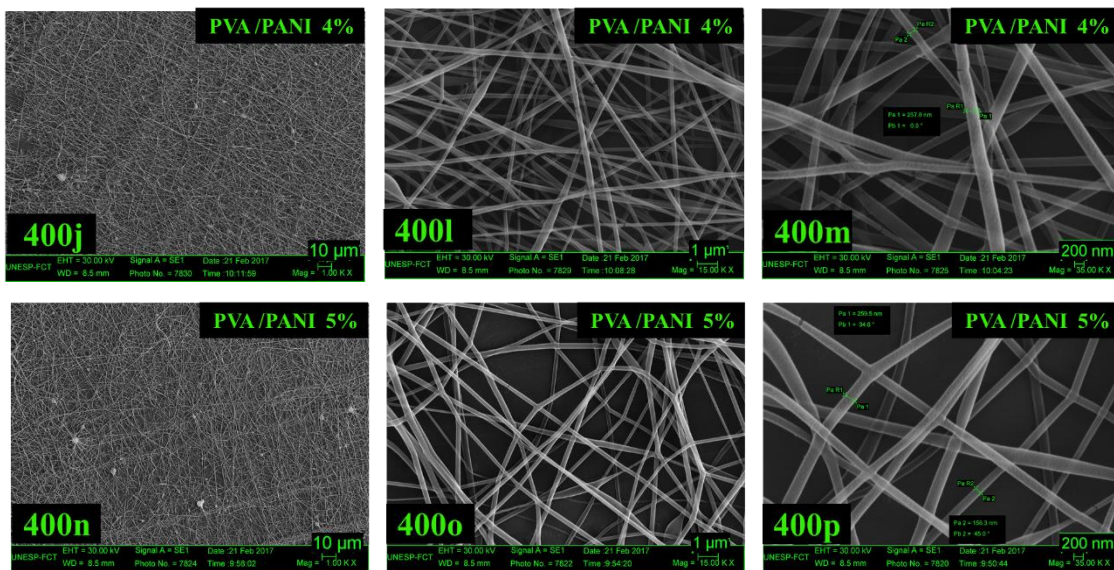
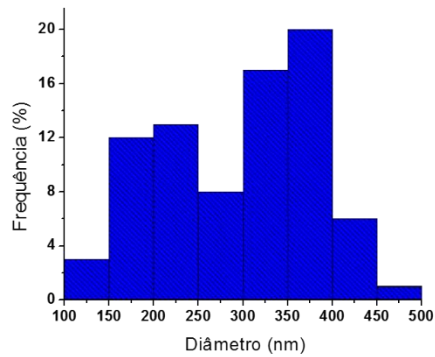
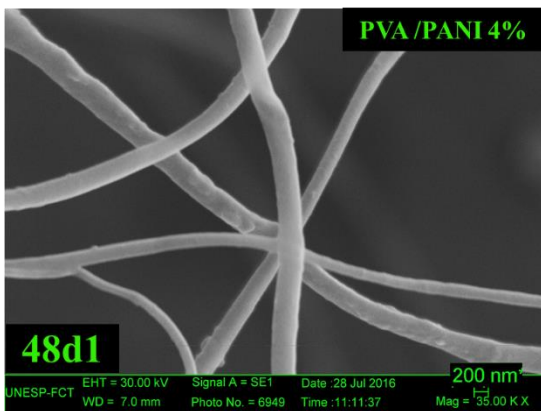
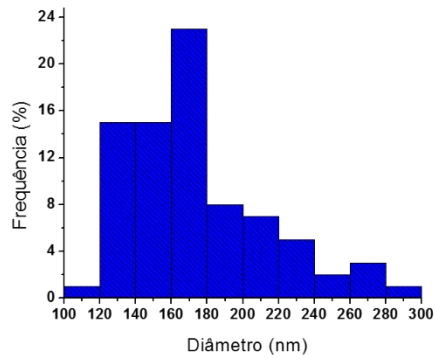
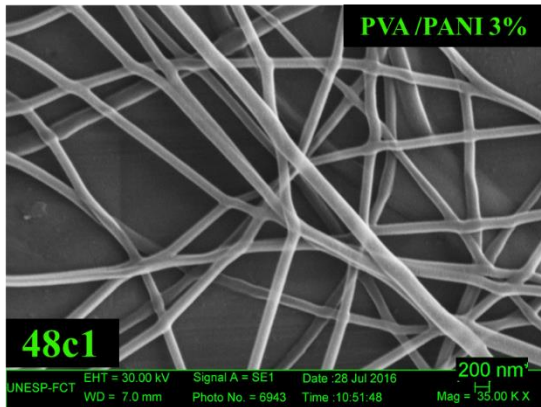
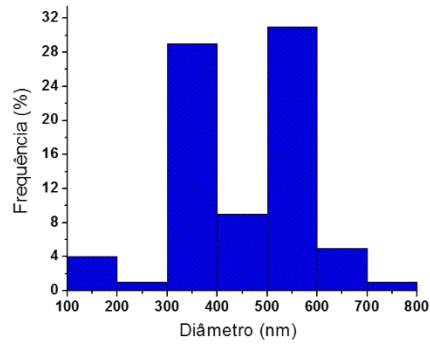
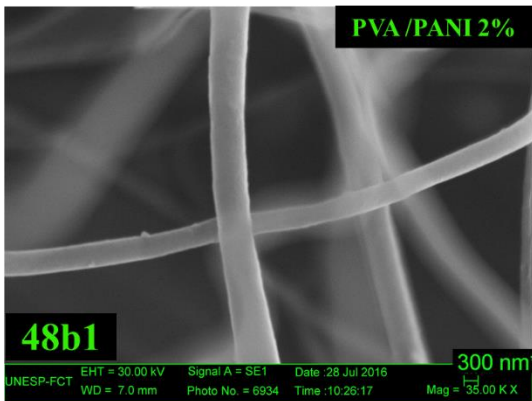
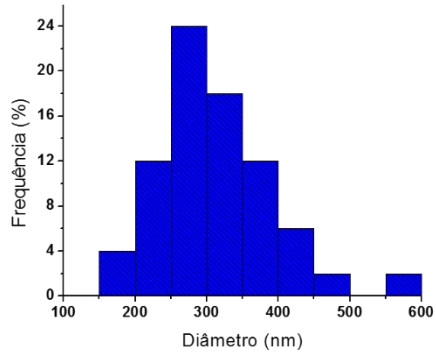


Figura 21- Imagens de MEV em diferentes ampliações do PVA /PANI eletrofiado a 400 rpm com 13cm de distância entre o coletor e agulha, 400(a-c) 1% PANI, 400(d-f) 2% PANI, 400(g-i) 3% PANI, 400(j-m) 4% de PANI e 400(n-p) 5% PANI, a um potencial de 20kV.

As imagens da Figura 21 mostram uma melhora considerável em todas as amostras em concentrações diferentes de PANI, sem a presença de gotas. É importante observar que as nanofibras se depositaram sobre o porta amostra, portanto houve uma eficiente evaporação do solvente durante o processo de eletrofição. Apenas nas imagens de PVA/PANI 1 e 2% foi possível observar que algumas nanofibras aderiram ao substrato, conforme mostra as imagens com maior ampliação 400(b-c) e 400(e-f), fato que ocorre quando o solvente da solução não evapora, formando então essas fibras com diâmetros irregulares.

Baseado nos melhores resultados obtidos para a produção de nanofibras, que são com rotação de 48 e 400 rpm, foi realizado o estudo da frequência do diâmetro das fibras. As Figura 22 e 23, mostram a distribuição de frequência em relação ao diâmetro das nanofibras eletrofiadas nas diferentes concentrações de PANI que são de 1, 2, 3, 4 e 5 %, respectivamente, com as rotações de 48 e 400 rpm. Para obtenção desses resultados foi utilizado o *ImageJ* que é um software de processamento de imagem de código aberto projetado para imagens multidimensionais, que nos permite dimensionar o diâmetro das fibras.



