

**Universidade Estadual Paulista - UNESP  
“Julio de Mesquita Filho”**

**Sensores de amônia à base de polianilina  
preparados com impressora jato de tinta**

**Tiago Carneiro Gomes**

Presidente Prudente  
Novembro de 2010

**Faculdade de Ciências e Tecnologia - FCT  
UNESP**

**Tiago Carneiro Gomes**

# **Sensores de amônia à base de polianilina preparados com impressora jato de tinta**

Trabalho de conclusão do curso de licenciatura em Física, apresentado à Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” - UNESP, como requisito para obtenção do título de graduado em licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Neri Alves

Presidente Prudente  
Novembro de 2010

**Faculdade de Ciências e Tecnologia - FCT  
UNESP**

*Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz e Márcia, pelo apoio e carinho,  
à minha querida irmã pelas palavras de força  
e à minha companheira Marice, pelo incentivo e Amor.*

## Agradecimentos

São diversas pessoas que colaboram, de forma direta e indireta, para minha formação profissional. Meus agradecimentos...

Primeiramente aos meus pais, Luiz Gomes e Márcia Fagundes Carneiro Gomes, por me prepararem com sabedoria, para viver a vida através de bons princípios, respeito ao próximo e dedicação, assim como pelo apoio e carinho dados incondicionalmente, em todos os passos por mim trilhados.

À minha querida irmã Andreza Carneiro Gomes, pelo incentivo, por acreditar na minha capacidade e também por seus exemplos de determinação.

À minha Amada Marice Damasceno, que com paciência e Amor tem estado ao meu lado em todos os momentos de alegrias e dificuldades.

Ao Prof. Dr. Neri Alves, por ter me dado a oportunidade de trabalhar no meio científico, contribuindo fortemente para minha formação acadêmica, por sempre estar disposto a me ensinar com sabedoria e paciência, e claro, agradeço pelos sensatos conselhos e amizade.

Ao Prof. Dr. Aldo Eloizio Job, pelo apoio dado durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores da Faculdade de Ciências e Tecnologia - FCT/UNESP, pela amizade e pela contribuição indireta ou direta a este trabalho.

À Juvanir Ruys de Mello, pelas palavras de incentivo e carinho.

À Angela Silvana Martinez Campos, pelo carinho e apoio.

Aos colegas da graduação pela convivência.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP e ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica - INEO, pelo apoio financeiro.

*"A arte é a contemplação: é o prazer do espírito que penetra a natureza e descobre que ela também tem uma alma. É a missão mais sublime do homem, pois é o exercício do pensamento que busca compreender o universo, e fazer com que os outros o compreendam."*  
(Auguste Rodin)<sup>1</sup>

*"Então meu caro...Física também é Arte."*  
(Tiago Carneiro Gomes)<sup>2</sup>

*"A tarefa essencial do professor é despertar a alegria de trabalhar e de conhecer."*  
(Albert Einstein)<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup> Escultor Francês (1840 - 1917) considerado um dos mais importantes artistas de sua época, cujo mérito foi revalorizar a escultura numa época, em que a pintura se consolidava como a principal manifestação artística. Sua arte mescla estilos do Romantismo, Realismo, Simbolismo e do Impressionismo.

<sup>2</sup> Graduando do curso de licenciatura em Física, da FCT/UNESP – Campus de Presidente Prudente-SP.

<sup>3</sup> Físico alemão (1879-1955) ganhador do Prêmio Nobel de 1921, por suas contribuições à Física teórica e pela descoberta da lei do efeito fotoelétrico.

## Sumário

Resumo	7
1-Introdução	8
2-Objetivos	10
3-Aspectos teóricos	11
3.1-Desenvolvimento da impressão jato de tinta	11
3.2-A técnica impressão jato de tinta para deposição de polímeros	15
3.3-Reologia	17
3.3.1-Viscosidade	17
3.3.2-Tensão superficial	18
3.4-Medidas elétricas	19
3.4.1-Resistividade elétrica e Resistência elétrica	19
3.4.2-Resistividade de superfície	20
3.5-Medidas elétricas AC	21
4-Materiais e método	23
4.1-Materiais	23
4.2-Métodos	23
4.2.1-Modificação e preparação do cartucho	23
4.2.3-Obtenção das “tintas” de PANI	24
A) Destilação da anilina	24
B) Polimerização da anilina	25
C) Desdopagem	25
D) Tinta de PANI solúvel em água	25
5-Resultados e discussões	28
5.1-Impressão da “tinta” de PANI	28
5.2-Análises de Morfologias	32
5.2.1-Morfologia dos substratos	32
5.2.2-Morfologia dos filmes de PANI	32
5.3-Characterização elétrica dos filmes	33
5.3.1-Medidas elétricas DC	34
A) Filmes de desdopados de PANI	34
B) Filmes de PANI dopados	35
5.3.2-Medidas elétricas AC	36
A) Filmes de PANI desdopados	36
B) Filmes de PANI dopados	40
C) Influência dos substratos na resistividade de superfície	42
D) Influência dos substratos na capacitância	44
5.4-Comparação da resistividade DC e AC na PANI	45
5.5-Medidas elétricas dos filmes de PANI como sensores de NH <sub>3</sub>	46
6-Conclusão	48
7-Referências	50

## Resumo

Neste trabalho, apresenta-se o desenvolvimento de um sensor de gás amônia sobre substrato de papel, impresso por jato de tinta térmico. Para a realização do trabalho formulou-se uma “tinta”<sup>4</sup> de polianilina (PANI), adequada para uso na impressora térmica. Neste tipo de impressão, é necessário que a tinta de PANI seja preparada de forma que a maior parte do seu volume seja de água. A PANI, em seu estado desdopado, foi dissolvida em n-metil-2-pirrolidona (NMP), e com a adição de água em determinadas condições de preparo e proporção, foi possível formar uma tinta de PANI/NMP/H<sub>2</sub>O estável e adequada para o uso na impressora térmica, podendo-se assim depositar filmes de PANI sobre substratos flexíveis, como por exemplo, diversos tipos de papéis. Neste trabalho, tintas de PANI foram depositadas sobre papel comum (sulfite) e papel fotográfico (*glossy*). A caracterização morfológica, por microscopia ótica, indicou que a qualidade dos filmes foi satisfatória em termos de uniformidade e homogeneidade. A resistividade de superfície dos filmes de PANI, sobre substratos de papel sulfite e fotográfico, é da ordem de  $1 \times 10^9 \Omega/\square$ , quando desdopado, e  $1 \times 10^4 \Omega/\square$ , quando dopado com vapor de ácido clorídrico (HCl). As caracterizações elétricas AC sugerem que os filmes de PANI desdopados, sobre ambos os substratos, se comportam similarmente a um circuito equivalente RC, formado por um resistor e um capacitor em paralelo. Entretanto, após a dopagem tal representação deixa de ser válida. Medidas elétricas indicam que, provavelmente, o papel comum na condutividade dos filmes, e por isso, apresenta melhores propriedades elétricas em relação ao papel fotográfico. No entanto, observou-se maior reprodutibilidade dos resultados elétricos para os filmes de PANI sobre o papel fotográfico. Por fim, foram obtidas medidas satisfatórias da resistividade de superfície, dos filmes depositados sobre ambos os substratos em função da concentração, em volume, de gás amônia (NH<sub>3</sub>). Os resultados apresentados neste trabalho mostram a viabilidade no uso de tintas de PANI, depositadas sobre substratos flexíveis, como o papel, na produção de dispositivos orgânicos totalmente impressos, como sensores de amônia, usando impressora jato de tinta comercial com sistema térmico.

---

<sup>4</sup> O termo correto seria “solução”, no entanto, para o contexto deste trabalho o termo “tinta” é mais adequado, pelo fato de que a tinta comercial de impressora é substituída pela solução de polianilina.

# 1-Introdução

No início do século XX ainda não se conhecia a estrutura química dos polímeros. Apenas a partir dos trabalhos pioneiros de Staudinger, apresentados em torno de 1920, que surgiu a teoria de que polímeros são macromoléculas e não agregados coloidais como se pensava anteriormente. Por volta de 1928 comprovou-se que polímeros são macromoléculas, de alta massa molecular, formadas por unidades repetitivas, chamadas monômeros, e que são caracterizados pela extensão de sua cadeia, estrutura química, e interações intermoleculares e intramoleculares. Por essa teoria Staudinger recebeu o prêmio Nobel de química em 1953 [1,2].

Por volta dos anos 70, descobriu-se que polímeros com ligações  $\pi$  conjugadas poderiam ser dopados, de forma controlada com agentes oxidantes, permitindo variar sua condutividade elétrica. Em 1977, os pesquisadores Shirakawa, MacDiarmid e Heeger, na Universidade da Pensilvânia, EUA, sintetizaram o trans-poliacetileno dopado com iodo [3,4,5]. Estas descobertas mostraram que os polímeros sintéticos poderiam conduzir corrente elétrica quando dopados de forma adequada, dando origem a uma nova classe de materiais orgânicos: os polímeros condutores.

A descoberta dos polímeros condutores motivou intensas pesquisas no mundo inteiro visando suas aplicações, especialmente na produção em massa de circuitos simples e baratos, pelo processamento de soluções orgânicas. Nos anos que se seguiram, vários polímeros sintéticos foram estudados. Dentre eles, destacam-se a polianilina (PANI), o polipirrol, o politiofeno e o poli(p-fenileno) [3].

Algumas características da PANI a tornam atraente para a fabricação de dispositivos eletrônicos como: boa condutividade; alta estabilidade à temperatura ambiente, reações de polimerização de alto rendimento; fácil síntese e polimerização; eletrocromismo ao se variar o pH ou o potencial elétrico; baixo custo do monômero e a possibilidade de controlar sua condutividade pelo processo de dopagem [6-8]. De fato a PANI tem atraído considerável atenção da comunidade científica por ser um dos polímeros condutores mais promissores em aplicações tecnológicas, na chamada *eletrônica do plástico* [9,10]. Como exemplo de aplicações da PANI cita-se: diodos emissores de luz; filmes para dissipação de carga elétrica; blindagem da radiação eletromagnética; janelas inteligentes; sensores químicos, térmicos e biológicos, músculos artificiais; dispositivos eletrocromáticos; baterias recarregáveis; membranas seletivas para gases e células fotovoltaicas.

Vários estudos mostram a viabilidade de se usar a PANI como elemento ativo em sensores orgânicos [11-15] e em particular para os de amônia [16,17]. Em seu estado dopado, denominado sal esmeraldina, a PANI é um material ideal para a detecção de amônia (NH<sub>3</sub>). Devido à similaridade das funções dos átomos de nitrogênio, em ambos os materiais, ocorrem

ligações com prótons na cadeia do polímero, ocasionado reações químicas quando exposta ao gás amônia, que provoca a diminuição da condutividade da polianilina [16,17].

A amônia é um composto altamente tóxico. A percepção humana pode detectá-lo no ar a partir de 53ppm. Mas, uma quantidade de 25ppm a 35ppm no ar já pode ocasionar problemas pulmonares. Outro problema relacionado com quantidades excessivas de amônia no ar ocorre em centros aviários, onde esse composto é produzido pelos dejetos provenientes dos animais. Estudos mostram que a contaminação com amônia pode prejudicar a produção de ovos e carne aviária [18,19]. Nesse contexto se vê necessário a fabricação de sensores de amônia, de baixo custo, para um monitoramento eficaz, no intuito de melhorar o bem-estar animal e a proteção da saúde humana, principalmente, das pessoas que trabalham em ambientes propícios a contaminação.

Seguindo a tendência da eletrônica orgânica, o custo e a facilidade de fabricação, estão associados, principalmente, com a metodologia usada na confecção dos mesmos. Para a fabricação dos dispositivos e sensores a partir de materiais orgânicos, diversas técnicas estão disponíveis, por exemplo: litografia, *spin coating*<sup>5</sup>, auto-montagem, *dip-coating*, *casting*, *line patterning* e impressão jato de tinta. As técnicas *spin coating* e *casting* são as mais usadas por serem relativamente simples [20]. Entretanto, nestas técnicas existem limitações como a impossibilidade de depositar vários materiais e de selecionar a região de deposição do polímero no substrato.

Uma técnica que tem se mostrado interessante e apresenta diversas vantagens é a impressão jato de tinta (*inkjet printing*), que tem sido bastante explorada pelos pesquisadores [21] na fabricação de circuitos eletrônicos devido às seguintes características:

- baixas temperaturas de processamento;
- baixo custo dos equipamentos e de produção;
- deposição direta no local de interesse;
- compatibilidade com vários substratos, principalmente com os flexíveis;
- rapidez suficiente para produção em massa;
- deposição sem contato direto, evitando danos mecânicos e contaminação;
- formação de padrões durante a deposição, significando simplificação do processo, redução do consumo de energia e de material;
- flexibilidade e adaptabilidade do método, uma vez que os padrões de impressão são programados com um *software*;
- possibilidade de utilização de uma solução polimérica em cada reservatório dos

---

<sup>5</sup> Optamos por manter alguns nomes de técnicas em inglês.

cartuchos, promovendo a deposição em pequenas quantidades de diversos materiais diferentes, próximos um do outro, em uma única camada ou múltiplas camadas no mesmo substrato;

- alta seletividade, depositando cada material em suas respectivas posições.

Portanto, devido às importantes características dos polímeros condutores e a fascinante possibilidade de se produzir dispositivos em massa e de baixo custo totalmente impressos, este trabalho investiga a fabricação e caracterização de filmes de PANI, impressos por jato de tinta térmico, visando o desenvolvimento de sensores de vapor de amônia.

## 2-Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver e caracterizar sensores de vapor de amônia, fabricados por impressora jato de tinta comercial, tendo a PANI como elemento ativo.

São objetivos específicos:

- Sintetizar tintas de PANI para manufaturar filmes finos, usando uma impressora jato de tinta térmica comercial;
- Caracterizar morfológica e eletricamente filmes de PANI em função do número de impressões<sup>6</sup> e dos substratos;
- Empregar e avaliar a resposta de filmes de PANI como sensores de vapor de amônia.

---

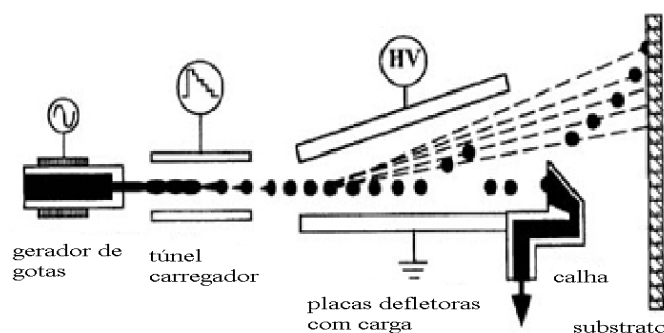
<sup>6</sup> Neste trabalho estudou-se através das caracterizações elétricas, o efeito de impressões sucessivas na mesma posição do substrato de papel. Nós usamos o termo “impressões”, para especificar esta diferença de procedimento ao invés de camadas como parece adequado. Isto porque além do substrato de papel ser constituído por uma superfície irregular, inerente a natureza do material, também existe o processo físico de dispersão da tinta sobre o substrato.