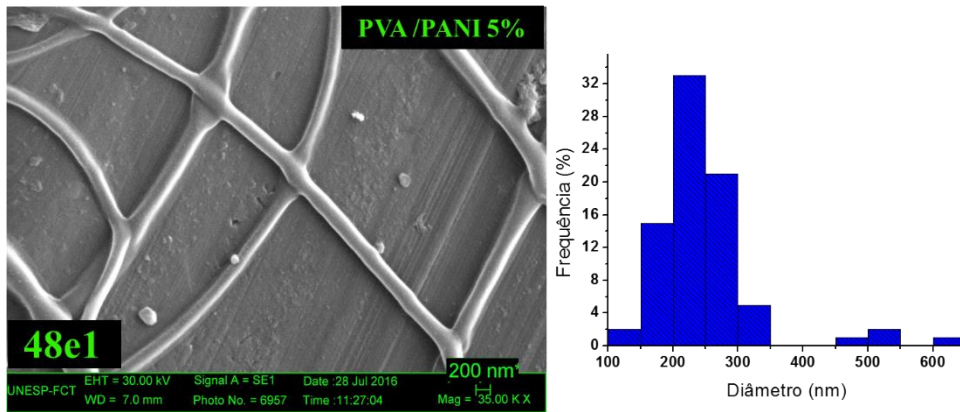
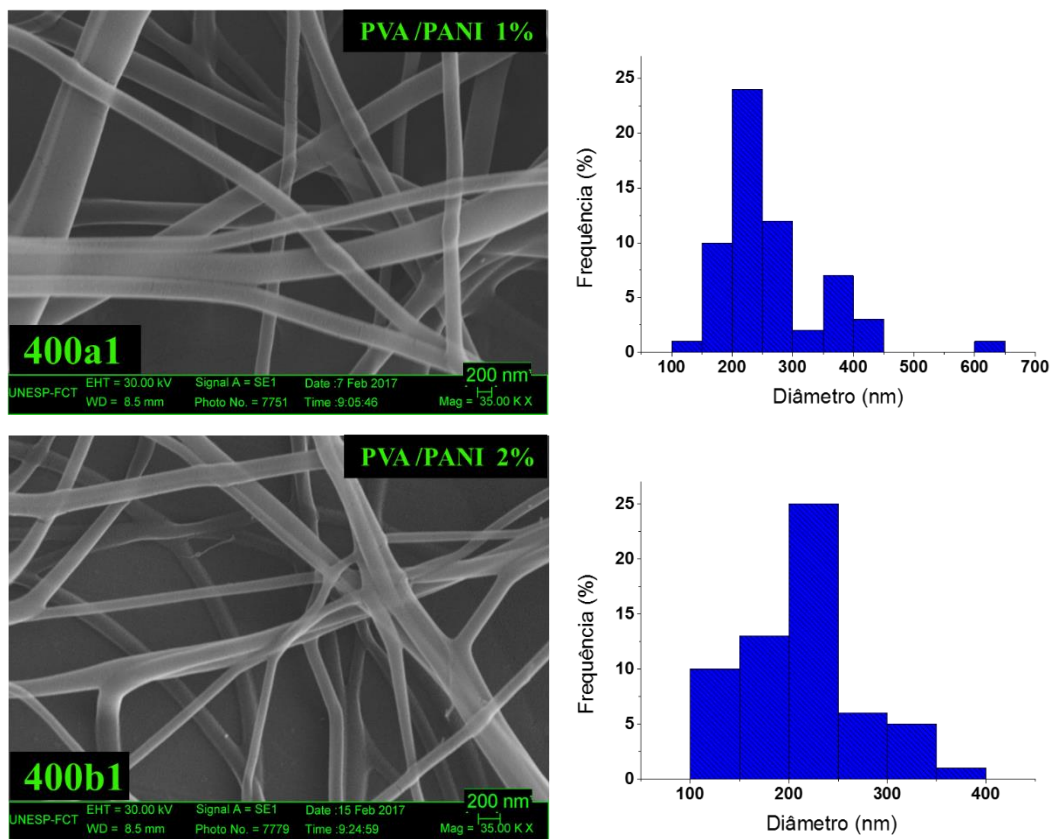


Figura 22- Análise da frequência do diâmetro das fibras eletrofiadas, (48a1) PVA/PANI 1%, (48b1) PVA/PANI 2%, (48c1) PVA/PANI 3%, (48d1) PVA/PANI 4% e (48e1) PVA/PANI 5%, com 48 rpm.

Analisando as imagens da Figura 22, podemos observar que as nanofibras apresentaram diâmetro com valores de até 600 nm, com exceção o da imagem (48b1) PVA/PANI 2% que apresentou algumas nanofibras com valores de 800 nm. As nanofibras apresentaram um diâmetro entre 171-448 nm, sendo a amostra de PVA/PANI 3%, a que apresentou a melhor distribuição de frequência, ficando abaixo de 300 nm, como mostra a imagem (48c1).



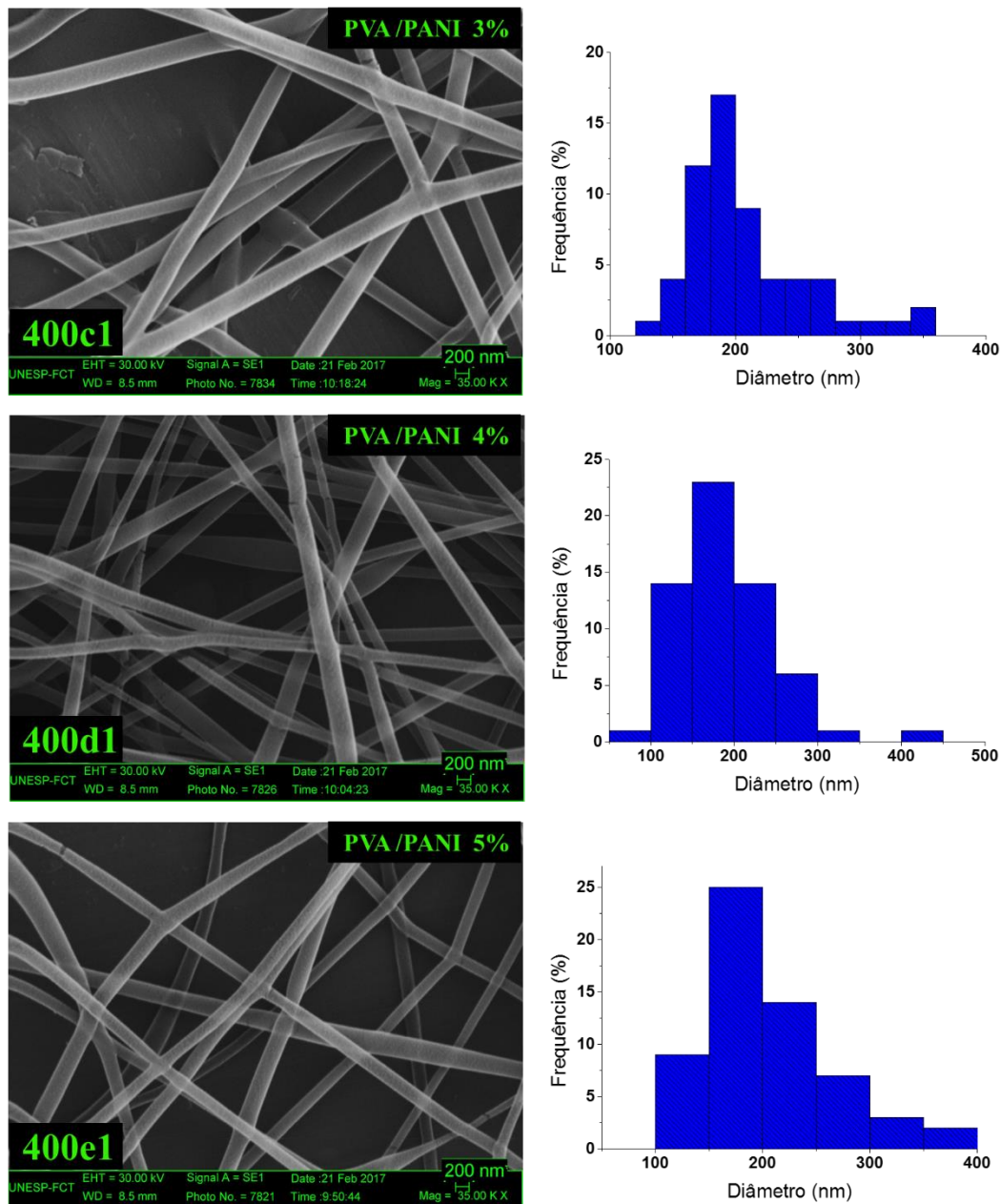


Figura 23- Análise da frequência do diâmetro das fibras eletrofiadas, (400a1) PVA/PANI 1%, (400b1) PVA/PANI 2%, (400c1) PVA/PANI 3%, (400d1) PVA/PANI 4% e (400e1) PVA/PANI 5%, com 400 rpm.

Observe que as concentrações PANI 1 e 2%, apresentam maior frequência de nanofibras com diâmetro entre 200-300 nm, como mostram as imagens (400a1) e (400b1), enquanto nas demais concentrações, a maior frequência de fibras estão entre 100-200nm, imagens (400c1), (400d1) e (400e1). Nota-se também que apenas a PANI 4% apresentou nanofibras com o diâmetro abaixo de 100 nm, porém em uma frequência muito baixa conforme mostra a imagem (400d1).

Após o cálculo da frequência em relação ao diâmetro das fibras, foi realizada a contagem das fibras para o dimensionamento da quantidade de fibras por área. Estes resultados são apresentados na Figura 24.

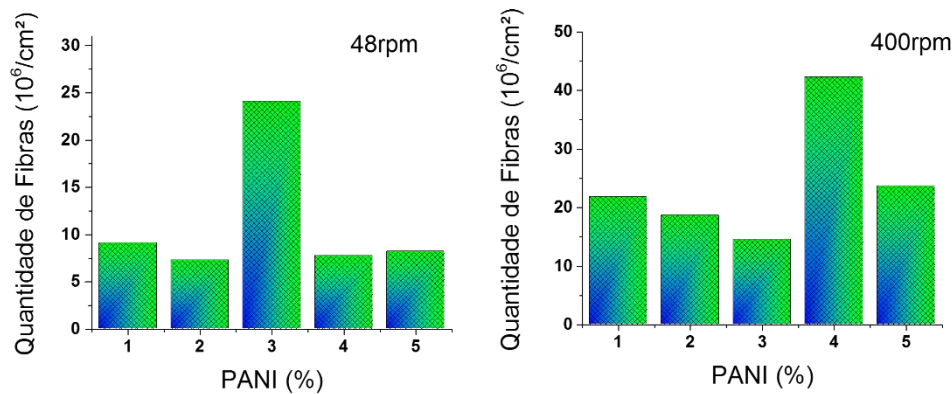


Figura 24- Análise da quantidade de fibra por cm² dos coletores com 48 rpm e 400 rpm, respectivamente.

Analisando os gráficos acima nota-se um aumento considerável da quantidade de fibras, nas amostras de 400 rpm, comparadas com as amostras a 48 rpm. Como pode-se observar a quantidade de fibras para a amostra de 48 rpm, PANI 3% ficou em torno de 25 milhões de nanofibras por cm², enquanto o melhor resultado da amostra a 400 rpm de PANI 4% passou de 40 milhões de nanofibras por cm². Já nas demais concentrações de PANI (48 rpm) apresentaram valores abaixo 10 milhões de nanofibras por cm².

Após as análises, pode-se concluir que há um crescimento na densidade de nanofibras, ou seja, uma melhor formação de nanofibras. Portanto definindo os parâmetros ótimos de eletrofição tem-se para as soluções de PVA/PANI: seringa de 3 ml (com agulha de 0,55x20 mm), vazão de 0,5 mL/h, diferença de potencial de 20 kV, solução de PVA/PANI 4%, rotação do coletor à 400 rpm e distância de 13 cm entre a ponta da agulha e o coletor.

3.2 - Caracterização Elétrica em Corrente Contínua (DC)

Foram realizadas as medidas de corrente vs. tensão (I vs V) nas nanofibras com as seguintes concentrações 1, 2, 3, 4 e 5% de PANI, Figura 25, nas rotações de 48 e 400 rpm. Posteriormente foi realizado o cálculo da condutividade das amostras de PVA/PANI, dopada e desdopada, do material eletrofiado sobre o eletrodo interdigitado conforme mostra a Figura 26. As medidas foram realizadas para as

amostras desdopadas e em seguida as mesmas foram dopadas em exposição ao vapor de HCl por 1 minuto.

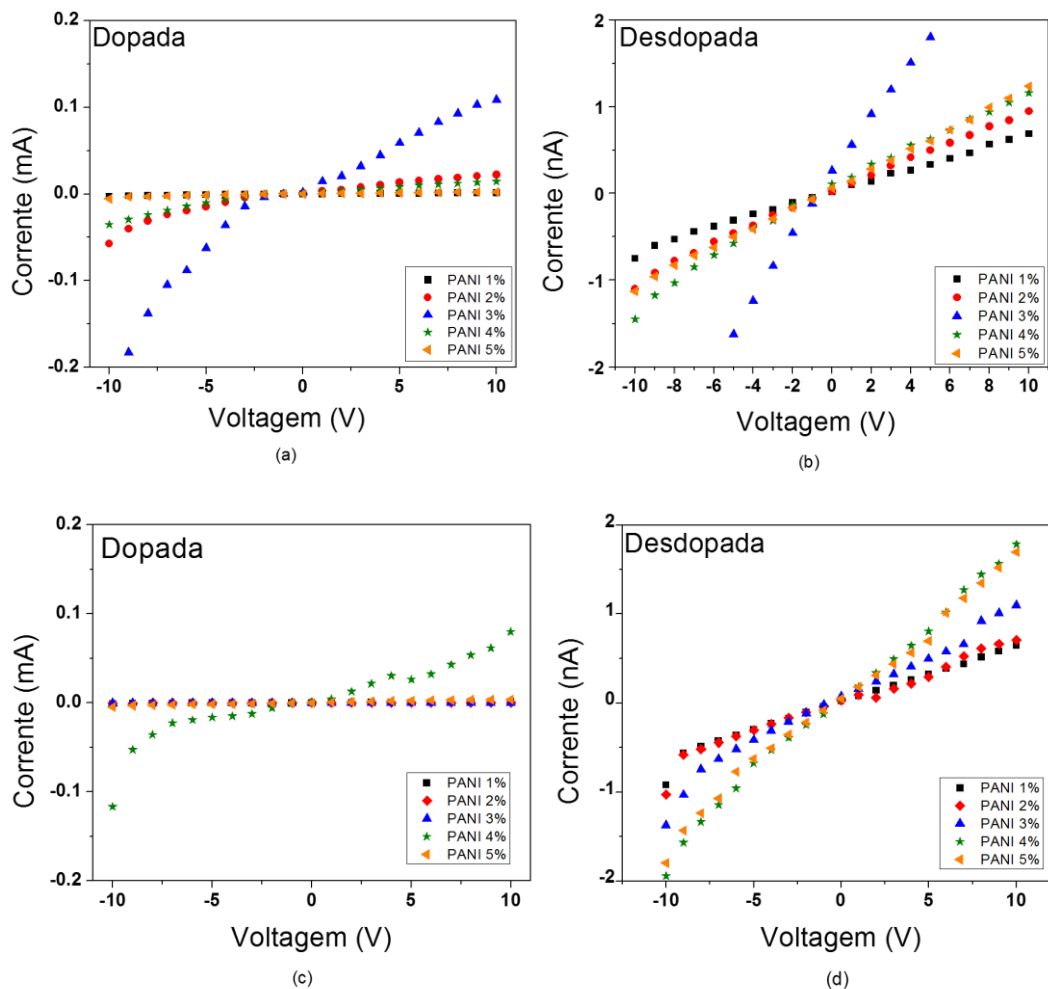


Figura 25- Curvas ($I \times V$), das amostras de PVA/PANI com 48 rpm, dopada (a) e desdopada (b) e 400 rpm, dopada (c) e desdopada (d).

A linearidade obtida nas curvas (I vs V) indica um comportamento ôhmico devido ao contato Au/camada ativa/Au apresentado na Figura 25. Este efeito é observado devido à ausência de barreira nas interfaces (metal/polímero), o que permite um estudo das características elétricas do volume das nanofibras de PVA/PANI. Pode-se notar que houve um aumento na corrente elétrica das amostras dopadas em 6 ordens de grandeza com relação às amostra dopada para a desdopada, sendo mais significativa para as amostras presentes na Figura 25 (a) 48 rpm PVA/PANI 3% e Figura 25 (c).

Através da equação $\sigma = (1/R) \cdot k_{cel}$ (2), foi possível estimar a condutividade elétrica a partir do valor da resistência elétrica das nanofibras,

produzidas com rotações de 48 e 400 rpm em diferentes concentrações de PVA/PANI, dopada e desdopada, Figura 26.