## 3-Aspectos teóricos

### 3.1-Desenvolvimento da técnica de impressão jato de tinta

No ano de 1856 o cientista belga Joseph Plateau (1801-1883) escreve “*On the recent theories of the constitution of jet liquid issuing from circular orifice*”, relatando a descoberta experimental, de que a queda de um fluxo vertical de água, por um cilindro, se desmembra em gotas, se o diâmetro do fluxo de fluido for cerca de 3,13 a 3,18 vezes menor que o diâmetro do cilindro pelo qual é expelido [22]. Mais de vinte anos depois, em 1878, o cientista inglês Lord Rayleigh (1842-1919), descreve teoricamente em seu artigo, “*On the instability of jets*” [23] o mecanismo pelo qual o fluxo de um líquido se separa em gotas [24]. Hoje esse fenômeno é conhecido como *instabilidade Plateau-Rayleigh*, o qual diz que, para certos volumes os fluidos preferem a configuração com menor área, resultando numa menor energia potencial da tensão superficial. Desde então, diversas tecnologias jato de tinta têm sido desenvolvidas usando esse princípio, sendo o *mingograph* um dos primeiros mecanismos de diagramas gráficos a jato de tinta. Tal equipamento foi introduzido comercialmente, para o uso na medicina, como registrador “cardiográfico” [20]. Seu sistema foi aprimorado por Rune Elmqvist, em 1949, e consistia num fino bico capilar que ao receber uma tensão elétrica produzia um jato de tinta.

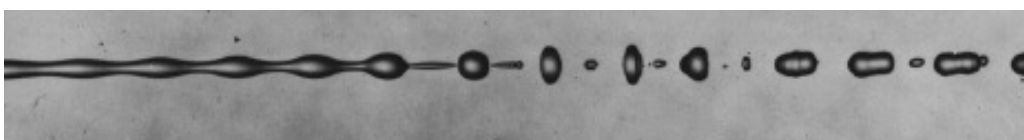
Em meados de 1960 o Dr. Richard Sweet, da Universidade de Stanford, demonstrou que ao se aplicar um padrão de onda de pressão à um orifício, com um fluxo contínuo de fluido, este poderia ser quebrado em gotas de tamanhos e volumes uniformes [25,20]. Durante essa década os pesquisadores desenvolveram um sistema de impressão, no qual um jato contínuo de tinta era lançado por um bico e se partia em gotas devido a uma perturbação periódica. Essas gotas, quando passavam pelos bicos, adquiriam carga elétrica por atrito e ao entrarem numa região de campo elétrico podiam ser direcionadas ao substrato por defletores metálicos carregados, de acordo com a imagem a ser impressa. As gotas que por ventura não portavam carga elétrica caíam numa calha e eram mandadas para um reservatório de tinta. Tal sistema foi chamado de *continuous inkjet (CIJ)*, e está ilustrado na Figura 1.



**Figura 1:** Representação do sistema *inkjet contínuo*. Imagem adaptada do site [http://www.imaging.org/resources/web\\_tutorials/inkjet.cfm](http://www.imaging.org/resources/web_tutorials/inkjet.cfm) (acesso em 05/03/2009).

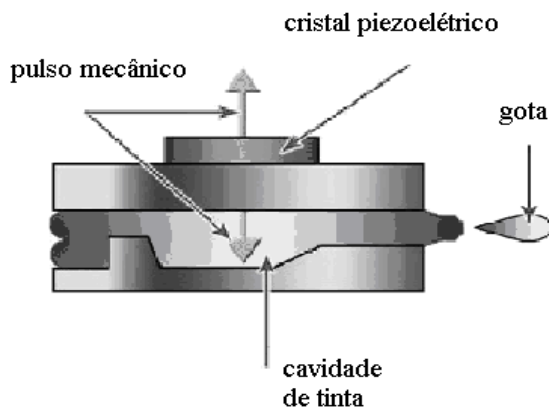
Esse modo de impressão possui grande velocidade, mas essas impressoras não são compactas e não permitem a impressão em escala pequena. No entanto, é bastante aplicado no meio industrial, para impressão em tecidos e fabricação de etiquetas.

Por volta de 1970 a IBM licenciou essa tecnologia e lançou um gigantesco programa de desenvolvimento para adaptar o sistema *CIJ* como periférico de computadores a fim de produzir impressões de imagens e textos [20]. Na mesma época, o grupo do professor Hertz, do Instituto Lund de Tecnologia na Suécia, desenvolveu métodos para aprimorar a modulação do fluxo de tinta, na técnica *CIJ*. Um dos métodos era o controle do número de gotas por *pixel*. De acordo com a densidade de gotas por pixel, poder-se-ia variar o tom cinza, e assim dar melhor percepção do volume e profundidade das imagens impressas. Na Figura 2 é mostrada uma foto da quebra de um fluxo contínuo, formando gotas. Em 1977 Burlingtom desenvolveu a impressora colorida, se baseando nos trabalhos pioneiros do professor Hertz.



**Figura 2:** Representação de um fluxo contínuo sendo desmembrado em gotas na técnica *CIJ*. Foto extraída do site [http://centra.ist.utl.pt/EscolasdeVerao/eag4/aulas/ca2\\_2.pdf](http://centra.ist.utl.pt/EscolasdeVerao/eag4/aulas/ca2_2.pdf). (acessado em 05/03/09).

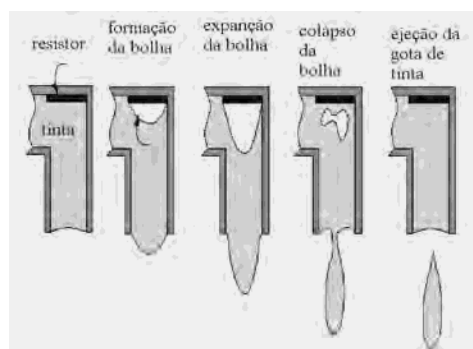
Paralelamente ao jato de tinta contínuo, outras pesquisas estavam sendo feitas sobre o conhecido sistema *drop on demand inkjet* (DoD), ou gota sob demanda, criado em 1940, por Clarence Hansell. Nesse método um pulso elétrico é enviado a um material piezoelétrico, que transforma essa energia elétrica em energia mecânica, provocando a expulsão da tinta, na forma de jato, através de um bico. Isto permite um total controle da emissão de gotas, eliminando a complexibilidade do método *CIJ* no direcionamento das gotas [26]. Atualmente a Epson comercializa esse sistema de impressão jato de tinta, produzindo as chamadas *inkjet DoD piezoelétricas*. A Figura 3 ilustra o sistema criado por Hansell.



**Figura 3:** Esquema do funcionamento de uma impressora piezoelétrica. Imagem adaptada do site <http://www.askoki.co.uk/encyclo/printertech/piezo.asp> (acessado em 26/10/10).

No início dos anos 80, a Cãnõn e a Hewlett Packard (HP) aprimoraram um método jato de tinta DoD, inventado por Mark Naiman, em 1962. Esse método é baseado no aquecimento produzido por dois eletrodos, imersos na tinta e contidos num compartimento com um orifício<sup>7</sup>. Ao se aplicar uma tensão elétrica, produz-se um aquecimento de quase 300°C, originando uma vaporização instantânea da tinta. O súbito aumento de volume, dentro do compartimento, provoca a expulsão da tinta pelo orifício na forma de jato. Naiman nomeou esse método de *sudden steam printing* (impressão por vapor súbito) [26], que se trata de um sistema DoD, ou gota sob demanda, pois emite gotas de tinta somente quando se determina.

Ambas as empresas, Cãnõn e HP, desenvolveram as impressoras jato de tinta térmicas (*inkjet DoD thermal*), através dos princípios de Naiman. O projeto da cabeça de impressão, com um material semiconductor, tornou possível a produção de impressoras de baixo custo e com um grande número de furos. Com essa última característica, houve uma melhora da qualidade de impressão [26]. Na Figura 4, apresenta-se a seqüência de funcionamento do sistema de impressão jato de tinta térmico.



**Figura 4:** Representação do sistema de ejeção de gotas por uma impressora térmica. Imagem adaptada do site <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Inkjet+printing> (acessado em 26/10/10)

Bicos (ou furos) acoplados num compartimento com tinta, no qual havia um cristal piezoelétrico ou um material semiconductor, responsáveis por formar o jato de tinta, foram os sistemas de impressão que receberam mais atenção em meados dos anos 80. Apesar de ser inovador ainda haviam problemas de impressão, como o entupimento. Esse tipo de contratempo ocasionava um considerável prejuízo financeiro ao consumidor, pois, os bicos e o carro de impressão eram uma única peça e muitas vezes era preciso trocá-la por inteiro. Pensando nisso, a HP em 1984, lança uma idéia eficaz e original, desenvolvendo uma linha de impressoras térmicas DoD, com cartuchos de impressão destacáveis, reduzindo os custos de produção. Durante a década de 80, o avanço da tecnologia jato de tinta tinha alcançado um enorme potencial. No entanto, permaneciam problemas como: fraca confiabilidade, baixa resolução, entupimento, baixa velocidade, limitado número de furos, fraca aderência entre o substrato e a

<sup>7</sup> Os primeiros sistemas de impressão usavam bicos para ejetar a tinta. Os cartuchos modernos usam furos.

tinta e ainda alto custo dos equipamentos [23,20].

Esses problemas começaram a ser solucionados em meados da década de 90. A confiabilidade das impressoras melhorou, principalmente, devido aos cartuchos destacáveis que incluíam um grande número de furos. Houveram avanços na formulação das tintas, nos *softwares* e microprocessadores, que foram fundamentais para o aprimoramento da tecnologia jato de tinta. O estudo da física das gotas, através de parâmetros como: volume; viscosidade; tensão superficial; pH; aderência entre o substrato e a tinta; composição; entre outras propriedades físicas, também foram aspectos muito importantes para o aprimoramento desta tecnologia [23,25].

A resolução de uma impressora é dada por ponto por polegada, *DPI (dot per inch)*, e especifica a qualidade de impressão. Assim, a resolução depende fortemente do volume das gotas de tinta e também da qualidade química. A resolução de 100x100 dpi, disponibilizada pelas impressoras de 1980, passou para mais de 9600x2400 dpi em 2006. No entanto, ainda existem limitações dadas pelo diâmetro dos furos de impressão, os quais estão na ordem de 30 micrometros, e pela frequência de disparos das gotas [27]. No quadro 1 mostra-se alguns dados, sobre a resolução relacionada com o volume das gotas, evidenciando que quanto maior a resolução, menor é o volume e o diâmetro das gotas.

**Quadro 1:** Relação entre resolução e volume das gotas [27].

<b>Resolução (DPI)</b>	<b>Volume da gota (pl)</b>	<b>Diâmetro da gota (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
600	17,9	32,5
720	12,4	28,8
1000	6,5	23,1
1200	4,5	20,5
1440	3,1	18,1

No quadro 2 mostra-se a composição das tintas comerciais de impressoras à base de água e que usam substâncias baratas e atóxicas.

**Quadro 2:** Composição das tintas comerciais [28].

<b>Soluções</b>	<b>Impressora Piezoelétrica (% em peso de solução)</b>	<b>Impressora Térmica (% em peso de solução)</b>
Pigmento	35	13,3
Água	47,8	69,3
Etileno glicol	15	15
NMP	2	2
Outros	0,2	0,4

As porcentagens de cada substância na composição da tinta é bastante crítica para obtenção das características reológicas necessárias. Inclusive, observa-se no quadro 2 que tintas preparadas com os mesmos compostos, devem ter quantidades diferentes, para ser usadas em impressoras térmicas ou piezoelétricas.

Nos dias atuais as impressoras jato de tinta são indispensáveis em empresas e residências. Apesar de sua velocidade ser limitada pelo sistema físico para ejeção de gotas, a evolução tecnológica dessas impressoras equipara-se com as impressoras a laser, e aliado com seu baixo custo, eficiência, simplicidade, e rapidez, estas têm se mostrado muito atraentes para o mercado consumidor.

### **3.2-A técnica impressão jato de tinta para deposição de polímeros**

Em 1997 foi publicado na literatura científica, por T. R. Hebner e colaboradores, da Universidade de Princeton, o primeiro artigo sobre deposição de um polímero via impressão jato de tinta: o polivinilcarbazol (PVK) dopado, de alta massa molecular. Este material foi usado como camada de transporte de lacunas, e depositado por uma impressora jato de tinta Cânon PJ-1080, num substrato de poliéster flexível (PET). O filme foi analisado por micrografia óptica, apresentando variação de diâmetro das gotas entre 150 e 200  $\mu\text{m}$  e variação de espessura do filme entre 40 e 70  $\mu\text{m}$  [29,30].

No ano de 1998 foram publicados mais dois artigos sobre deposição de polímeros pela mesma técnica. Jayesh e Y. Yang do Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade da Califórnia, em Los Angeles, produziram um logotipo emissor de luz polimérico, no qual depositaram uma camada ativa de MEH-PPV (poli(2-metoxi-5,2-etilhexiloxi)p-fenileno-dioxitiofeno)) via *spin-coating*, sobre uma camada de PEDOT (poli(etileno-dioxitiofeno)) com espessura de 100 nm, depositado por impressora jato de tinta [31]. Os mesmos autores, em um outro artigo, descrevem a deposição de uma solução, com 2% em massa do polímero MPS-PPV (poli(5-metoxi-2-propanoxi-sulfonida)-1,4-fenileno-1,4-divinileno), dissolvido em água deionizada, usando uma impressora jato de tinta piezoelétrica *Stilus II* da Epson [32]. Em 1999, a Epson apresentou o primeiro protótipo de *display* colorido de matriz ativa orgânica com transistores de filme fino, compostos por silício policristalino, depositados por impressão jato de tinta [20].

Em 2000, o pesquisador H. Sirringhaus e seus colaboradores fabricaram um transistor de efeito de campo orgânico (OFET) usando somente material orgânico. Eles depositaram por litografia, sobre um substrato hidrofílico, uma linha de poliamida, um composto hidrofóbico, e parcialmente sobre ela depositaram, por jato de tinta, o polímero intrinsecamente condutor PEDOT, dopado com poli(3,4-etileno dioxitiofeno)/poli(estireno-sulfonato) (PEDOT/PSS)

dissolvido em água [33]. O material, depositado por impressão jato de tinta, por ter a água como solvente é repellido, produzindo um canal micrométrico.

No ano de 2001, um grupo de pesquisadores, da Universidade de Princeton, desenvolveu um equipamento de deposição semelhante ao de uma impressora jato de tinta, para fabricação de *displays* coloridos poliméricos. O cabeçote de impressão era de vidro, para evitar sua danificação pela ação do solvente, e o volume de solução era controlado pela tensão elétrica aplicada [34]. No mesmo ano, Sirringhaus e colaboradores publicaram um artigo relatando a fabricação bem sucedida de um OFET via jato de tinta [35]. Em 2002 a Epson, em parceria com a Littrex e a CDT, desenvolveu o primeiro protótipo de display de matriz ativa polimérico, onde todas as camadas foram depositadas por impressora jato de tinta. As regiões de deposição foram delimitadas por barreiras de poliamida, formando canaletas para depositar os polímeros em áreas desejadas [20].

No ano de 2003 foram publicados dois artigos que relatam a fabricação de um filtro RC e um capacitor, ambos totalmente polimérico. Neste dispositivo usou-se unicamente a técnica de impressão por jato de tinta, para depositar todos os materiais. Inclusive, num artigo sobre a fabricação do filtro RC polimérico, divulga-se pela primeira vez a impressão do polímero condutor polianilina, como material do eletrodo no capacitor [21,36]. Outro artigo publicado em 2007 demonstra a utilização de uma solução formada por nanopartículas de PANI sulfonada (PANI-PSS), dispersas em água, na produção de sensores químicos, por jato de tinta, incluindo o sensor de amônia [37]. No decorrer de 2007 e 2008 surgiram outros trabalhos sobre soluções de nanopartículas de polianilina, dissolvidas em ácidos funcionalizados, e também soluções de PEDOT solúvel em água. Essas soluções serviriam como tintas poliméricas na produção de componentes eletrônicos pela impressão jato de tinta.

Quase todos os trabalhos da literatura científica e patentes existentes sobre deposição de polímeros condutores pela técnica jato de tinta utilizam impressoras com o sistema DoD piezoelétrico. As impressoras piezoelétricas são preferidas porque opera a temperatura ambiente, o que pode evitar a degradação da cadeia polimérica e também porque não há contato entre a tinta e o circuito elétrico. Ressalta-se que para formar a gota, na impressora térmica, o líquido é aquecido até temperaturas próximas de 300°C [25,38]. Apesar deste aquecimento ser localizado e sua duração e ser da ordem de microsegundos.

Neste trabalho optou-se por uma impressora *deskjet HP DoD* térmica, por utilizar cartuchos avulsos, com cabeça de impressão acoplada. Ao se depositar soluções de polianilina por jato de tinta, é bastante provável que ocorra entupimentos nos furos da cabeça de impressão. No entanto, o desentupimento desses furos é relativamente simples, comparado com o mesmo procedimento numa impressora piezoelétrica. Além disso, a impressora térmica será conservada,

pois os cartuchos que forem realmente inutilizados poderão ser descartados.

A proposta de manufaturar filmes de PANI pela técnica jato de tinta para aplicação em sensores de vapor de amônia, apresenta algumas dificuldades inerentes a este método, como por exemplo: adequar a viscosidade e a tensão superficial das tintas de PANI. Um grande problema inerente a PANI é a sua insolubilidade em muitos solventes orgânicos comuns [39], principalmente em água, dificultando a formulação de tintas para impressão. A PANI é solúvel em solventes orgânicos quando se utilizam ácidos funcionalizados na dopagem [40,41]. No entanto, esta solução resultante é ácida e pode ser agressiva aos circuitos e partes plásticas dos cartuchos. Felizmente, a PANI no estado desdopado é solúvel no solvente orgânico n-metil-2-pirrolidona (NMP), o qual faz parte da composição das tintas de impressora [28], e por isso é viável na preparação de tintas de PANI em seu estado desdopado.

### **3.3-Reologia**

A reologia descreve as propriedades mecânicas dos vários materiais sob varias condições de deformação, reversíveis quando exibem a capacidade de escoar. Os materiais podem estar tanto no estado líquido, como no estado gasoso ou sólido. Materiais poliméricos sólidos, fundidos ou em solução, podem ser considerados como um tipo de material especial, já que apresentam ao mesmo tempo características tanto de matérias sólidos, como de materiais líquidos. Esta propriedade inerente aos materiais de alta massa molecular é chamada de viscoelasticidade [42,43]. Existem muitas propriedades reológicas dos materiais, mas pelo foco deste trabalho ser um fluido abordaremos apenas a viscosidade e a tensão superficial.

#### **3.3.1-Viscosidade**

Ao estudar o escoamento dos fluídos, Newton constatou que a viscosidade seria uma espécie de atrito interno, entre as camadas moleculares do fluído, ou seja, de uma força resistiva ao escoamento, que no sistema internacional de medidas é expressa em centiPoise ou “miliPascal x segundo” [44].

Estudos reológicos mostram que para a maioria dos polímeros, na forma líquida ou fundida, a viscosidade absoluta, pode diminuir em cerca de 10% a cada 1°C de aumento na temperatura, ou seja, a viscosidade varia de forma exponencial com a temperatura. A viscosidade também depende da massa molar do polímero. Se o polímero for de baixa massa molecular, quando fundido ou líquido, pode encontrar uma dependência linear com a massa molar, mas outros efeitos como os da pressão e grau de ramificação, também devem ser considerados [43].

Nas soluções de materiais poliméricos trabalha-se com a viscosidade relativa, a qual depende da viscosidade absoluta, relacionada somente com o polímero, e também de outros

efeitos relacionadas às soluções. Os principais efeitos que influenciam na viscosidade relativa são:

- concentração do soluto;
- natureza do solvente;
- temperatura.

Portanto, em uma solução polimérica deve-se considerar a viscosidade como resultante deste conjunto de efeitos.

### **3.3.2-Tensão superficial**

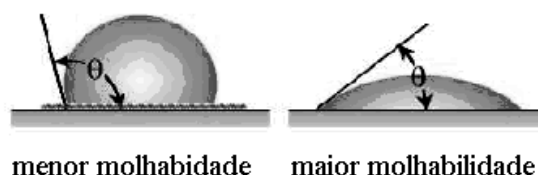
Numa substância na fase líquida, existem moléculas se atraindo umas às outras, por forças de natureza elétrica, denominadas forças de coesão. As moléculas no interior do líquido sofrem a ação dessas forças ao seu redor, e em média a resultante das forças aplicadas nelas é zero. No entanto, as moléculas que estão numa interface (líquido-líquido, líquido-ar, líquido-sólido), sofrem a ação de uma força resultante para o interior do líquido. As forças em questão provêm da atração exercida pelas moléculas, da parte interna do fluido. Esse processo físico gera na interface uma tensão superficial<sup>8</sup>, que se manifesta como se o líquido fosse recoberto, por uma espécie de membrana [45].

A tensão superficial tende a minimizar a área de contato na interface líquido-meio. Essa área pode variar devido à competição de um balanço de forças de coesão, entre as moléculas do líquido e as forças de adesão entre as moléculas do líquido e do meio (líquido, sólido, gás). O balanço entre essas forças é o principal motivo das gotas terem no ar o formato esférico e também é o que caracteriza uma propriedade dos fluidos chamada molhabilidade, que indica basicamente a aderência do fluido à uma superfície.

Na superfície entre um líquido e um sólido há a formação de um ângulo designado por ângulo de contato. O valor do ângulo de contato dependerá das intensidades das forças de coesão e adesão. A linha pela qual as interfaces se encontram, é denominada linha de contato. As tensões superficiais nessas interfaces serão responsáveis pela tensão superficial resultante na linha de contato. O fluido terá menor molhabilidade se o ângulo de contato tender a 180 graus. Tal comportamento representa uma diminuição da área entre o fluido e o sólido. Uma maior molhabilidade estará relacionada com a diminuição do ângulo de contato, acarretando uma maior área entre o fluido e o sólido [46]. Este comportamento está ilustrado na Figura 5.

---

<sup>8</sup> No sistema internacional de medidas, a tensão superficial é expressa em dinas/centímetro ou miliNewtons/metro.



**Figura 5:** Relação entre ângulo de contato e molhabilidade. Imagem adaptada do site <http://qf.ff.up.pt/fisica/FA-AT02.pdf> (acessado 26/10/09).

A tensão superficial é um fator muito importante ao se tratar do escoamento de um fluido através de canais e orifícios, pois, assim como a viscosidade, a tensão superficial é dependente da temperatura, influenciando no processo de expulsão da tinta em um cabeçote de impressão térmica, por exemplo.

Outra relação importante está contida na interação entre solvente e soluto; a qual diz que quanto maior a afinidade entre eles, maior será o aumento das forças de Vander Walls e conseqüentemente maior a tensão superficial [20]. Já a molhabilidade, tem participação decisiva na aderência entre sólidos e líquidos, como por exemplo, na deposição de soluções poliméricas sobre substratos sólidos.

### 3.4- Medidas elétricas DC

#### 3.4.1-Resistividade elétrica e Resistência elétrica

A resistividade é uma propriedade intrínseca da matéria e depende apenas da temperatura. Ela é dada através da relação :

$$\rho = \frac{E}{J} \quad (1)$$

onde  $E$  representa o campo elétrico, e  $J$  densidade de corrente.

A medida da resistividade elétrica se torna mais adequada do que a medida da resistência, quando se quer uma análise do material devido aos seguintes fatores básicos:

- a resistividade é relacionada com um determinado ponto da amostra,
- é independente da geometria do material,
- permite o cálculo da condutividade; através relação  $\sigma = (1/\rho)$ .

A resistência elétrica expressa a dificuldade de movimento dos portadores de carga, em se deslocar de um ponto a outro ponto de um material quando submetidos a um campo elétrico, ou seja, a uma diferença de potencial. Quando um material apresenta sua resistência constante, em uma dada temperatura, então ele é denominado ôhmico e o gráfico representativo de  $i \times V$  será linear.

Portanto, variando a tensão e medindo a corrente elétrica consegue-se construir um

gráfico de  $i \times V$  no qual calcula-se o valor da resistência da amostra. Nos materiais ôhmicos, a tensão é proporcional a corrente, e a constante de proporcionalidade é dado por:

$$R = \frac{V}{i} \quad (2)$$

A resistência depende das dimensões físicas do material, e de sua resistividade ( $\rho$ ) sendo definida como:

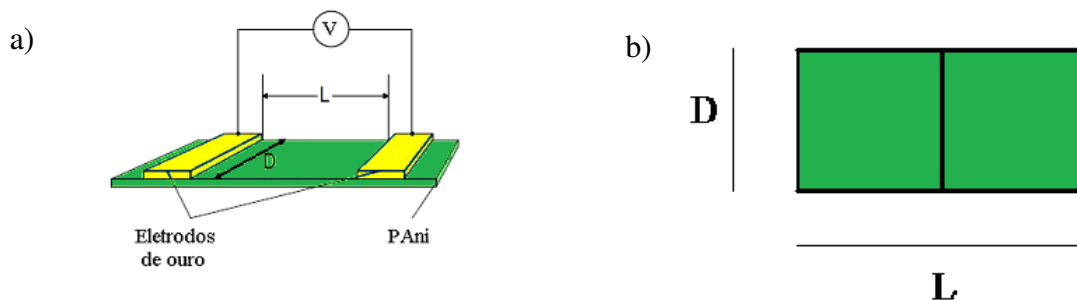
$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3)$$

onde  $l$  é o comprimento da amostra e  $A$  é a área de secção da mesma. A unidade de medida, da resistência elétrica é o ohms ( $\Omega$ ).

### 3.4.2 - Resistividade de superfície

Em filmes muito finos, depositado sobre um substrato isolante, geralmente se utiliza a resistividade de superfície para avaliar o material.

A resistividade de superfície é definida como a razão entre a voltagem  $DC$  por unidade de comprimento e a corrente por unidade de largura. Na Figura 6a apresenta-se um filme de PANI com dois eletrodos de ouro. A Figura 6b destaca suas dimensões superficiais.



**Figura 6a:** Filme de PANI com dois eletrodos de ouro. **Figura 6b:** Número de quadrados na superfície do filme

A relação matemática, que define a resistividade de superfície é dada por:

$$\rho_s = \frac{V D}{L i} \quad (4)$$

onde  $L$  é o comprimento e  $D$  é a largura da amostra.

Esta equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\rho_s = \frac{V D}{i L} \quad (5)$$

onde temos que  $V/i$  é a resistência elétrica do material e  $D/L$  é o inverso do número de quadrado de lado  $D$  na superfície do filme, ilustrado na Figura 6b. Logo, a resistividade de superfície é dada por:

$$\rho_s = \frac{R}{n} \quad (6)$$

onde o número de quadrados ( $\square$ ) pode ser representado por  $n\square$  ou  $n.sq$  e representa o número de quadrados de lado  $D$  que pode ser computado na superfície da amostra. Portanto, a resistividade de superfície tem unidade de  $\Omega/\square$ .

A resistividade de superfície não depende das unidades absolutas, mas da razão entre a largura e o comprimento da amostra. Por exemplo, se as dimensões  $L$  e  $D$  forem dobradas, não haverá alteração na resistividade de superfície.

### 3.5-Medidas elétricas AC

As medidas elétricas AC apresentadas neste trabalho são decorrentes da técnica de espectroscopia de impedância. Esta técnica é amplamente utilizada para a análise das propriedades elétricas de amostras dielétricas e consiste em medir a resposta elétrica da amostra devido à aplicação de um campo elétrico oscilante no tempo.

Quando existe um campo elétrico oscilante no tempo aplicado numa amostra, através de dois eletrodos, a noção de “resistência” será alterada, pois para uma corrente alternada os elementos indutores e capacitores de um circuito também oferecem “resistência” à passagem da corrente. A resistência oferecida por estes elementos é chamada de reatância e o conjunto da reatância com a resistência dos resistores é chamada de impedância. Pode-se entender a impedância como a dificuldade imposta ao fluxo de corrente quando se tem uma tensão alternada.

O espectro de impedância é construído através de um gráfico contendo as componentes de impedância real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ) da impedância complexa ( $Z^*$ ) em função da frequência.

Ressalta-se que a medida de impedância elétrica não é destrutiva e possui boa precisão. Nas medidas de espectroscopia de impedância a frequência pode-se estender de 0,1 mHz a 100 GHz, sendo que no intervalo de frequência entre 0,1 mHz a 100 MHz, na maioria dos casos, é uma medida relativamente simples de ser feita. Ela pode ser automatizada controlando-se a varredura de frequência, a amplitude do sinal, a tensão de polarização, a precisão da medida, etc [47].

A voltagem e a corrente elétrica alternadas podem ser escritas como grandezas complexas, da seguinte forma:

$$V^*(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (8)$$

e

$$I^*(t) = I_0 e^{j(\omega t - \phi)} \quad (9)$$

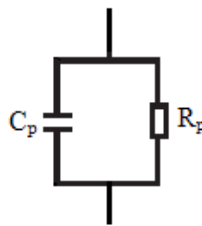
onde  $V_0$  é a amplitude da tensão,  $I_0$  é a amplitude da corrente elétrica,  $\omega$  é a frequência angular ( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  é a frequência),  $j$  é o número imaginário e  $\phi$  é o ângulo de fase entre a corrente e a tensão elétrica. Assim, a relação entre a voltagem e a corrente é definida com sendo a impedância complexa,  $Z^*$ . Portanto,

$$Z^*(t) = Z' + jZ'' = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} \quad (10)$$

onde  $Z'$  é a parte real e  $Z''$  é a parte imaginária da impedância elétrica. O ângulo de fase é dado por:

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''(t)}{Z'(t)}\right) \quad (11)$$

A partir da medida de impedância pode se calcular a capacitância e a perda dielétrica da amostra, representado-a pela combinação de um resistor em paralelo com um capacitor, como ilustra a Figura 7.



**Figura 7:** Circuito equivalente composto por um capacitor e um resistor em paralelo.

A impedância complexa ( $Z^*$ ) do circuito da Figura 7 pode ser determinada pela equação

$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} j \quad (12)$$

onde

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (14)$$

é a impedância real, e

$$Z'' = -\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (15)$$

é a impedância imaginária. Pela equação 15, tem-se em baixas frequências o predomínio do circuito pelo resistor, enquanto que para as altas frequências o capacitor passa a dominar.

Derivando a equação 15, em relação a  $\omega$ , obtém-se:

$$\frac{dZ''}{d\omega} = \omega^2 R^4 C^3 - R^2 C \quad (16)$$

e como no ponto máximo da curva de  $Z''$  tem-se que sua derivada é zero, implica que

$$\omega = \frac{1}{RC} \quad (17)$$

Aplicando a equação 17 na equação 15 encontra-se que na frequência onde a  $Z''$  é máxima que:  $Z'' = \frac{R}{2}$ , e ainda que:  $Z' = 2Z''$ . Desta forma, utilizando-se da  $Z''$  máxima e de  $\omega$ , obtidos do espectro de impedância da amostra, pode-se calcular o valor da resistência (R) e da capacitância (C) desta.