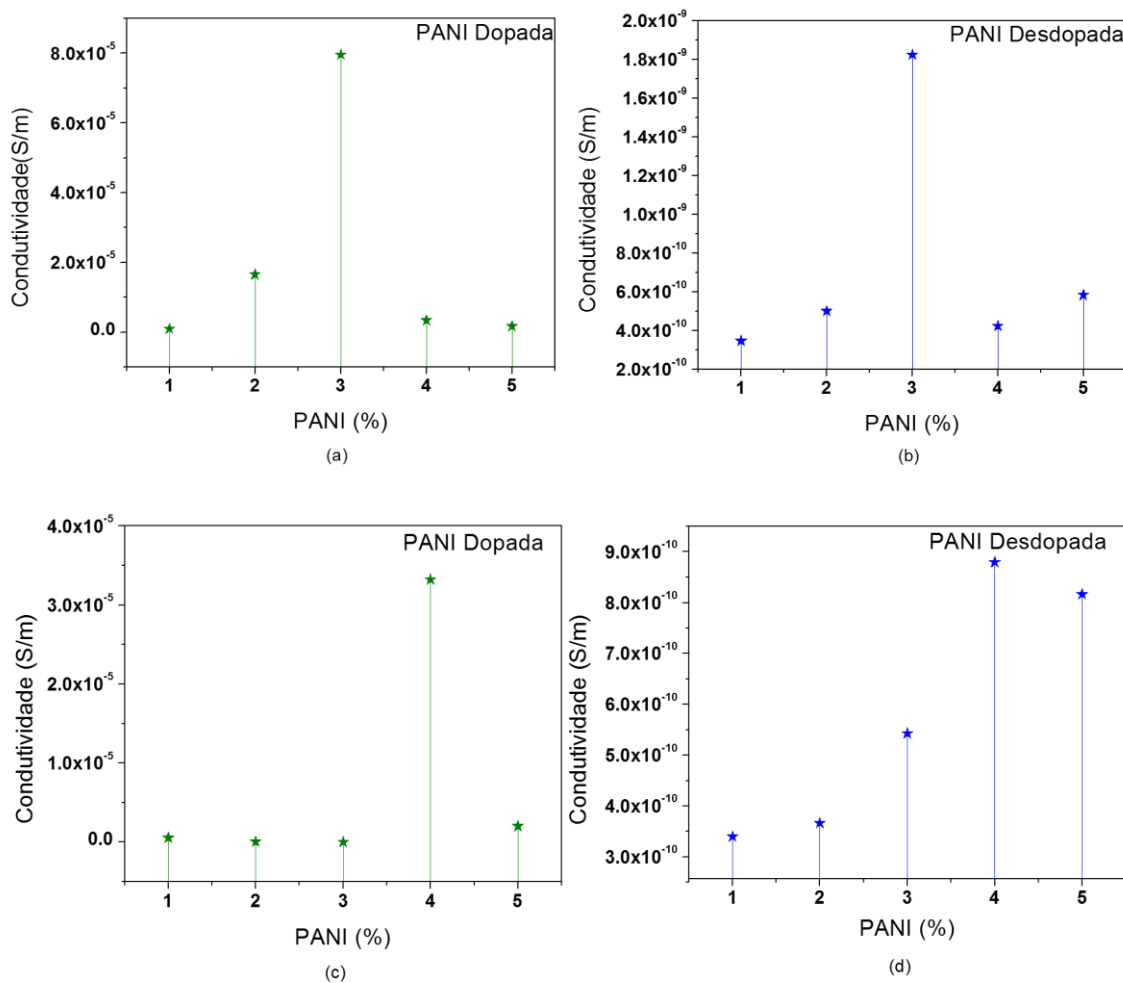


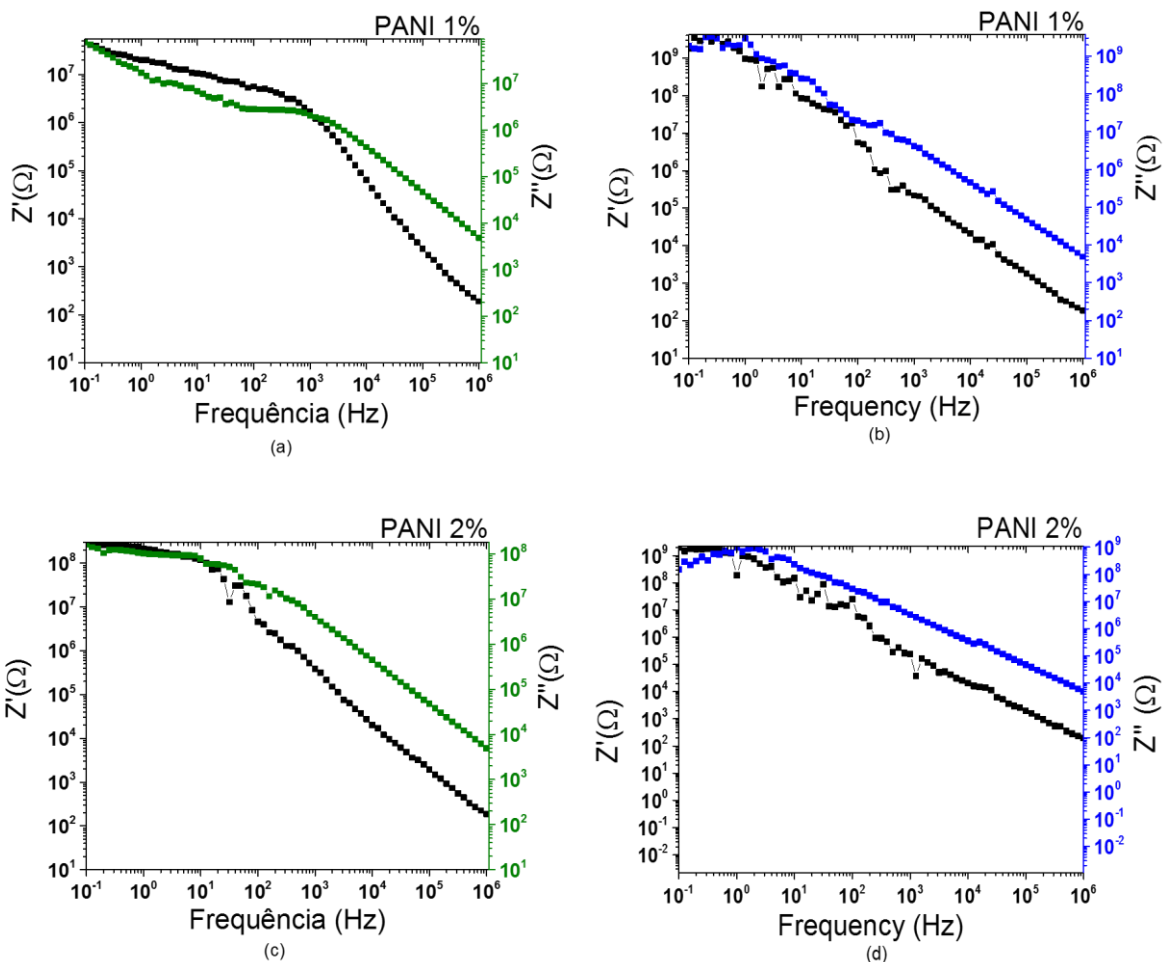
Figura 26- Condutividade elétrica versus concentração de PANI das amostras de PVA/PANI, com 48 rpm, dopada (a) e desdopada (b) e com 400 rpm, dopada (c) e desdopada (d).

A condutividade nas concentrações de PANI 3%, à 48 rpm, e PANI 4%, à 400 rpm, se sobressaem em relação as demais concentrações. Verifica-se que a condutividade elétrica das amostras desdopadas Figura 26 (b), estão na ordem de $1,8 \times 10^{-9}$ S/m, enquanto para as amostras dopadas, Figura 26 (a), estão na ordem de 8×10^{-5} S/m, ocorrendo então um aumento de 4 ordens de grandeza. O bom desempenho com as nanofibras eletrofiadas a 400 rpm também pode ser notado na Figura 26 (c) e (d) onde ocorreu um aumento de 5 ordens de grandeza na condutividade quando comparadas com as amostras desdopadas.

Pode-se associar a maior condutividade das amostras dopadas de PANI 3% (48 rpm) e PANI 4% (400 rpm) com a morfologia das nanofibras, pois estas amostras apresentam maior quantidade de nanofibras por cm^2 e melhor qualidade tais propriedades comprovadas pelas imagens de MEV Figura 18 (48(gi-ji)) e Figura 21(400(j-m)). Portanto, a formação das fibras é muito importante para o melhor desempenho em questões de características elétricas. [72].

3.3 - Caracterização elétrica em Corrente Alternada (AC)

Nesta seção serão apresentadas as medidas de impedância, que consiste em aplicar uma tensão alternada com amplitude de tensão de 100 mV e frequência definida que varia de 10^{-1} à 10^6 Hz. Foram realizadas as medidas de corrente alternada com todas as concentrações de PVA/PANI, porém, para as amostras de PVA/PANI com 48 rpm de rotação, não foi possível obter bons resultados. Por isso serão apresentados os resultados das amostras eletrofiadas a 400 rpm, na Figura 27, para as amostras dopadas e desdopadas.



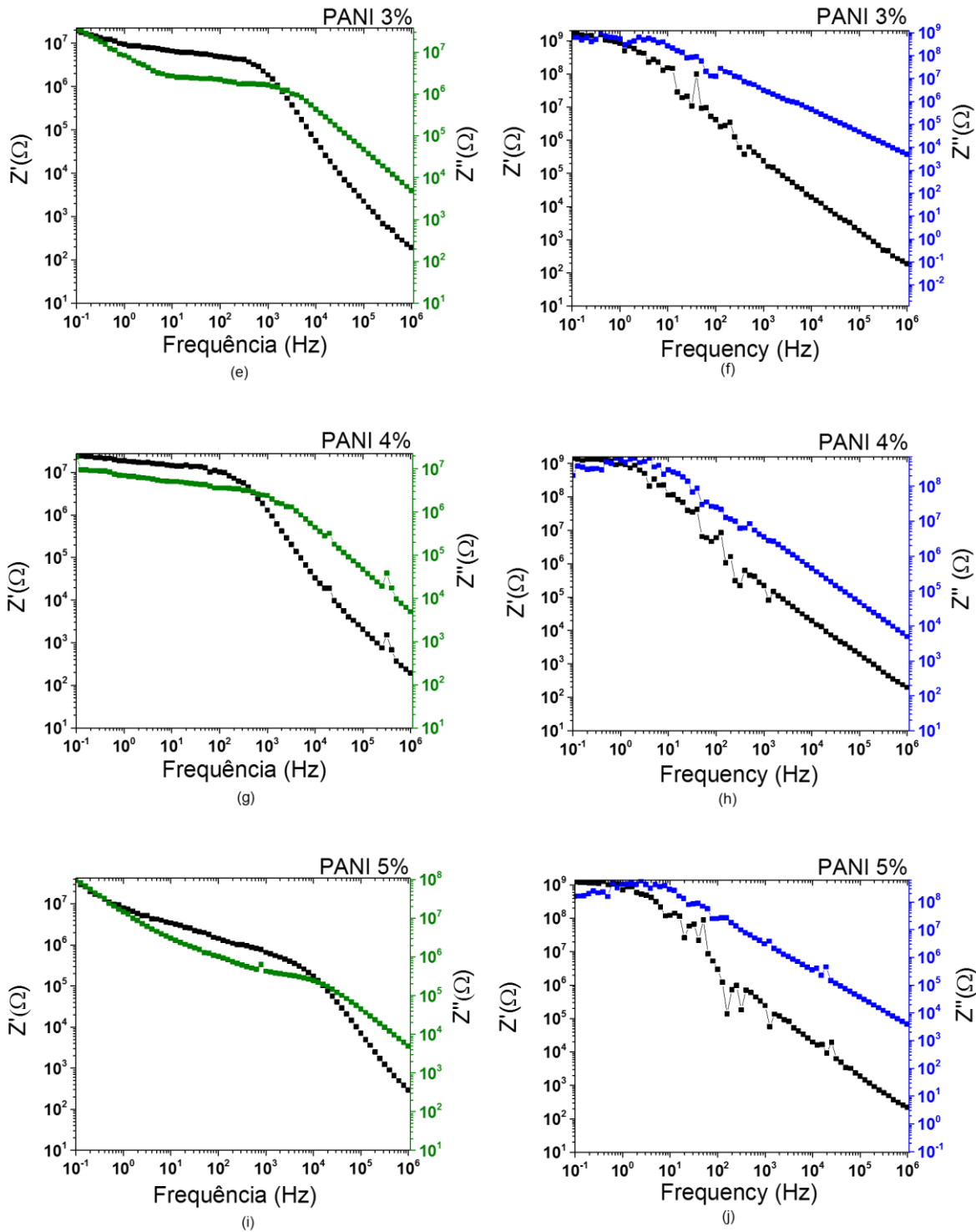


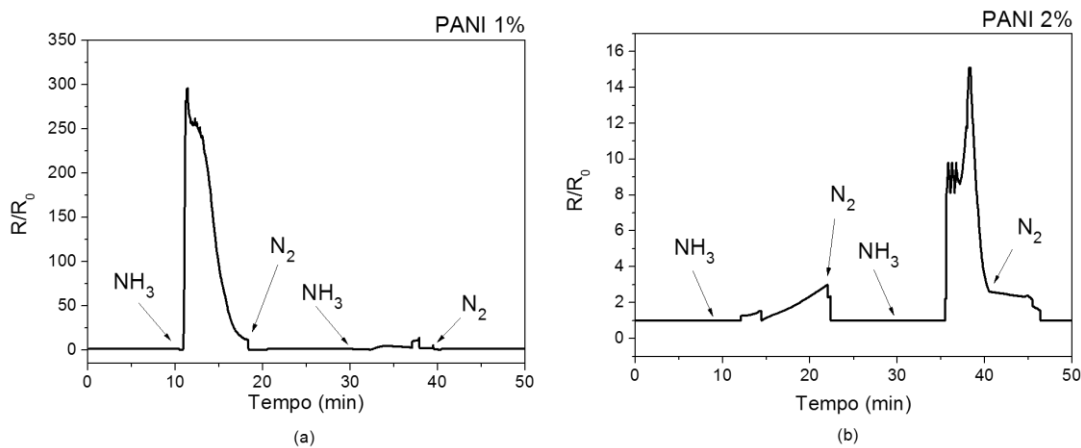
Figura 27- Componente Z' vs Z'' da impedância complexa das amostras de (a-b) PVA/PANI 1%, (c-d) PVA/PANI 2%, (e-f) PVA/PANI 3% (g-h) PVA/PANI 4% e (l-m) PVA/PANI 5%, dopadas e desdopadas, respectivamente, com rotação de 400 rpm.

Nota-se que houve uma diminuição de duas ordens de grandezas em relação a impedância, das amostras desdopada para as dopadas, enquanto as amostras desdopadas tiveram uma impedância real da ordem de $10^9\Omega$, as dopadas ficaram em

$10^7 \Omega$. É importante observar, também, que para as amostras desdopadas a porcentagem de PANI não altera os valores da impedância em regime alternado. Outra informação relevante, é que na concentração de PVA/PANI 2% a impedância real é de $2,7 \times 10^8 \Omega$, o que significa que essa amostra, apresenta maior resistência que as demais. Este resultado está possivelmente relacionado com a má formação de algumas fibras que ficaram aderidas ao substrato isto pode ocorrer pela não evaporação do solvente no momento em que as nanofibras chegam ao coletor.

3.4 - Sensor de Gás

Nesta sessão foi verificado o comportamento elétrico das nanofibras de PVA/PANI, em diferentes concentrações quando em contato com o gás de amônia. A corrente elétrica foi monitorada em relação ao tempo durante a passagem de fluxo do nitrogênio e fluxo de gás amônia, sendo que a diferença de potencial atuante nas nanofibras ficou ajustada em 5V. Os fluxos dos gases foram intercalados em intervalos de 10 minutos de N_2 e 10 minutos de NH_3 , Figura 28 e 30. A resposta relativa é definida como R/R_0 , onde R_0 é a resistência inicial na ausência de NH_3 e R é o valor de saturação da resistência medido à exposição ao gás.