## 4-Materiais e métodos

### 4.1-Materiais

- **Impressora:** impressora jato de tinta *deskjet* térmica HP, modelo D2460, com resolução máxima de 4800x1200 dpi, comprada em comércio local.
- **Cartuchos:** cartuchos usados e cartuchos novos, modelos 21 (preto) e 22 (colorido) da marca HP, fornecidos por profissionais do ramo de recarga de cartuchos.
- **Substratos:** papéis comuns, transparências e papéis fotográficos.
- **Polianilina:** a polianilina usada neste trabalho foi sintetizada e polimerizada a partir de seu monômero anilina, fornecido pela Synth.
- **Eletromêtro:** equipamento de alta precisão, da marca *Keithley*, utilizado nas caracterizações DC para medir grandezas físicas como resistência, corrente elétrica e voltagem.
- **Analisador de impedância:** equipamento de alta precisão, da marca *Solartron*, usado para fazer caracterizações AC, através da análise de impedância complexa, capacitância, entre outras.

### 4.2-Métodos

#### 4.2.1-Modificação e preparação do cartucho

Devido ao fato de cartuchos virgens<sup>9</sup> serem difíceis de encontrar no mercado, utilizou-se cartuchos novos e usados. Para esse fim, todos os cartuchos foram abertos, sua esponja interna e o filtro foram removidos e uma limpeza foi realizada para total remoção dos resíduos de tinta comercial. Para isto, utilizou-se álcool 2-propanol e água deionizada.

Cartuchos abertos ficam expostos à contaminação do ar, podendo acarretar possíveis entupimentos e oxidação nas partes metálicas. Por esse motivo, os cartuchos foram armazenados

---

<sup>9</sup> Cartuchos novos sem tinta.

num recipiente fechado, com água deionizada e NMP e/ou 2-propanol. O NMP faz parte da composição das “tintas” comerciais, em cerca de 2% em peso. Uma de suas funções é evitar a solidificação da tinta nos buracos de impressão.

Os cartuchos a serem usados para a impressão de polianilina foram todos lavados com água deionizada, álcool 2-propanol e NMP. A secagem foi feita utilizando-se um secador de cabelo comum e uma bomba de vácuo.

O álcool 2-propanol é um composto com menos de 1% de água em sua composição, o que leva a oxidação de metais quase nula. Ele também é miscível em NMP e ajuda a evitar a oxidação dos circuitos metálicos. Devido a essas características, utilizou-se uma mistura de 2-propanol e NMP para a limpeza e armazenamento dos cartuchos. Para maior eficiência no processo de limpeza, os cartuchos foram imersos em água pura dentro do ultrassom (Unique) por 30 min.

### 4.2.3-Obtenção das tintas de PANI

A tinta de PANI é produzida a partir da síntese química deste polímero [48]. No processo de síntese obtêm-se um pó verde escuro no estado dopado, devendo o mesmo ser então desdopado para posteriormente poder ser dissolvido no NMP. Para a obtenção do pó de PANI, é necessário destilar a anilina e realizar o processo de polimerização descrito a seguir

#### A) Destilação da anilina

Inicialmente purificou-se a anilina através do processo de destilação, a fim de eliminar as substâncias oxidadas. O sistema foi montado conforme ilustra a Figura 8, onde um balão volumétrico de 125 mL, contendo 75 mL de anilina impura, é mantido imerso em um bequer com 300 mL de glicerina. O béquer é mantido sob um aquecedor de forma que a anilina não seja aquecida diretamente.

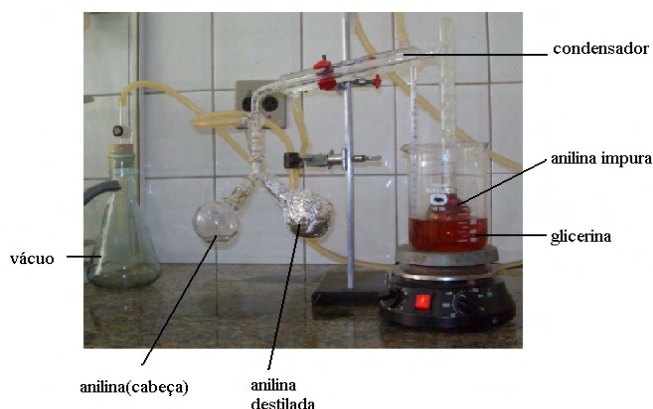


Figura 8: Foto da montagem do sistema de destilação da anilina.

Inicialmente, resfriou-se o condensador por 15 minutos, com água a baixa temperatura. Em seguida, a anilina foi homogeneizada com o auxílio de um agitador magnético durante 15 minutos. Com o sistema ligado, a evaporação da anilina se inicia quando a glicerina atinge a temperatura de 150°C. A cabeça e a cauda foram desprezadas, como devem ser no processo de destilação.

## **B) Polimerização da anilina**

A polimerização consiste na união dos monômeros de anilina, através de agentes oxidantes, formando as macromoléculas, que se unem dando origem a cadeia polimérica. Para tal, diluiu-se 23,04g de persulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), agente oxidante, em 400 mL de HCl 1mol/L, agitando-se constantemente. Num segundo béquer dissolveu-se 40 mL de anilina destilada em 600mL de HCl 1mol/L, também sob agitação. Ambas as soluções foram preparadas à temperatura ambiente.

A solução com o agente oxidante foi adicionada lentamente à solução com anilina, sob constante agitação. A solução resultante apresentou coloração verde escura, que caracteriza a PANI no estado condutor. Esta solução foi filtrada usando um funil de buchner com papel de filtro, em um kitassato sob aplicação de vácuo para acelerar a filtração. O processo de filtração deve ser acompanhado de uma lavagem, despejando vagarosamente sobre o pó da PANI, 1 L de HCl à 1 mol/L.

## **C) Desdopagem**

A desdopagem é importante nesse trabalho, pelo fato da PANI ser solúvel em NMP, quando no estado desdopado. O pó, na forma dopada, foi diluído em uma solução de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) 1 mol/L, permanecendo em agitação por 16 h até atingir um pH 10 ou superior. Em seguida a solução foi filtrada com 1 L de NH<sub>4</sub>OH 1 mol/L, e o pó obtido já desdopado, foi espalhado numa placa petri e colocado numa estufa a 60°C para secagem.

## **D) Tinta de PANI solúvel em água**

Para se obter uma tinta de PANI adequada para deposição jato de tinta foi adotado como referência a composição da tinta preta comum do cartucho 21, pertencente à série C9351 SERIES da HP, fornecida pela sua ficha de dados de segurança [49]. Nos quadros 4 e 5 são mostradas as propriedades da tinta preta e sua composição, respectivamente.

**Quadro 5:** Dados sobre a tinta preta comum.

Propriedades	Valor
Densidade	1-1,2g/ml
pH	7,8-8,4
Ponto de ebulição	>93°C
Viscosidade	>2mPa.s

**Quadro 6:** Composição da tinta preta comum.

Componentes	% por peso da solução
Água	>70
n-metil-2-pirrolidona	<15
Negro de fumo	<5
Álcool isopropílico	<5

Sendo assim, o pó desdopado, obtido do processo de síntese, foi manipulado em almofariz de porcelana para deixá-lo mais fino e passado em peneira de aço inox, com diâmetro de 150  $\mu\text{m}$ , para diminuir o tamanho das partículas e assim dissolvê-las melhor no solvente NMP. O solvente ficou sob constante agitação, no agitador magnético, durante o processo de adição do pó de polianilina. As soluções resultantes de PANI/NMP, de coloração azul, foram mantidas sob agitação por 24 horas.

Para se preparar as tintas de PANI, o método adotado consistiu na adição de pequenos volumes de água deionizada, na solução de PANI/NMP, na concentração de 15 mg/mL. Abaixo são dadas as composições das tintas testadas empiricamente, e suas devidas identificações.

- 50% PANI/NMP 15 mg/ml + 50% de H<sub>2</sub>O-----S<sub>1</sub>
- 33% PANI/NMP 15 mg/ml + 67% de H<sub>2</sub>O-----S<sub>2</sub>
- 25% PANI/NMP 15 mg/ml + 75% de H<sub>2</sub>O-----S<sub>3</sub>
- 20% PANI/NMP 15 mg/ml + 80% de H<sub>2</sub>O-----S<sub>4</sub>
- 15% PANI/NMP 15 mg/ml + 85% de H<sub>2</sub>O-----S<sub>5</sub>

Este processo teve o intuito de regular a tensão superficial, a viscosidade e principalmente o de abaixar o ponto de ebulição da solução de PANI/NMP. Esta dissolução é possível porque o NMP é miscível em água pura. O procedimento se baseia no fato de que as tintas comerciais de impressora térmicas, são compostas em mais de 70 % (em peso) de água, como mostrado no quadro 6. Para formular uma tinta de PANI que pudesse ser impressa, testou-se as soluções empiricamente com a finalidade de se saber experimentalmente, quais destas concentrações estariam adequadas aos parâmetros de fluidez necessários para a impressão jato de tinta térmico. Em um béquer de 10 mL, contendo 1 mL da solução de PANI/NMP, deixado no

ultrassom por 30 minutos, adicionou-se água deionizada de forma uniforme e de gota em gota, utilizando-se uma seringa. Desta forma, foi possível adicionar água na solução sem haver a precipitação da PANI.

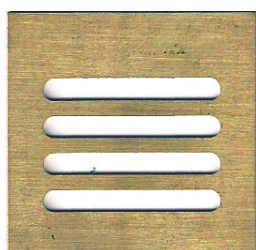
Todas estas soluções de PANI foram filtradas lentamente com um filtro Millipore de 0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro e armazenadas em tubos de vidro fechados à temperatura ambiente, e em local com pouca luminosidade. De todos os testes feitos com as tintas de PANI, durante o trabalho, o melhor resultado foi obtido com a tinta S<sub>3</sub>. Desta forma, com esta tinta de PANI foram preparados todos os filmes necessários, sobre substratos de papel comum e papel fotográfico, para as devidas caracterizações morfológicas e elétricas.

Na literatura consta que a PANI é insolúvel em água. No entanto, a tinta de PANI resultante do procedimento aqui descrito, não apresentou formação de partículas, nem mesmo depois da tinta ter permanecido cerca de três meses em repouso. Diante deste resultado, conclui-se que é possível preparar tinta de PANI com desempenho satisfatório, usando 25% da solução de PANI/NMP, na concentração 15 mg/mL, com 75% de água.

Testes feitos com substratos de PET (polietileno tereftalato) não apresentaram filmes satisfatórios, sendo que um dos motivos foi a falta de aderência entre as tintas de PANI e o PET, optando-se apenas pela utilização dos substratos de papel comum e fotográfico. Durante o desenvolvimento do trabalho, diversas tintas de PANI contendo diferentes concentrações do pó de PANI no solvente NMP foram testadas, inclusive várias misturas de solventes, para a obtenção de uma solução com os parâmetros adequados. Sendo assim, este trabalho apresenta os melhores resultados obtidos anteriormente, sendo estes conseguidos com a introdução de diferentes volumes de água na solução de PANI/NMP.

Para a preparação de filmes poliméricos via jato de tinta necessita-se definir uma geometria padrão. Através dos recursos disponíveis no programa *Microsoft Word*, sistema *Microsoft Windows XP versão 2002 Professional*, e do *drive* original da impressora HP *Deskjet D2460* pode-se dimensionar as Figuras geométricas desejáveis, como por exemplo, um perfil espiralado ou semelhante aos eletrodos interdigitados.

Para realizar as medidas elétricas, eletrodos de ouro foram depositados por metalização a vácuo usando uma máscara, como mostrado na Figura 9. Neste trabalho usamos filmes retangulares de dimensões de 0,9cm x 0,3cm



**Figura 9:** Máscara para deposição dos eletrodos

## 5-Resultados e discussão

A seguir são descritas as deposições da tinta de PANI por impressão jato de tinta. A PANI foi “impressa” sobre os substratos de papel comum e papel fotográfico. Foram analisadas 10 séries contendo cinco amostras distintas de filmes, com o mesmo número de impressões, a fim de se verificar a reprodutibilidade destes sobre ambos os substratos. A partir de uma análise estatística simples, estimou-se o valor da resistividade de superfície média ( $\rho_{sm}$ ), de filmes contendo de 1 a 10 impressões. Os filmes foram designados pela letra “F”, seguida do número que indica a quantidade de impressões do filme. Esta abreviação foi utilizada para filmes dopados e desdopados em ambos os substratos, mas o texto explicitará a qual substrato o filme pertence e se o mesmo está desdopado ou dopado. A seguir são listados os itens que serão abordados:

- deposições jato de tinta de PANI;
- morfologia dos filmes;
- caracterizações elétricas DC e AC;
- exposição do filme de PANI ao gás  $\text{NH}_3$ .

### 5.1- Impressão da tinta de PANI

A Figura 10 mostra a impressora HP utilizada durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Na folha de papel sulfite há filmes de PANI impressos.



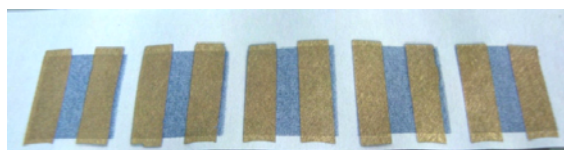
**Figura 10:** Foto da impressora HP Deskjet D2460, utilizada para deposição jato de tinta de PANI.

Nas Figuras 11a, 11b e 11c, são mostrados alguns filmes de PANI desdopados, depositados sobre papel comum compostos por 1, 5 e 10 impressões, respectivamente. A medida que se faz impressões sucessivas na mesma posição, as falhas da impressão anterior vão sendo recobertas. Os filmes apresentam boa homogeneidade e uniformidade.



**Figura 11a:** Filme de PANI desdopado sobre papel comum, composto por uma impressão. **Figura 11b:** Filme de PANI desdopado sobre papel comum, composto por cinco impressões. **Figura 11c:** Filme de PANI desdopado sobre papel comum, composto por dez impressões

Para se analisar o comportamento elétrico de um filme, foram impressas 10 séries com cinco amostras distintas de filmes de PANI. Estas séries vão de 1 a 10 impressões, como mostra a Figura 12. Este procedimento teve a finalidade de obter um resultados médio mais do valor real, devido a variabilidade proporcionada pela não uniformidade dos substratos e da deposição da tinta, além da absorção. A partir dos dados obtidos, se fez uma análise simples de estatística considerando o valor médio e o seu respectivo erro. No total foram analisadas 50 amostras variando-se o número de impressões desde 1 a 10, para o papel comum e fotográfico, totalizando 100 amostras. Na Figura 12 é apresentada uma dessas séries, com cinco amostras distintas, nas quais cada uma contém três impressões.



**Figura 12:** Uma série com cinco amostras de PANI desdopado sobre papel comum, cada amostra é composta por três impressões..

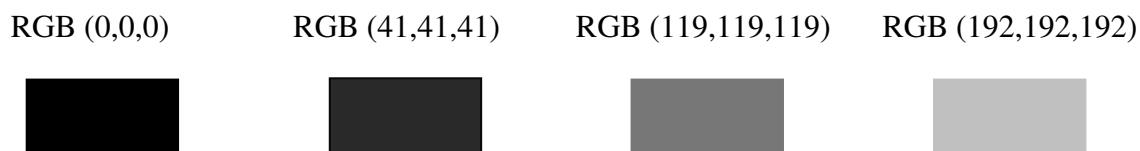
Os filmes desdopados foram deixados por 72 horas dentro de um dessecador , contendo sílica e a pressão reduzida, para que a umidade dos filmes fosse retirada. Observou-se que os filmes de PANI desdopados, logo após serem impressos, apresentavam um tom de azul escuro e após serem retirados do dessecador apresentavam um tom de azul menos escuro e mais brilhante, mostrando que o processo de secagem foi satisfatório. Os eletrodos de ouro foram depositados por evaporação térmica à vácuo e o processo de dopagem foi realizado dentro de um compartimento de vidro fechado, com 1 mL de solução de HCl 1 mol/L, permitindo um controle do processo de dopagem.