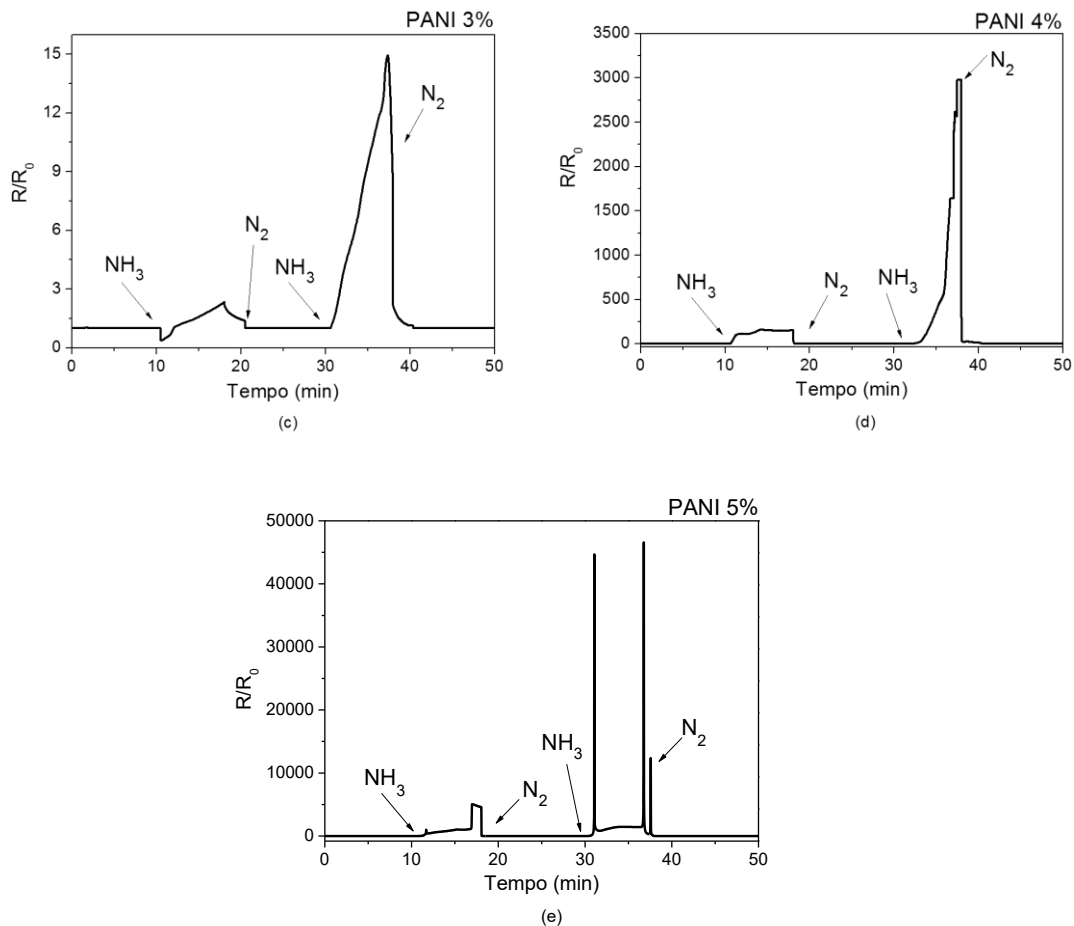


Figura 28- Gráficos das medidas de gás, com a PANI dopada em diferentes concentrações, (a) PVA/PANI 1%, (b) PVA/PANI 2%, (c) PVA/PANI 3%, (d) PVA/PANI 4% e (e) PVA/PANI 5%, com rotação de 48 rpm

Observando os gráficos da Figura 28 e 30, nota-se que os dispositivos são sensíveis aos gases aos quais foram submetidos. Segundo estudos de Eising, sobre sensores de nanotubos de carbono/polianilina, a sensibilidade da PANI ao gás de amônia é esperada, pois nesta interação ocorre um processo de desprotonação da PANI dopada, como mostra a Figura 29, ocasionando um aumento em sua resistência elétrica e com isso a diminuição da sua corrente [73]. Essa detecção é possível pois a polianilina na sua forma sal esmeraldina forma uma região de interação ideal para o gás amônia, através do papel desempenhado pelo átomo de nitrogênio de ambos os compostos no estabelecimento de ligação de coordenação protonada na cadeia polimérica [74]. A reversibilidade e sensibilidade da polianilina para a amônia é um processo de desprotonação–protonação [75]:

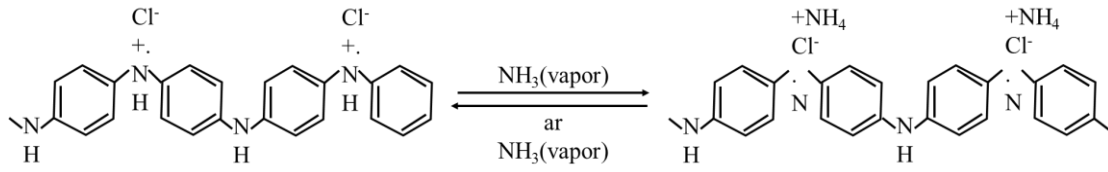
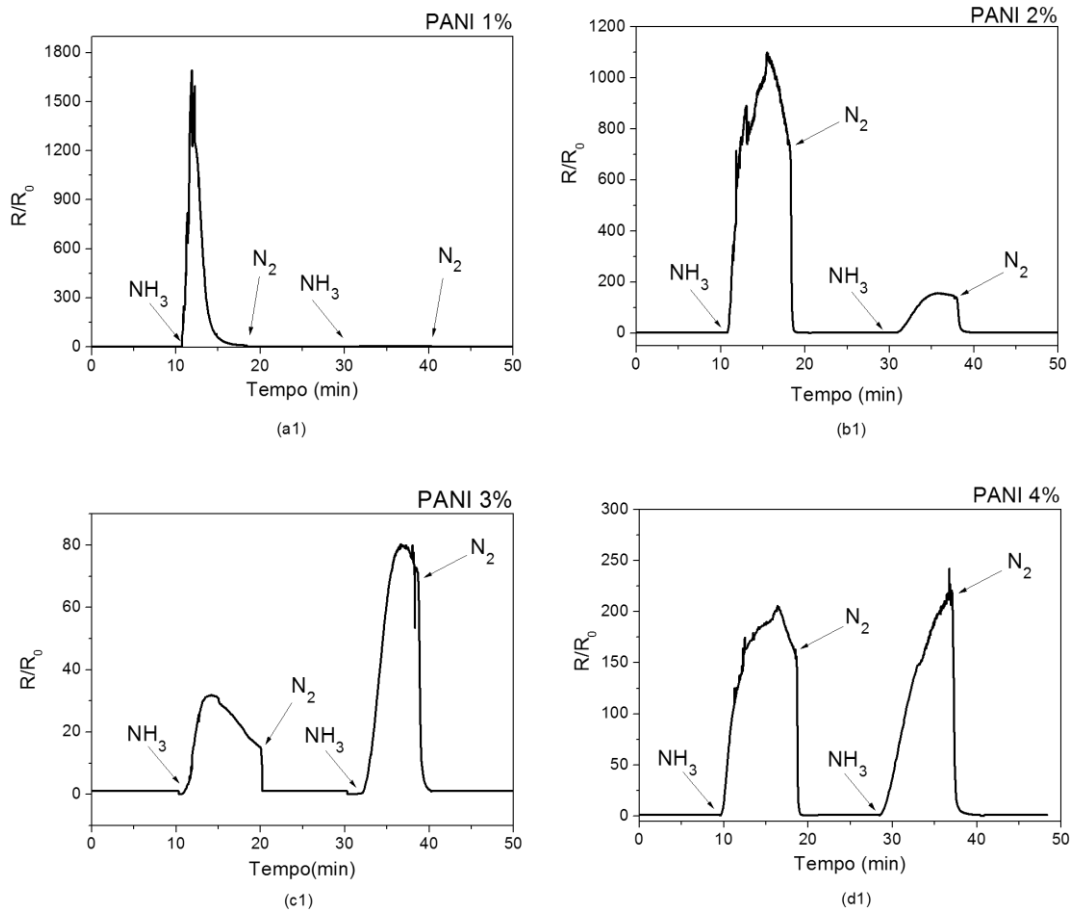


Figura 29- Mecanismo da reversibilidade e sensibilidade da polianilina em interação com o gás amônia [75].



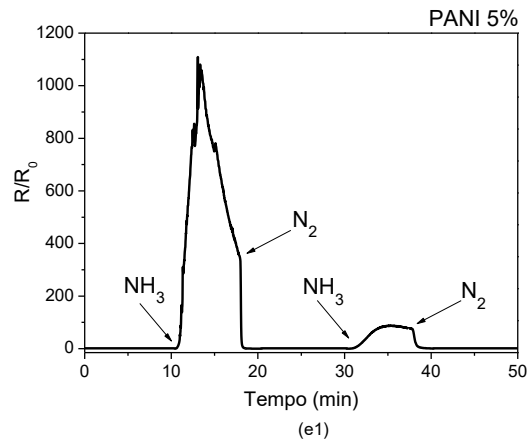


Figura 30-Gráficos das medidas de gás, com a PANI dopada em diferentes concentrações, (a1) PVA/PANI 1%, (b1) PVA/PANI 2%, (c1) PVA/PANI 3%, (d1) PVA/PANI 4% e (e1) PVA/PANI 5%, com rotação de 400 rpm.

As amostras, (a) PANI 1% com 48 rpm, (a1) PANI 1%, (b1) PANI 2%, (d1) PANI 4% e (e1) PANI 5% apresentaram uma diminuição da sensibilidade, ciclo após ciclo. A sensibilidade para a amostra de PANI à 4%, com 400 rpm se manteve estável, ou seja, a estabilidade ciclo após ciclo é praticamente mantida conforme mostra a Figura 30 (d1). Nota-se que em todas as concentrações de PANI, nas diferentes rotações o sensor de gás funcionou com imediata detecção. Essa rápida detecção é atribuída à maior área de superfície oferecida pela morfologia das nanofibras e à fácil difusão do NH_3 nas mesmas [76].