As Figuras 13a, 13b e 13c, apresentam fotos de filmes de PANI desdopados, depositados sobre papel fotográfico contendo 1, 5 e 10 impressões, respectivamente. Pode-se notar que os três filmes apresentam uma boa homogeneidade e que o primeiro filme é mais claro, indicando a falta de preenchimento dos espaços do substrato, diferentemente do terceiro filme, mais escuro, no qual o espaço destinado à impressão foi preenchido. Ressalta-se que a deposição jato de tinta, no papel fotográfico, é mais uniforme que em papel comum; talvez devido a uma menor absorção da tinta, e difusão das gotas.



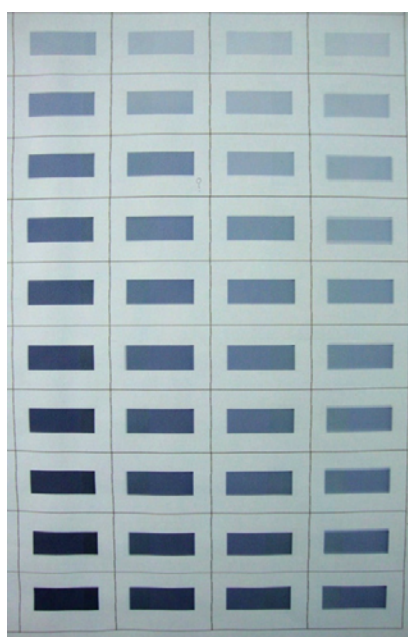
**Figura 14a:** Filme de PANI desdopado sobre papel fotográfico, composto por uma impressão. **Figura 14b:** Filme de PANI desdopado sobre papel fotográfico, composto por cinco impressões. **Figura 14c:** Filme de PANI desdopado sobre papel fotográfico, composto por dez impressões.

Na impressão de filmes por jato de tinta é possível trabalhar com três parâmetros: a velocidade de impressão, o número de impressões e a tonalidade. Constatou se que a menor velocidade implica em boa qualidade dos filmes e que um maior número de impressões recobre melhor o substrato. Para a variabilidade de tonalidade, ainda não se fez um estudo apurado. Através do sistema RGB do *software*, pode-se clarear ou escurecer uma determinada cor. Por exemplo, para cor preta há uma um grande número de tons entre o preto, passando por tons de cinza, até o branco. Na Figura 14 são mostrados alguns retângulos com tonalidades de cinza diferentes, proporcionados pelo sistema RGB.



**Figura 15:** Tonalidades de cinza do sistema RGB

Estas diferentes tonalidades são obtidas devido ao controle de gotas por pixel, feito pelo *software*, que envia estas informações para a impressora. Imprimir na tonalidade mais escura (0,0,0) e na melhor qualidade de impressão implica em um maior número de gotas por pixel. A partir deste recurso foi possível imprimir diversos filmes de PANI com tonalidades diferentes e com boa qualidade. Apresenta-se, na Figura 15, uma planilha de filmes de PANI, ilustrando a possibilidade de variar a quantidade de PANI depositada. As tonalidades RGB dos filmes impressos em cada coluna são respectivamente (0,0,0), (8,8,8), (17,17,17) e (28,28,28). O estudo da condutividade em função da tonalidade não foi viável, pois mesmo o filme com a tonalidade mais escura (0,0,0) apresenta uma condutividade muito baixa, e seria necessário realizar mais impressões para aumentar a condutividade de forma apreciável.



**Figura 15:** Planilha de filmes de PANI desdopados, com diferentes tonalidades

Para impressão da PANI usando uma impressora jato de tinta térmica, três características são importantes:

- tensão superficial;
- viscosidade;
- ponto de ebulição.

Chama-se a atenção para o fato de que, o ponto de ebulição não é importante para a impressora piezoelétrica. Este sistema de impressão é basicamente um sistema mecânico, e não depende de uma vaporização para a expansão da gota. Bons resultados são obtidos na impressora piezoelétrica, com tintas na concentração de 20 mg de PANI dissolvido em 1 mL de NMP [20]. No entanto, esta mesma composição não funciona na impressora térmica devido a necessidade do ponto de ebulição ser relativamente baixo e tensão superficial adequada, para que o processo térmico de expansão da bolha, o qual faz expelir a gota, funcione. Por isso, as soluções de tinta comercial para impressoras térmicas possuem um volume de água maior do que aquelas para impressoras piezoelétrica. No quadro 7 relacionam-se algumas propriedades importantes da tinta comercial, do NMP e da água.

**Quadro 7:** Propriedades das tintas comerciais, do NMP e da água.

Substâncias	Viscosidade (mPa.s)	Tensão superficial (mN/m)	Ponto de ebulição (°C)
Tinta comercial	2,39 a 4,33	29 a 37,5	91 a 93,2
Água	1,003	72 a 75	98 a 100
NMP	1,8 a 2,53	40,3 a 40,79	200 a 204

Conclui-se então, que a grande dificuldade em imprimir tinta de PANI esta relacionada principalmente com o ponto de ebulição. O ponto de ebulição de uma solução de PANI/NMP, sem a adição de água é praticamente o dobro do ponto de ebulição da tinta comercial, enquanto que as outras grandezas são relativamente próximas.

Quando se introduz volumes de água na solução de PANI/NMP, o maior efeito é provocar uma diminuição do ponto de ebulição desta solução. Fica claro que para a deposição de polímeros por jato de tinta térmico, deve-se utilizar uma tinta de polimérica a base de água.

## 5.2-Análises Morfológicas

### 5.2.1-Morfologia dos substratos

Na deposição dos filmes foram obtidos melhores resultados com os substratos de papel comum e de papel fotográfico. Sendo assim, foram realizadas análises morfológicas destes

dois tipos de substratos por microscopia óptica. Nas Figuras 16a e 16b, são mostradas fotos da superfície de um substrato de papel comum e fotográfico respectivamente. As fotos foram obtidas com um aumento de 50 vezes. A parte amarelada representa o eletrodo de ouro.



**Figura 16a:** Imagem obtida num microscópio óptico com aumento de 50 X papel comum, com eletrodo de ouro  
**Figura 16b:** Imagem obtida num microscópio óptico com aumento de 50 X do papel fotográfico, com eletrodo de ouro.

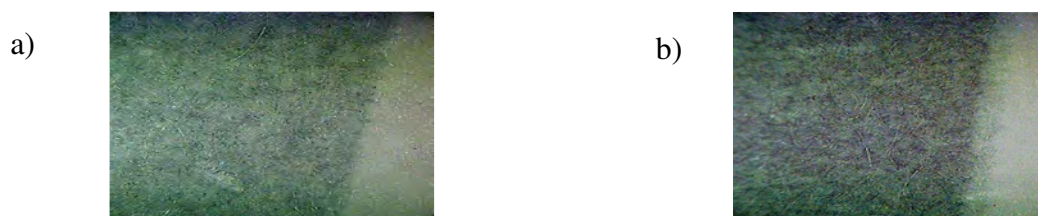
Observa-se que o papel comum apresenta uma superfície relativamente mais lisa que o papel fotográfico, no qual pode-se observar uma grande quantidade de irregularidades, similares à rachaduras. Esta propriedade é inerente a natureza do material e influencia na superfície da camada dos eletrodos de ouro, tornando-a também descontínua.

### 5.2.2-Morfologia dos filmes de PANI

Nas Figuras 17a e 17b são mostradas imagens de microscopia óptica (50x) dos filmes de PANI, F1 e F5 respectivamente desdopados e depositado sobre papel comum. Nas Figuras 18a e 18b são mostradas as imagens dos mesmos filmes dopados com vapor de HCl.



**Figura 17a:** Imagem obtida num microscópio óptico com aumento de 50 X do filme F1 de PANI desdopada sobre papel comum. **Figura 17b:** Imagem obtida num microscópio óptico com aumento de 50 X do filme F5 de PANI desdopada sobre papel comum.



**Figura 18a:** Imagem obtida num microscópio óptico com aumento de 50 X do filme F1 de PANI dopada, sobre papel comum. **Figura 18b:** Imagem obtida num microscópio óptico com aumento de 50 X do filme F5 de PANI dopada, sobre papel comum.

Observa-se, para ambos os casos, que toda a superfície do filme tem uma boa homogeneidade e uniformidade. No entanto, o filme F5 é mais escuro devido ao maior preenchimento na superfície do papel. Nota-se ainda uma alteração na coloração evidenciando a dopagem.

Nas Figuras 19a e 19b são mostradas imagens dos filmes de PANI desdopados F1 e F5, depositados sobre substrato de papel fotográfico. Nas Figuras 20a e 20b são mostradas as imagens destes mesmos filmes de PANI, mas agora dopados com vapor de HCl. Percebe-se uma grande quantidade de rachaduras na superfície do filme, inerentes a superfície do substrato de papel fotográfico.



**Figura 19a:** Imagem obtida num microscópio óptico com aumento de 50 X do filme F1 de PANI desdopada, sobre papel fotográfico. **Figura 19b:** Imagem obtida num microscópio óptico com aumento de 50 X do filme F5 de PANI desdopada, sobre papel fotográfico



**Figura 20a:** Imagem obtida num microscópio óptico com aumento de 50 X do filme F1 de PANI dopada, sobre papel fotográfico. **Figura 20b:** Imagem obtida num microscópio óptico com aumento de 50 X do filme F5 de PANI dopada, sobre papel fotográfico

De uma forma geral, tanto visualmente quanto por microscopia óptica observa-se que os filmes depositados tanto sobre papel comum quanto sobre fotográfico apresentam qualidade satisfatória. No entanto, a quantidade de rachaduras no papel fotográfico, pode ser uma desvantagem para a condução elétrica no filme, enquanto que para o papel comum, a absorção pode ser uma vantagem na condutividade.

### 5.3- Caracterização elétrica dos filmes

Neste tópico serão abordadas as caracterizações elétricas DC e AC dos filmes de PANI impressos sobre papel comum e fotográfico. Enfatiza-se que para as devidas caracterizações elétricas os filmes se encontraram inicialmente no estado desdopado e posteriormente após a dopagem, os filmes foram deixados em repouso por 24 h, dentro de um dessecador contendo sílica e à pressão reduzida, com a finalidade de se eliminar a umidade, e de evaporar a quantidade de HCl em excesso para uma nova série de caracterizações.

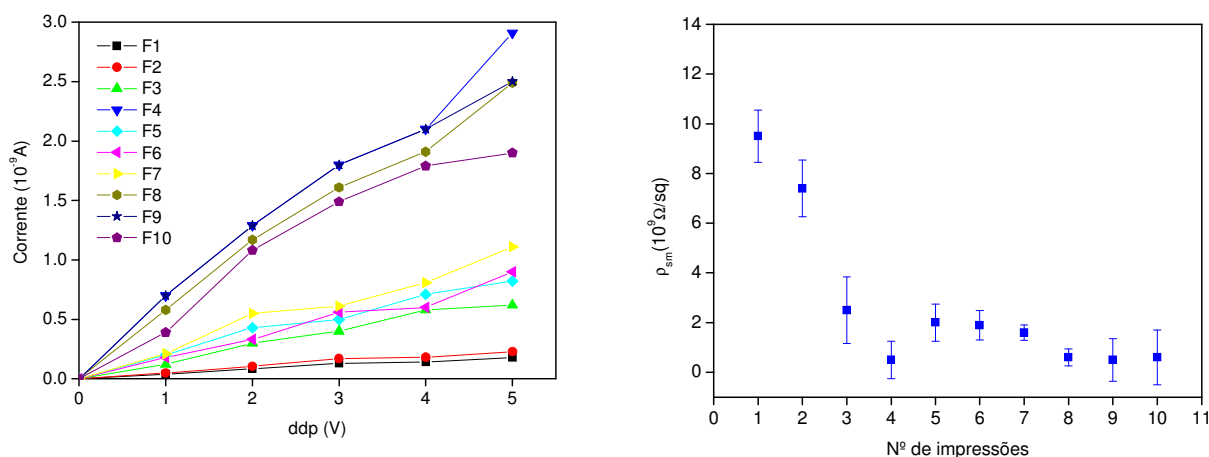
### 5.3.1-Medidas elétricas DC

#### A) Filmes de PANI desdopados

Os gráficos  $i \times V$  dos filmes F1 a F10 depositados sobre papel comum e fotográfico, respectivamente, são apresentados nas Figuras 21a e 22a. Estes gráficos permitem concluir, que filmes de PANI desdopados, depositados sobre ambos os substratos, apresentam um comportamento ôhmico.

De cada curva média  $i \times V$ , foram retirados os valores da resistência elétrica média ( $R_m$ ) e o erro associado permitindo graficar a resistividade de superfície média ( $\rho_{sm}$ ) em função do número de impressões para filmes depositados nos substratos de papel comum e fotográfico, mostrados nas Figuras 21b e 22b, respectivamente.

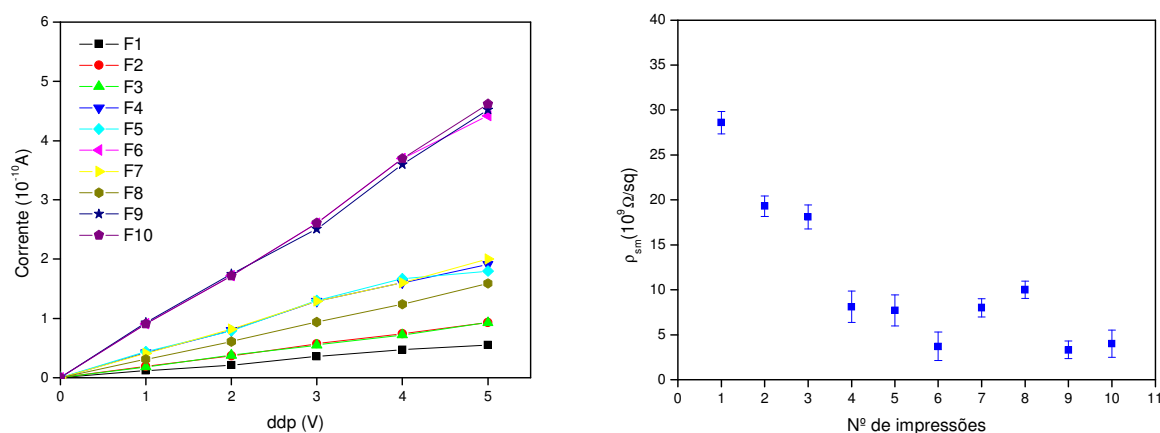
A resistividade de superfície do substrato de papel é  $\sim 8,7 \cdot 10^{11} \Omega/\square$ , e para o papel fotográfico o valor é de  $\sim 1,7 \cdot 10^{12} \Omega/\square$ . Pode-se assim considerar que os substratos apresentam um valor aproximado de resistividade de superfície, cuja ordem é de  $10^{12} \Omega/\square$ . Nos gráficos das Figuras 21b e 22b nota-se um decréscimo não linear da resistividade em função do número de impressões, para os dois tipos de substratos.



**Figura 21a:** Gráficos  $I \times V$  dos dez filmes de PANI desdopada, com número de impressões de 1 a 10, depositados sobre papel comum. **Figura 21b:** Gráfico de resistividade de superfície média x número de impressões,, com seus respectivos erros, dos filmes de PANI desdopada, depositada sobre papel comum.