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho de mestrado mostraram ser possível, através da técnica de eletrofiação, produzir nanofibras de PVA e PVA/PANI. Os parâmetros ótimos de eletrofiação para as soluções de PVA/PANI, foram: i) seringa de 3 ml, ii) com agulha de 0,55x20 mm, iii) vazão de 0,5 mL/h, iv) diferença de potencial de 20 kV, v) distância de 13 cm entre a ponta da agulha e o coletor rotação, vi) rotação do coletor à 400 rpm e vii) solução de PVA/PANI 4% em massa de PANI, evidenciados através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Através da caracterização elétrica DC notou-se um aumento na corrente elétrica das amostras dopadas em seis ordens de grandeza, de nA para mA, em relação as amostras desdopadas, sendo mais significativa para a amostra com PANI 4%, cuja condutividade elétrica para esta amostra desdopada chegou a aproximadamente $8,5 \times 10^{-10}$ S/m, enquanto para a amostra dopada chegou próxima a $3,5 \times 10^{-5}$ S/m, ou seja, um aumento de cinco ordens de grandeza na condutividade. Assim como nas medidas DC, a amostra de PVA/PANI 4% apresentou melhor comportamento nas curvas de impedância, reduzindo em duas ordens de grandezas da resistência elétrica em relação a amostra desdopada.

A amostra PVA/PANI 4% apresentou, também, o melhor desempenho nos testes como sensor de gás amônia. Observa-se que a sensibilidade do sensor é preservada, mesmo ciclo após ciclo de injeção de gás amônia, enquanto que as demais amostras não mostraram o mesmo comportamento.

Portanto o desempenho de sensores de gás amônia baseado em nanofibras de PVA/PANI está associado a concentração do polímero condutor na matriz isolante, porém não é o fator primordial, ou seja, os parâmetros de eletrofiação influenciam no desempenho como sensor de gás, estando relacionados com a densidade, regularidade e distribuição das nanofibras.

CAPÍTULO 5 - PRÓXIMAS ETAPAS E EXPECTATIVAS

As próximas etapas deste trabalho estão baseadas no estudo da viscosidade, estabilidade, sensibilidade e seletividade dos sensores desenvolvidos, garantindo a aplicabilidade e viabilidade para uso comercial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] AGARWAL, S.; GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Functional materials by electrospinning of polymers. *Progress in Polymer Science*, 38, p. 963-991, 2013.
- [2] HUANG, Z. M.; ZHANG, Y. Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63, p. 2223-53, 2003.
- [3] GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, 119, p. 5670-5703, 2007.
- [4] CULLINAN, M. A.; PANAS, R. M.; DIBIASIO, C. M.; CULPEPPER, M. L. Scaling electromechanical sensors down to the nanoscale. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 187, p. 162-173, 2012.
- [5] ARAUJO, T. M.; SINHA-RAY, S.; PEGORETTI, A.; YARIN, A. L. Electrospinning of a blend of a liquid crystalline polymer with poly(ethylene oxide): Vectran nanofiber mats and their mechanical properties. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 01, n° 02, p. 351, 2013.
- [6] JI, L.; LIN, Z.; LI, Y.; LI, S.; LIANG, Y.; TOPRAKCI, O.; SHI, Q.; ZHANG, X. Formation and characterization of core-sheath nanofibers through electrospinning and surface-initiated polymerization. *Polymer*, v. 51, n° 19, p. 4368-4374, 2010.
- [7] LIN, Q.; LI, Y.; YANG, M. Polyaniline nanofiber humidity sensor prepared by electrospinning. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 161, n° 01, p. 967-972, 2012.
- [8] MÜLLER, Franciéli et al. Desenvolvimento de membranas e filmes auto-suportados a partir de polianilina: síntese, caracterização e aplicação. *Polímeros*, v. 21, n. 4, p. 259-264, 2011.
- [9] FRANÇA, E.; DALL'ANTONIA, L.H. Novos compósitos de polianilina e exopolissacarídeos com aplicações em biomateriais: uma revisão. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina*, v. 28, n° 1, p. 37-46, 2007.
- [10] ANJUM QURESHIA, AHMET ALTINDALB, AYHAN MERGEN. Electrical and gas sensing properties of Li and Ti codoped NiO/PVDF thin film. *Sensors and Actuators B* 138 (2009) 71–75.
- [11] CARRAHER Jr., C.E. *Polymer chemistry: an introduction*, 4th ed., p.348, 1996.
- [12] MANO, E.B.; MENDES, L.C. *Introdução a polímeros*, Ed. Edgar Blücher, 2 ed., Cap 1, 1999.

-
- [13] LUNARDI, G.; BRETAS, R.E.S., Polímeros Intrinsecamente Condutores Elétricos. *Revista Brasileira de Engenharia Química*. Vol. 10, nº 3, p. 34-40, 1987.
- [14] MUPPALANENI S, OMIDIAN H; Polyvinyl Alcohol in Medicine and Pharmacy: A Perspective. *J Develop Drugs* 2: 112. 2013.
- [15] COSTA JR., E. S.; MANSUR, H. S.; Preparação e Caracterização de Blendas de Quitosana/Poli(Álcool Vinílico) Reticuladas Quimicamente com Glutaraldeído para Aplicação em Engenharia de Tecido. *Química Nova* 31, N. 6, 1460-1466, 2008.
- [16] VICENTINI, D.S.; Efeito da Incorporação de Peneiras Moleculares, Poli (Vinil Álcool), Montmorilonitas e Dióxido de Titânio em Membranas de Quitosana. Tese de doutorado - Florianópolis: UFSC /Universidade Federal de Santa Catarina [s.n.], 2009.
- [17] GUERRINI, L.M.; BRANCIFORTI, M.C.; BRETAS, R.E.S. Eletrofição do Poli(álcool vinílico) Via Solução Aquosa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº 4, p. 286-293, 2006.
- [18] ARANHA, I. B. Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 4 , pp. p. 174-181, 2001.
- [19] WU, C.L., et al.. Tensile Performance Improvement of Low Nanoparticles Filled-polypropylene Composites, *Composite Science and Technology*, 62: 1327-1340, 2002.
- [20] ZHANG, Z.; YANG, J.L. Creep Resistant Polymeric Nanocomposites, *Polymer*, 45: 3481-3485, 2004.
- [21] ZANG, M.; SINGH, R. Mechanical Reinforcement of Unsaturated Polyester by AL₂O₃ Nanoparticles, *Materials Letters*, 58: 408-412, 2004.
- [22] FATHOLLAHIPOUR S, ABOUEI MEHRIZI A, GHAE A, KOOSHA M. Electrospinning of PVA/chitosan nanocomposite nanofibers containing gelatin nanoparticles as a dual drug delivery system. *J Biomed Mater Res Part A*:103A:3852–3862, 2015.
- [23] MARTEN, F. L. "Vinyl alcohol polymers", in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John-Wiley, New York vol. 17 1985.
- [24] MURA. J. - "Espectroscopia de Lente Térmica e técnicas convencionais aplicadas no estudo de biopolímeros e do PVA em função da temperatura". Tese de doutorado., UEM, 2005.
- [25] OKAYA, T.; SUZUKI, A. & KIKUCHI, K. COLL. and SURF. A: *Physicochem and Eng. Asp.*, 153, p.123, 1999.