Em geral, o decréscimo da resistividade é não linear e o decaimento é maior nas três primeiras camadas, a partir do qual estão não varia significamente. Ao comparar os valores de resistividades entre os filmes, depositados em ambos os substratos, nota-se que em geral os filmes depositados no papel comum possui valores cerca de dez vezes menor, que no papel fotográfico. Outro aspecto interessante é que os filmes depositados sobre papel comum apresentam maior variabilidade do que aqueles filmes depositados sobre o papel fotográfico. Isto pode ser constatado pelo tamanho da barra de erro nos gráficos das Figuras 21b e 22b, e significa

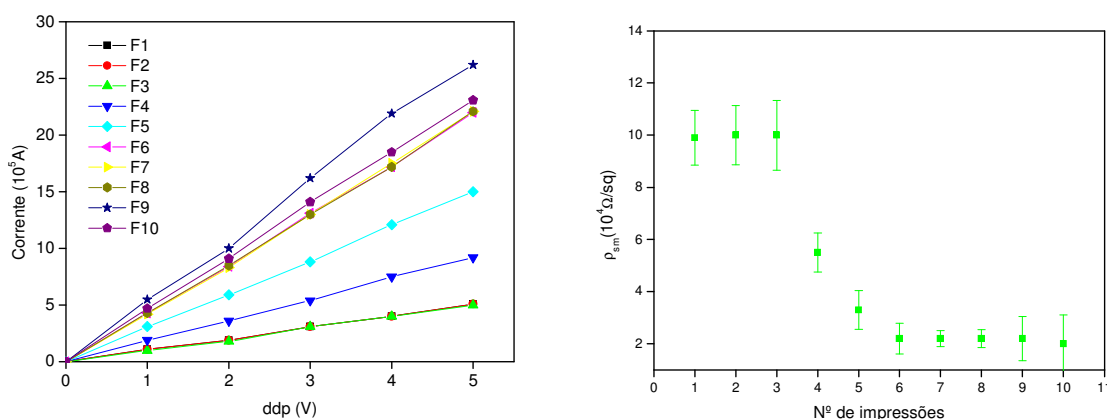
que há uma melhor uniformidade, entre vários filmes, quando se usa papel fotográfico.



**Figura 22a:** Gráfico I x V dos dez filmes de PANI desdopada, com número de impressões de 1 a 10, depositados sobre papel fotográfico. **Figura 22b:** Gráfico da resistividade de superfície média x número de impressões, com seus respectivos erros, dos filmes de PANI desdopada, depositada sobre papel fotográfico.

## B) Filmes de PANI dopados

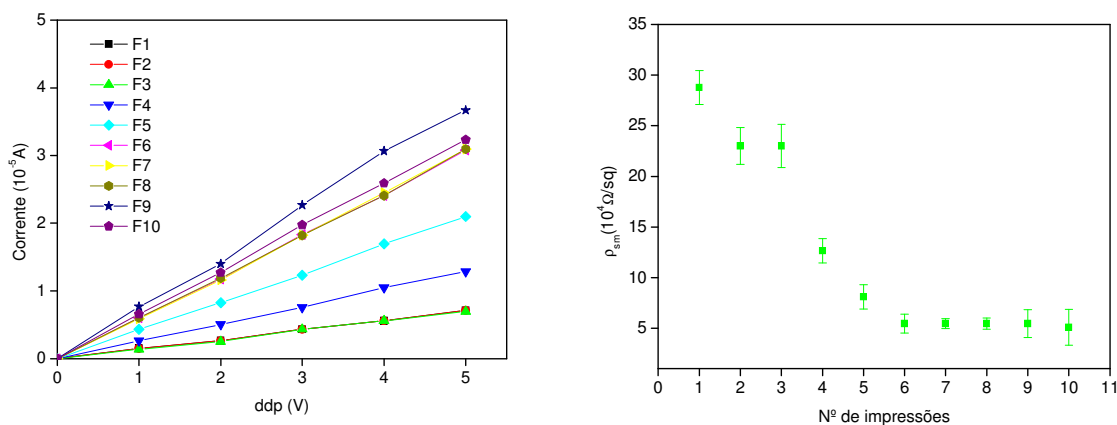
Mediu-se a corrente em função da voltagem nos mesmos filmes de F1 a F10, analisados anteriormente (Figuras 21a e 22a), após submetê-los ao processo de dopagem, cujos resultados estão mostrados nas Figuras 23a e 24a. Observa-se que os filmes de PANI dopados também apresentam um comportamento ôhmico e que a resistividade não decresce de forma linear em função do número de impressões, caindo mais acentuadamente após as primeiras impressões, conforme mostrado nos gráficos das Figuras 23b e 24b.



**Figura 23a:** Gráficos I x V médios dos dez filmes de PANI dopada, com número de impressões de 1 a 10, depositado sobre papel comum. **Figura 23b:** Gráfico da resistividade de superfície média x número de impressões, com seus respectivos erros, dos filmes de PANI dopada, depositado sobre papel comum.

As resistividades do papel comum e do papel fotográfico são da ordem de  $10^{12} \Omega/sq$ . Mas, após submetê-los à exposição ao vapor de HCl, sem filmes de PANI impressos, da mesma forma que se faz durante o processo de dopagem, suas resistividades diminuem uma ordem de

grandeza. O fato de se depositar PANI desdopada sobre o substrato também diminui a resistividade superficial. Filmes com uma única impressão de PANI (F1), quando desdopados, apresentam uma resistividade de superfície cerca de três ordens de grandeza menor, em relação ao substrato puro. Entretanto, para o filme F1, ao ser dopado, sua resistividade cai cerca de cinco ordens de grandeza.



**Figura 24a:** Gráfico I x V dos dez filmes de PANI dopada, com número de impressões de 1 a 10, depositado sobre papel fotográfico. **Figura 24b:** Gráfico da resistividade de superfície média x número de impressões, com seus respectivos erros, dos filmes de PANI dopada, depositado sobre papel fotográfico.

Da mesma forma, tanto nos filmes desdopados como nos filmes dopados, a resistividade decai com o número de impressões. No entanto, o valor da resistividade de superfície se mantém praticamente constante a partir dos filmes com cinco impressões quando se encontram no estado dopado. Ao se comparar os valores da resistividade dos filmes sobre papel comum e fotográfico, observa-se de forma geral, que no último substrato a resistividade é cerca de duas vezes maior, tanto quando os filmes estão desdopados quando dopados. Esta diferença pode estar relacionada com a natureza morfológica dos substratos, pois as rachaduras do papel fotográfico podem estar criando rupturas no caminho de condução. Além disto, a adsorção da tinta na superfície do papel fotográfico é menor do que no papel comum.

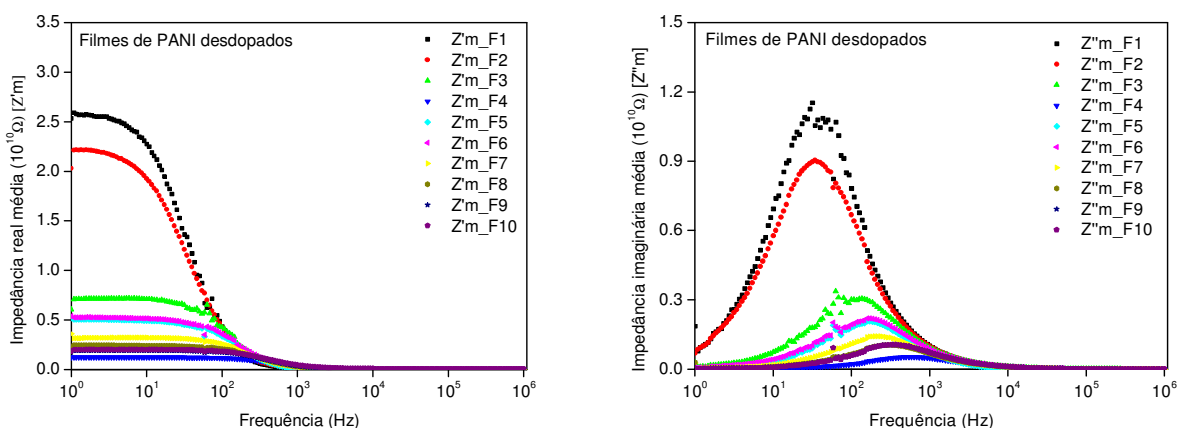
### 5.3.2-Medidas elétricas AC

#### A) Filmes de PANI desdopados

Como referido anteriormente, foram fabricadas cinco amostras distintas, com os mesmos números de impressões, variando de 1 a 10. Posteriormente, fez-se medidas de espectroscopia de impedância para cada uma das cinco amostras obtendo-se a impedância complexa média de cada filme.

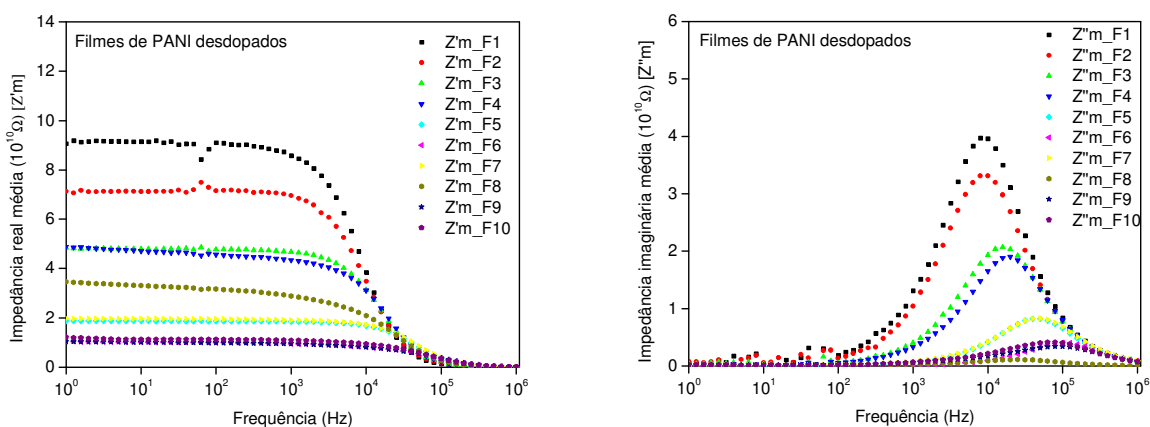
Nas Figuras 26a e 27a são apresentados os gráficos da impedância real média ( $Z'_m$ ) x frequência de dez filmes de PANI desdopados, sobre os substratos de papel comum e

fotográfico, respectivamente.



**Figura 26a:** Gráfico da impedância real média ( $Z'_m$ ) x frequência, dos filmes de PANI desdopada, com número de impressões de 1 a 10, depositado sobre papel comum. **Figura 26b:** Gráfico da impedância imaginária média ( $Z''_m$ ) x frequência, dos filmes de PANI desdopada, com número de impressões de 1 a 10, depositado sobre papel comum.

Os gráficos da impedância imaginária média ( $Z''_m$ ) x frequência, são apresentados nas Figuras 26b e 27b para os filmes depositados sobre papel comum e papel fotográfico, respectivamente. O intervalo de frequência adotado foi de 1 Hz a  $10^6$  Hz, com amplitude fixa em 100 mV e voltagem DC fixa de 0 V. No gráfico da Figura 26a, observa-se que nos filmes depositados sobre substrato de papel comum, ocorre relaxação dielétrica em torno de  $10^2$  Hz, e o valor de  $Z'_m$ , em baixa frequência, diminui com o aumento do número de impressões. Os picos de impedância imaginária  $Z''_m$ , mostrados no gráfico da Figura 26b, se deslocam para as altas frequências e as amplitudes dos picos diminuem com o aumento do número de impressões.



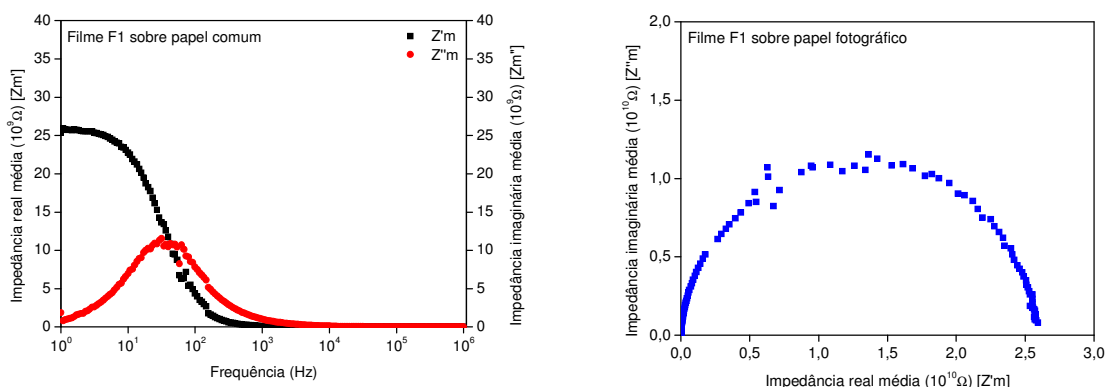
**Figura 27a:** Gráfico da impedância real média ( $Z'_m$ ) x frequência, dos filmes de PANI desdopada, com número de impressões de 1 a 10, sobre papel fotográfico. **Figura 27b:** Gráfico da impedância imaginária média ( $Z''_m$ ) x frequência, dos filmes de PANI desdopada, com número de impressões de 1 a 10 sobre papel fotográfico

Para os filmes depositados sobre papel fotográfico observa-se um comportamento do espectro de impedância, bastante similar ao dos filmes sobre papel comum. No entanto, a

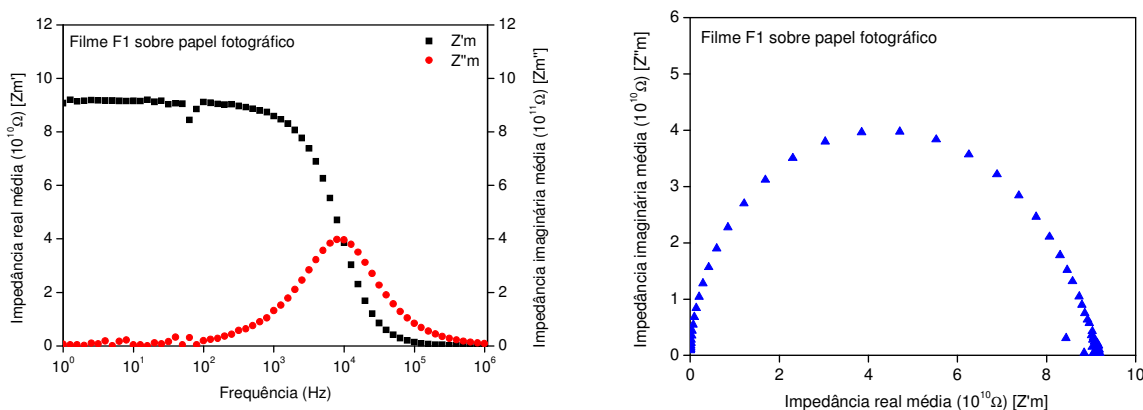
relaxação dielétrica ocorre numa frequência muito mais alta, em torno de  $10^4$  Hz. Além disso, os valores de  $Z'_m$  e  $Z''_m$  obtidos com papel comum são cerca de duas vezes menor que os obtidos com filmes sobre papel fotográfico, assim como nas medidas DC.

Na Figura 28a é mostrada a curva de impedância complexa média ( $Z^*_m$ ) em função da frequência de um filme de PANI desdopada com uma impressão depositado sobre substrato de papel comum. O gráfico da  $Z''_m$  x  $Z'_m$ , deste mesmo filme, é apresentado na Figura 28b.

Na Figura 29a, têm-se as curvas de impedância complexa média ( $Z^*_m$ ) em função da frequência, de um filme de PANI desdopada com uma impressão, mas agora sobre substrato de papel fotográfico. O gráfico de  $Z''_m$  x  $Z'_m$ , deste mesmo filme, é apresentado na Figura 29b.



**Figura 28a:** Gráfico da impedância complexa média ( $Z^*_m$ ) x frequência, dos filmes de PANI desdopada, com uma impressão, depositado sobre papel comum. **Figura 28b:** Gráfico da impedância complexa média ( $Z^*_m$ ) x frequência, dos filmes de PANI desdopada, com uma impressão, depositado sobre papel comum.

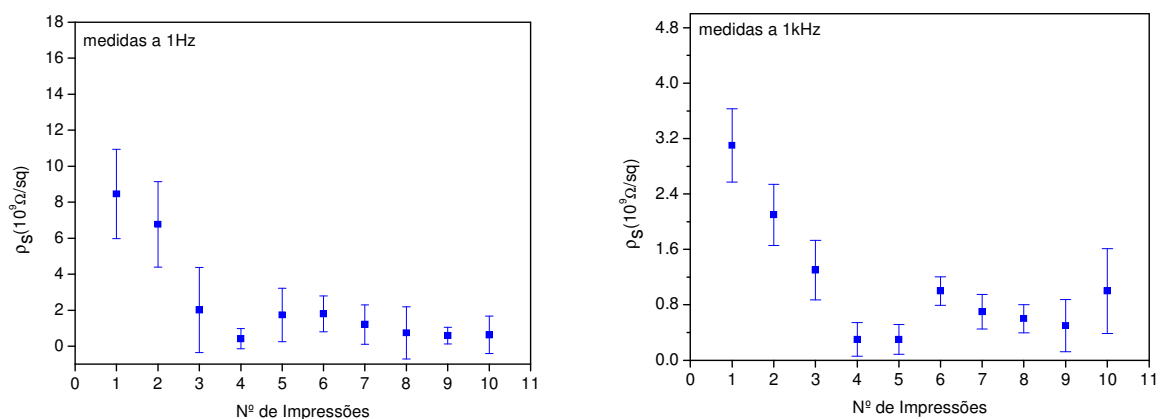


**Figura 29a:** Gráfico da impedância complexa média ( $Z^*_m$ ) x frequência, dos filmes de PANI desdopada, com uma impressão, sobre papel fotográfico. **Figura 29b:** Gráfico da impedância complexa média ( $Z^*_m$ ) x frequência, dos filmes de PANI desdopada, com uma impressões, sobre papel fotográfico.

Todos os outros filmes, com diferentes números de impressões, de 1 a 10, em ambos os substratos, demonstraram um comportamento similar aos gráficos das Figuras 28a, 28b, 29a e 29b. Estes resultados permitem que uma amostra de filme de PANI desdopada, em ambos os substratos seja representada por um circuito equivalente RC paralelo.

A medida de impedância pode fornecer a resistência, a partir da qual se pode calcular a resistividade de superfície. A resistividade é importante, pois, na aplicação direta como sensor a resistividade é um parâmetro que não depende da geometria, por ser característica do material.

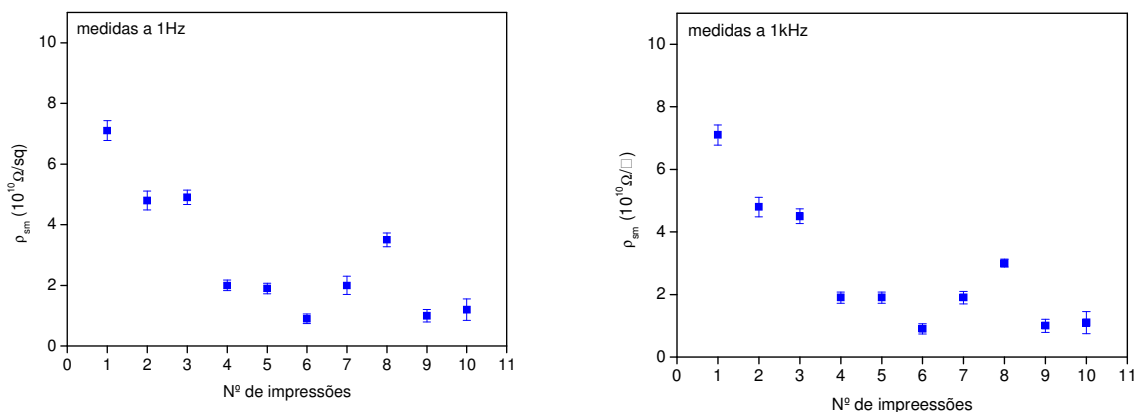
Nas Figuras 30a e 30b, têm-se os valores da resistividade de superfície média, nas frequências de 1 Hz e 1 kHz, em função do número de impressões. A resistividade de superfície do papel comum puro exposto é da ordem de  $10^{12} \Omega/\square$ .



**Figura 30a:** Gráfico da resistividade de superfície média x número de impressões a 1Hz, dos filmes de PANI desdopada, sobre papel comum. **Figura 30b:** Gráfico, das medidas AC, da resistividade de superfície média x número de impressões a 1KHz, dos filmes de PANI desdopada, sobre papel comum.

Nota-se que a resistividade decresce de forma não linear, e que para 1 Hz a resistividade cai cerca de oito vezes, com o aumento do número de impressões, enquanto que para 1 kHz a resistividade cai cerca de três vezes também é possível observar que os valores da resistividade para 1 Hz são, em geral, duas vezes maior do que para 1 kHz. Esta diferença deve-se ao fato de que a relaxação dielétrica dos filmes ocorre abaixo de 1 kHz. Nas Figuras 31a e 31b são mostrados os gráficos da resistividade de superfície média em função do número de impressões obtido para 1 Hz e 1 kHz.

Como observado nos gráficos, a resistividade tende a cair com o aumento do número de impressões e os valores se mantêm próximos, independentemente da frequência, isto por que a relaxação dielétrica ocorre acima de 1kHz. Outra constatação é que as barras de erros são pequenas comparadas com as barras dos filmes depositados sobre papel comum, indicando novamente melhor uniformidade entre os filmes quando depositados sobre papel fotográfico. No entanto, a resistividade é cerca de uma ordem de grandeza maior que a resistividade dos filmes quando depositados sobre papel comum, o que provavelmente esta relacionada com a natureza morfológica dos substratos.



**Figura 31a:** Gráfico, da resistividade de superfície média x número de impressões, a 1Hz, dos filmes de PANI desdopados, depositado sobre papel comum. **Figura 31b:** Gráfico da resistividade de superfície média x número de impressões, a 1KHz, dos filmes de PANI desdopados, depositado sobre papel comum.

## B) Filmes de PANI dopados

Da mesma forma, que para os filmes desdopados medidas de impedância foram realizadas para cada uma das cinco amostras e posteriormente foram construídas curvas médias de impedância para cada um dos filmes, com o número de impressão variando de 1 a 10.

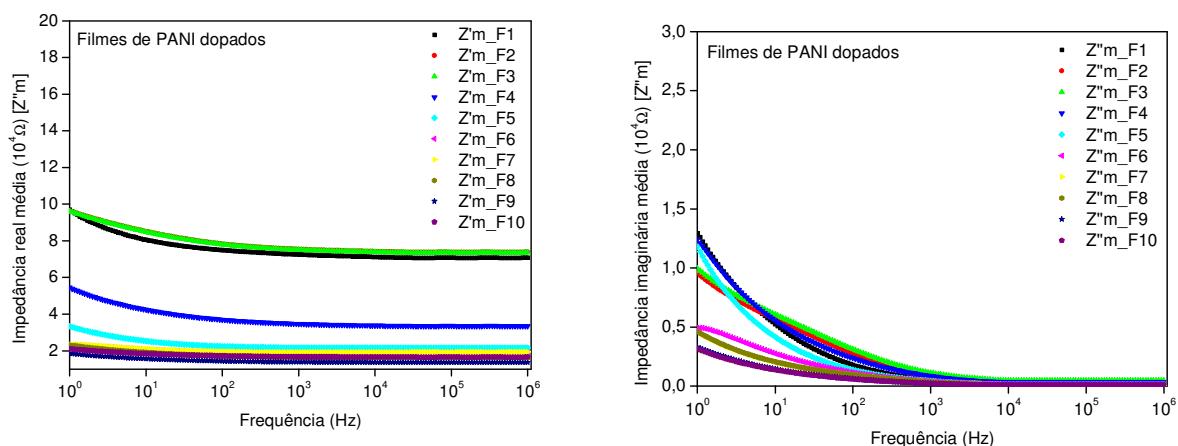
Nas Figuras 33a e 34a, são apresentados os gráficos da impedância real média  $Z'_m$  x frequência das mesmas dez séries de filmes de PANI analisados anteriormente, entretanto no estado dopado, sobre substratos de papel comum e fotográfico, respectivamente. Os gráficos da impedância imaginária média  $Z''_m$  x frequência destes mesmos filmes em seus respectivos substratos, são apresentados nas Figuras 33b e 34b. O intervalo de frequência adotado foi 1 Hz a  $10^6$  Hz, com amplitude fixa de 100 mA.

No gráfico da Figura 33a observa-se, para filmes depositados sobre papel comum, que  $Z'_m$  decresce levemente até  $10^2$  Hz e depois se mantém constante com o aumento da frequência. Nota-se também que, em geral,  $Z'_m$  tende a diminuir com o aumento do número de impressões dos filmes, assim como no estado desdopado.

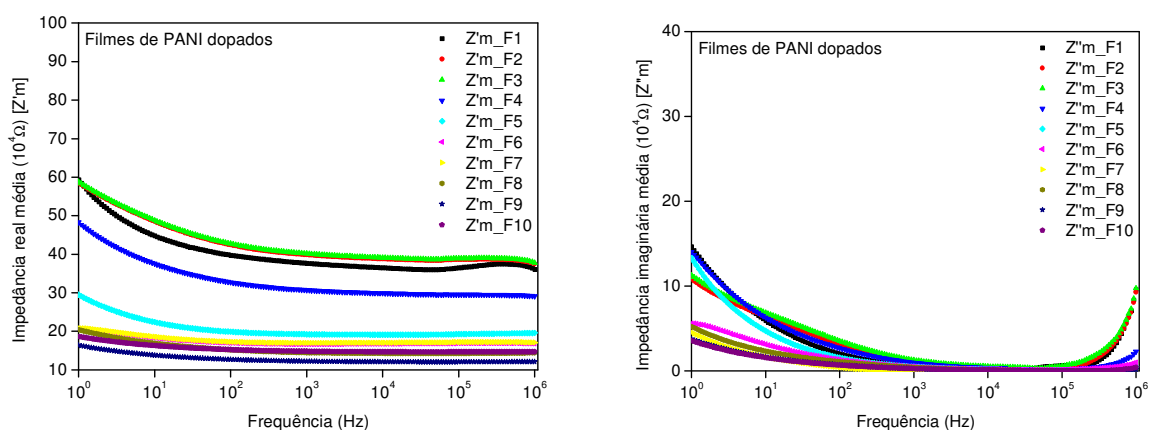
Nos gráficos das Figuras 34a e 34b. Observa-se que o comportamento destes filmes sobre papel fotográfico é bastante similar aos gráficos dos filmes sobre papel comum, mostrados nas Figuras 33a e 33b. Nota-se que  $Z'_m$  também decresce suavemente até  $\sim 10^4$  Hz, e tende a se manter constante em alta frequências. Tem-se ainda, que em geral os valores de  $Z'_m$  e  $Z''_m$  para os filmes de PANI dopados sobre papel comum, são cerca de uma ordem de grandeza menores, que a dos filmes dopados sobre papel fotográfico.

Ressalta-se que diferentemente da amostra desdopada, não se observa a relaxação dielétrica nos gráficos de impedância complexa em filmes de PANI dopados, em ambos os substratos. Isto porque a amostra está muito condutiva, implicando que a relaxação dielétrica foi deslocada para fora do intervalo de frequência medido. Pode-se dizer então, que a capacitância

contribui pouco no circuito equivalente, resultando num circuito praticamente resistivo.



**Figura 33a:** Gráfico da impedância real média ( $Z'm$ ) x frequência para os filmes de PANI dopada, com número de impressões de 1 a 10, depositado sobre papel comum. **Figura 33b:** Gráfico da impedância imaginária média ( $Z''m$ ) x frequência para os filmes de PANI dopada, com número de impressões de 1 a 10, depositado sobre papel comum.

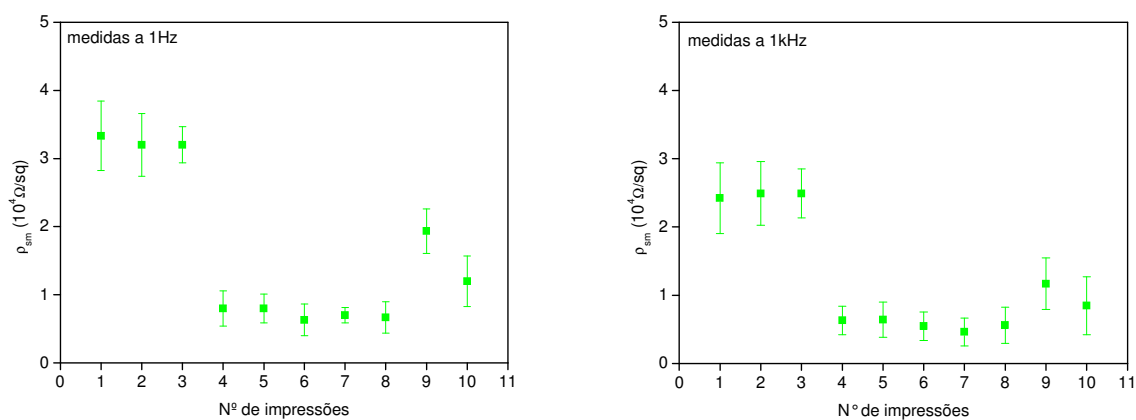


**Figura 34a:** Gráfico da impedância real média ( $Z'm$ ) x frequência, dos filmes de PANI dopada, com número de impressões de 1 a 10, depositado sobre papel fotográfico. **Figura 34b:** Gráfico da impedância imaginária média ( $Z''m$ ) x frequência, dos filmes de PANI dopada, com número de impressões de 1 a 10, depositado sobre papel fotográfico.

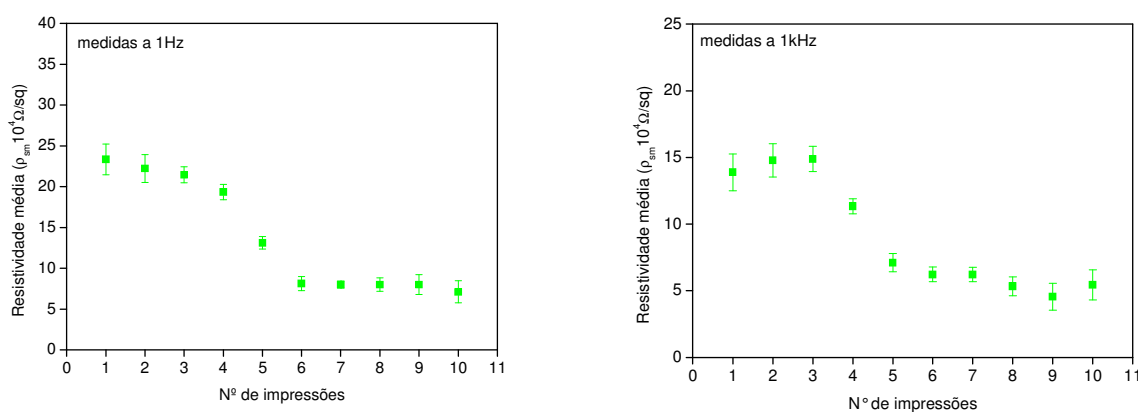
Nas Figuras 35a e 35b, mostram-se a resistividade de superfície média ( $\rho_{sm}$ ), calculada a 1 Hz e a 1 kHz em função do número de impressões para filmes dopados em papel comum. A resistividade decai de forma não linear e apresenta uma queda brusca entre a terceira e quarta impressão. Chama-se atenção para o fato de que o comportamento da resistividade AC em função do número de impressões é bastante similar as medidas DC, apresentados anteriormente no gráfico da Figura 23b.