- [26] SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K. AND HEEGER, A. J. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. Chem. Soc., Chem. Commun. 578, 1977.
- [27] NAARMANN H.; THEOPHILOU N. New Process For The Production Of Metal-Like, Stable Polyacetylene. Synthetic Metals, 22, 1 – 8, 1987.
- [28] ZOPPI, R.A; DE PAOLI, M.A. Aplicação Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais. Química Nova 16(6), 1993.
- [29] MOLAPO, K. M. Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline. International Journal of Electrochemical Science, 7, 11859 – 11875, 2012.
- [30] A. OLAD, A. RASHIDZADEH, Poly(N-vinylpyrrolidone) modified polyaniline/Na⁺-cloisite nanocomposite: synthesis and characterization, Fiber. Polym. 13 -16, 2012.
- [31] P. BOBER, J. STEJSKAL, M. TRCHOVA, J. PROKES, In-situ prepared polyaniline–silver composites: single and two-step strategies, Electrochim. ACTA 122-259, 2014.
- [32] BOEVA, Z. A.; SERGEYEV, V. G. Polyaniline: Synthesis, Properties, and Application. Polymer Science, Ser. C, Vol. 56, No. 1, pp. 144–153, 2014.
- [33] GALIANI, P.D. et al. Compósitos de borracha natural com polianilina. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 2, p. 93-97, 2007.
- [34] S.G. PAWAR, M.A. CHOUGULE, S.L. PATIL, B.T. RAUT, P.R. GODSE, S. SEN, V.B. PATIL, Room temperature ammonia gas sensor based on polyaniline-TiO₂ nanocomposite, IEEE Sens. J. 2011.
- [35] X.F. WANG, H. XUAN, J. ZHANG, S.H. CHEN, F.J. ZHANG, W.S. ZOU, Facile synthesis of fluorescent polyaniline microspheres and their use for the detection of mercury ions, New J. Chem. Vol 39 p.6261–6266, 2015.
- [36] SHAMAGSUMOVA, Rezeda et al. Polyaniline–DNA based sensor for the detection of anthracycline drugs. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 220, p. 573-582, 2015.
- [37] PANG, Zengyuan et al. A room temperature ammonia gas sensor based on cellulose/TiO₂/PANI composite nanofibers. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 494, p. 248-255, 2016.
- [38] MATOSSO, L.H. Polianilina: Sínteses, Estruturas e Propriedades. Química Nova, 19,388,1996
- [39] OLIVATI, C. Estudo das propriedades elétricas e ópticas de dispositivos eletroluminescentes poliméricos. Tese de Doutorado em Física Aplicada. 113f. Universidade de São Paulo 2004.

-
- [40] COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO FILHO, R. Caracterização de Filmes de PVDF- β Obtidos por diferentes Técnicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 3, p. 183-189, 2009.
- [41] BICUDO, R.C.F.; D'ÁVILA, M.A.; SANTANA, M.H.A. Influência da solução polimérica na produção de nanofibras de ácido hialurônico por eletrospiação. 7º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2012.
- [42] CATALINI, L.H; COLLINS, G.; JAFFE, M. Evidence for Molecular Orientation and Residual Charge in the Electrospinning of Poly(butylene terephthalate) Nanofibers, *Macromolecules*, 2007.
- [43] BHARDWAJ, N.; KUNDU, S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28, p. 325–347, 2010.
- [44] BIAN, S; JAYARAM, S.; CHERNEY, E.A. Electrospinning as a New Method of Preparing Nanofilled Silicone Rubber Composites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* Vol. 19, nº 3; 2012.
- [45] COSTA, R.G.F. et al. Eletrospiação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica. *Polímeros*, vol. 22, nº 2, p. 170-177, 2012.
- [46] SITE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. Bioplásticos de fibras vegetais se equiparam à fibra de carbono. 13/04/2011. Online. Disponível em www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=bioplasticos-fibras-vegetais. Capturado em 15/03/2016.
- [47] ALMEIDA, R.S.; BOERY, M.N.O.; BARRA, G.M.O.; D'ÁVILA, M.A. Processo de Eletrospiação por Aplicação de CA do Polímero Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF. 7º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2012.
- [48] FRENOT, A.; CHRONAKIS, I.S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8, p. 64–75, 2003.
- [49] GONÇALVES, V.A. et al. Eletrospiação de poliuretanos Bioabsorvíveis e avaliação da adesão Celular de fibroblastos. X Salão de Iniciação Científica – PUCRS, 2009.
- [50] HSIA, L.A.; SILVA, A.B.; LUCAS, A.A.; GREGÓRIO FILHO, R. Processamento e caracterização de mantas com nanofibras orientadas de poli(fluoreto de vinilideno) e nanolamelas de grafita expandida. 20º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012. Online. Disponível em <http://www.cbecimat.com.br/trabalhos-completos-cbecimat.php>. Capturado em 20/03/2016.
- [51] FONG, H.; RENEKER, D.H. Elastomeric Nanofibers of Styrene–Butadiene–Styrene Triblock Copolymer. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 37, p. 3488–3493, 1999.

-
- [52] GUERRINI, L.M.; BRANCIFORTI, M.C.; CANOVA, T.; BRETAS, R.E.S. Electrospinning and Characterization of Polyamide 66 Nanofibers With Different Molecular Weights. *Materials Research*, Vol. 12, no 2, p. 181-190, 2009.
- [53] TIMMER, BJÖRN; OLTHUIS, WOUTER; VAN DEN BERG, ALBERT. Ammonia sensors and their applications—a review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 107, n. 2, p. 666-677, 2005.
- [54] KUMAR, LALIT et al. Flexible room temperature ammonia sensor based on polyaniline. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 240, p. 408-416, 2017.
- [55] LEE, KANGHO et al. Highly sensitive, transparent, and flexible gas sensors based on gold nanoparticle decorated carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 188, p. 571-575, 2013.
- [56] CAO, WENQING; DUAN, YIXIANG. Optical fiber-based evanescent ammonia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 110, n. 2, p. 252-259, 2005.
- [57] ZUCOLOTTI, V, et al. Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 113, n. 2, p. 809-815, 2006.
- [58] ZAIDAN, K. M. et al. Synthesis and characterization of (Pani/n-si) solar cell. *Energy Procedia*, v. 6, p. 85-91, 2011.
- [59] ABACI, U; GUNEY, H. Y; KADIROGLU, U. Morphological and electrochemical properties of PPy, PANi bilayer films and enhanced stability of their electrochromic devices (PPy/PAni–PEDOT, PAni/PPy–PEDOT). *Electrochimica Acta*, v. 96, p. 214-224, 2013.
- [60] WANG, X.; DREW, C.; LEE, S-H.; SENEAL, K. J.; KUMAR, J. & SAMUELSON, L. A. - *Nano Lett.*, 2, p.1273 2002.
- [61] LIU, H.; KAMEOKA, J.; CZAPLEWSKI, D. A. & CRAIGHEAD, H. G. - *Nano Lett.*, 4, p.671 2004.
- [62] SENGUPTA, PARTHA PRATIM; KAR, PRADIP; ADHIKARI, BASUDAM. Influence of dielectric constant of polymerization medium on processability and ammonia gas sensing properties of polyaniline. *Bulletin of Materials Science*, v. 34, n. 2, p. 261-270, 2011.
- [63] KAEMPGEN, MARTTI; ROTH, SIEGMAR. Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 586, n. 1, p. 72-76, 2006.
- [64] SANTOS, M. C. et al. Ammonia gas sensor based on the frequency-dependent impedance characteristics of ultrathin polyaniline films. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 253, p. 156-164, 2017.

-
- [65] PAWAR, S. G. et al. Room Temperature Ammonia Gas Sensor Based on Polyaniline-TiO₂ Nanocomposite. *IEEE sensors journal*, v. 11, n. 12, p. 3417-3423, 2011.
- [66] MATSUGUCHI, M.; OKAMOTO, A.; SAKAI, Y. Effect of humidity on NH₃ gas sensitivity of polyaniline blend films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 94, n. 1, p. 46-52, 2003.
- [67] CHUANG, Feng-Yi; YANG, Sze-Ming. Titanium oxide and polyaniline core-shell nanocomposites. *Synthetic metals*, v. 152, n. 1-3, p. 361-364, 2005.
- [68] DUARTE, L.C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: Exemplos Brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, vol 30, nº 2, p. 3-15, 2003.
- [69] RONCASELLI, L.K.M, Fabricação e caracterização elétrica de filmes nanoestruturados de derivados do politiofeno. Tese de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais, 2016
- [70] MACDONALD, J.R., Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes. *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
- [71] MEIER, M., KARG, S. and RIES, W., Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene: II. Impedance spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 82(4),1961, 1997.
- [72] JUN, Z.; HOU, H.; SCHAPER; A.; WENDORFF, J. H.; GREINER, A. Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning – Influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology. *e-Polymers*, no. 009, 2003.
- [73] EISING, M. Dispositivos sensores de gás baseado no composto nanotubos de carbono/polianilina. Tese de mestrado. Universidade do Paraná, 2014.
- [74] NICOLAS-DEBARNOT, DOMINIQUE; PONCIN-EPAILLARD, FABIENNE. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Analytica Chimica Acta*, v. 475, n. 1, p. 1-15, 2003.
- [75] SUTAR, D. S. et al. Preparation of nanofibrous polyaniline films and their application as ammonia gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 128, n. 1, p. 286-292, 2007.
- [76] KUKLA, A. L.; SHIRSHOV, Yu M.; PILETSKY, S. A. Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 37, n. 3, p. 135-140, 1996.