Na Figura 36a e 36b é mostrada resistividade calculadas para 1 Hz e 1 kHz em filmes no papel fotográfico. O comportamento geral é bastante parecido com o obtido para o papel comum, mostrado nas Figuras 35a e 35b e também é bastante similar aos resultados obtidos

através das medias DC, mostrado na Figura 24b. Ressalta-se, no entanto, que no papel fotográfico a resistividade dos filmes é aproximadamente dez vezes maior que dos filmes sobre papel comum, em baixa frequência.



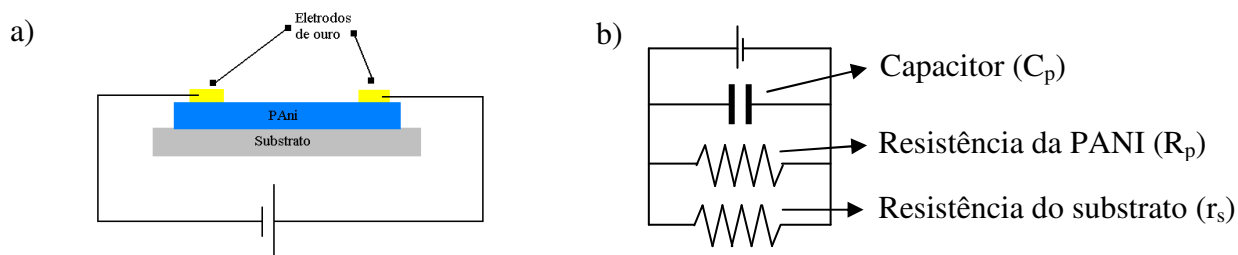
**Figura 35a:** Gráfico da resistividade de superfície média x número de impressões, a 1 Hz, dos filmes de PANI dopada, com número de impressões de 1 a 10, depositado sobre papel comum. **Figura 35b:** Gráfico da resistividade de superfície média x número de impressões, a 1 KHz, dos filmes de PANI dopada, com número de impressões de 1 a 10, depositado sobre papel comum.



**Figura 36a:** Gráfico da resistividade de superfície média x número de impressões, a 1 Hz, dos filmes de PANI dopada, com número de impressões de 1 a 10, depositado sobre papel fotográfico. **Figura 36b:** Gráfico da resistividade de superfície média x número de impressões, a 1 KHz, dos filmes de PANI dopada, com número de impressões de 1 a 10, depositado sobre papel fotográfico.

### C) Influência dos substratos na resistividade de superfície

Ao se depositar um filme de PANI, sobre um substrato de papel, como ilustrado na Figura 37a, pode se representar este conjunto (substrato/PANI) por um circuito formado por dois resistores e um capacitor associados em paralelo, como mostrado na Figura 37b. A deposição pela técnica de impressão jato de tinta produz filmes muito finos, e pode-se considerar que tanto o substrato quanto o filme de polímero, estão submetidos a mesma diferença de potencial (ddp).



**Figura 37a:** Diagrama do filme de PANI sobre um substrato. **Figura 37b:** Representação de um modelo de circuito elétrico, formado pelo filme de PANI e o substrato.

Através das medidas elétricas mostrou-se que a resistividade de superfície do papel comum puro é maior do que quando recoberto com uma impressão de PANI desdopada, sendo o mesmo efeito observado no papel fotográfico. Porém, nota-se que a resistividade, para um filme composto por uma impressão e depositado no papel comum, é maior do que no papel fotográfico. Dos gráficos de resistividade de superfície média *versus* número de impressões, observa-se que, em geral, a resistividade decresce com o aumento do número de impressões no filme, para ambos os substratos, tanto na polianilina dopada como desdopada.

Observa-se também que os valores de resistividade para filmes sobre papel comum são cerca de uma ordem de grandeza maiores do que para filmes sobre papel fotográfico, como são mostrados através das medidas DC e AC. Desta forma, é bastante provável que o substrato de papel comum esteja contribuindo na condução elétrica e na capacitância, quando se compara com a resistividade dos filmes sobre papel fotográfico.

A PANI, ao ser absorvida pelo papel comum forma com este um sistema, cuja  $R_p$  diminui e conseqüentemente  $R_e$  também diminui. Este efeito é mais acentuado no papel comum do que no fotográfico, já que no primeiro há um emaranhado de fibras, que cria uma alta rugosidade e maior capacidade de absorção.

A capacidade de absorção dos substratos e a área superficial são fatores fundamentais. Para uma amostra de mesma dimensão, existe uma área de superfície de contato bem maior no papel comum do que no papel fotográfico, devido a sua alta rugosidade, proporcionado por suas fibras. Sobre o papel fotográfico há uma película que tem a função de diminuir a absorção da tinta e a rugosidade da superfície. Nas Figuras 48a e 48b apresenta-se uma ilustração desta idéia. Por esse motivo é que as gráficas usam o papel fotográfico, ao imprimir fotos ou imagens que precisem de alto brilho. O papel comum tem alta capacidade de absorção, e provoca a opacidade nas cores.

O papel comum é composto de milhares de fibras prensadas e capaz de alta absorção, e como a tinta de PANI é composta por 75% de água, não se pode descartar a interação do substrato com os filmes. Por isso, talvez seja mais coerente dizer, que para cada deposição de PANI, no papel comum, esteja aumentando a quantidade de material por unidade de área,

fenômeno que praticamente não acontece no papel fotográfico, devido à baixa absorção proporcionada pela película sobre o mesmo. Sendo assim, tem-se que em filmes desdopados a resistência e a capacitância da PANI, junto a resistência do papel, se comportam nitidamente como um circuito RC. No entanto, após a dopagem a resistência da PANI se torna muito baixa no circuito RC, e assim tanto a resistência do papel como a capacitância da PANI deixam de atuar de forma significativa, resultando num circuito apenas resistivo. Tal especulação se baseia nas medidas elétricas DC e AC.



**Figura 48a:** PANI dopada sobre substrato de papel comum. **Figura 48b:** PANI dopada sobre substrato de papel fotográfico

#### D) Influência dos substratos na capacitância

Realizou-se também medidas da capacitância cujos valores obtidos estão em torno de  $10^{-11}$  F, para filmes desdopados e  $10^{-9}$  F para filmes dopados, nas frequências de 1 a 1 kHz. Nas duas situações observou-se um pequeno aumento da capacitância em função do número de impressões, e que esta é maior para filmes sobre substratos de papel comum.

O pequeno aumento da capacitância em função do número de impressões pode ser considerado coerente. A capacitância é dada pela equação

$$C = \epsilon \frac{A}{d}$$

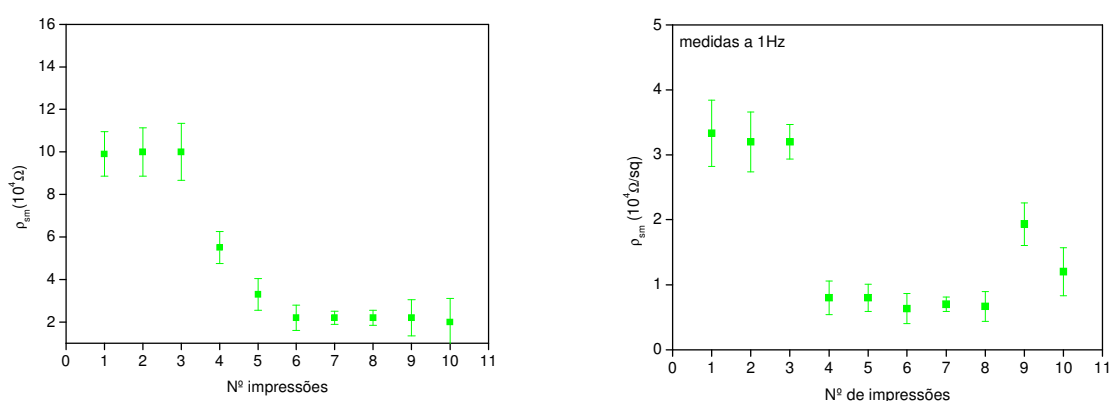
onde  $d$  é a distância entre os eletrodos (que é constante)  $A$  é a área de secção, ou seja, a espessura do filme (que aumenta a cada impressão). Quando os filmes de PANI permeiam o papel comum, a capacitância do meio se altera gradualmente, possivelmente devido a sua infiltração no substrato apesar de que no caso do papel fotográfico, os filmes de PANI ficam praticamente sobre o substrato. Por isso, reforça-se que é mais coerente dizer que para cada deposição de PANI, no papel comum a quantidade de material por unidade de área esteja aumentando e não necessariamente o número de camadas. Já no papel fotográfico, seria mais coerente dizer em aumento do número de camadas, a cada deposição.

Embora as amostras apresentem um comportamento RC, nos filmes desdopados a participação do capacitor é pequena, já que após a dopagem o circuito se comporta de maneira resistiva. Sendo assim o filme desdopado pode ser associado a um circuito RC, cujo valor da capacitância é baixo para o circuito, e após a dopagem a um circuito resistivo.

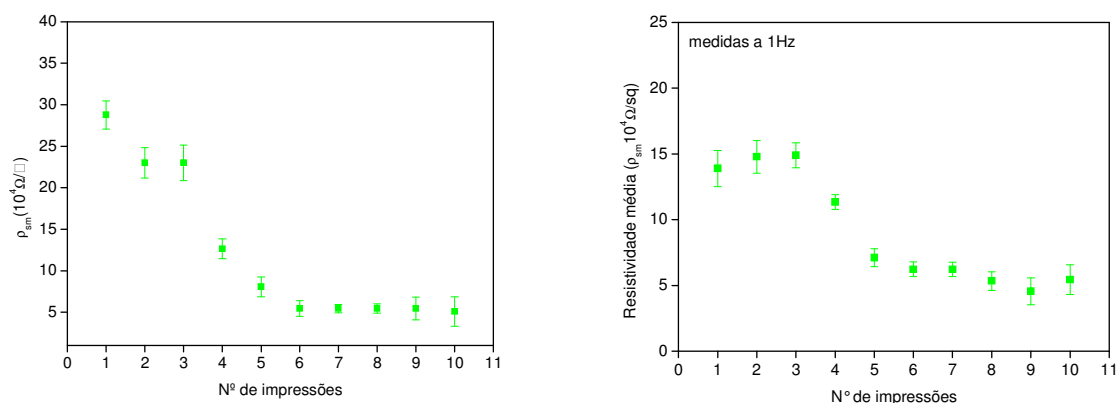
## 5.4-Comparação das resistividades DC e AC na PANI

Comparar as medidas de resistividade de superfície DC e AC é algo importante para compreender o comportamento elétrico das amostras, em diferentes substratos.

Nas Figuras 50a e 51a são mostrados os gráficos da resistividade  $\times$  número de impressões para as medidas DC e nas Figuras 50b e 51b são mostrados os gráficos das medidas AC obtidos a 1 Hz. Espera-se que as medidas AC em baixas frequências não sejam tão diferentes das medidas DC. Observa-se que tanto para os filmes sobre o papel comum quanto para filmes sobre papel fotográfico, o comportamento da resistividade de superfície é bastante similar, tanto nas medidas DC quanto nas medidas AC. Isto confirma que os procedimentos experimentais são compatíveis.



**Figura 50a:** Gráfico DC da resistividade de superfície média  $\times$  frequência dos filmes de PANI dopada, com número de impressões de 1 a 10, depositados sobre papel comum. **Figura 50b:** Gráfico AC da resistividade de superfície média  $\times$  frequência a 1 Hz dos filmes de PANI dopada, com número de impressões de 1 a 10, depositado sobre papel comum.



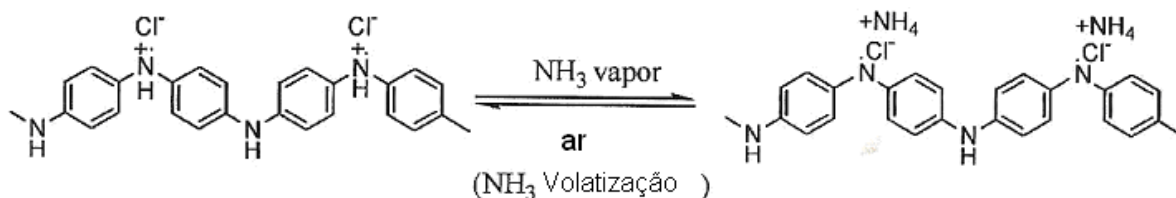
**Figura 51a:** Gráfico da resistividade de superfície média  $\times$  número de impressões dos filmes de PANI dopada, com número de impressões de 1 a 10, depositado sobre papel fotográfico. **Figura 51b:** Gráfico AC da resistividade de superfície média  $\times$  frequência a 1 Hz dos filmes de PANI dopada, com número de impressões de 1 a 10, depositado sobre papel fotográfico.

Portanto, para caracterização de sensores podemos usar tanto medias DC quanto AC. Nota-se também que os valores da resistividade de superfície DC e AC (1Hz), são bastante

próximos quando os filmes de PANI são depositados sobre substrato de papel fotográfico, principalmente a partir da quarta impressão. Estes dados mostram que a reprodutibilidade e uniformidade têm melhores resultados em filmes sobre papel fotográfico. No entanto, a condutividade tem resultados melhores para filmes sobre substratos de papel comum. Ou seja, há grande influência do substrato nas medidas elétricas.

### 5.5-Medidas elétricas dos filmes de PANI como sensores de NH<sub>3</sub>

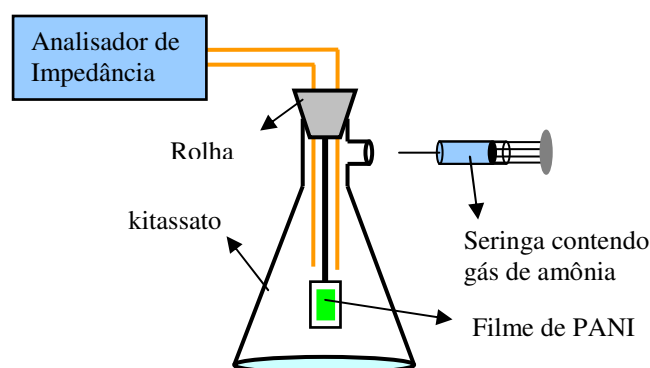
Diversos estudos encontrados na literatura mostram a viabilidade de usar PANI como elemento ativo em sensores. A PANI na forma de sal esmeraldina é um material ideal para a detecção de gás amônia (NH<sub>3</sub>), devido à similaridade das funções dos átomos de nitrogênio em ambos os compostos, estabelecendo ligações com prótons na cadeia do polímero. O mecanismo para explicar a sensibilidade e a reversibilidade da PANI à amônia, é uma desprotonação-reprotonação representada abaixo:



Assim a PANI que é um semiconductor do tipo p, quando exposta a um doador de elétrons ou à um gás redutor como o NH<sub>3</sub>, diminui a concentração de portadores na cadeia e aumenta assim sua resistividade.

Os sensores de gás em geral, transformam uma informação química em um sinal elétrico mensurável. No caso de filmes de PANI dopada, uma alteração na resistividade de superfície implica na detecção de NH<sub>3</sub>. Neste trabalho foram utilizados filmes de seis impressões, depositados substratos de papel comum e fotográfico.

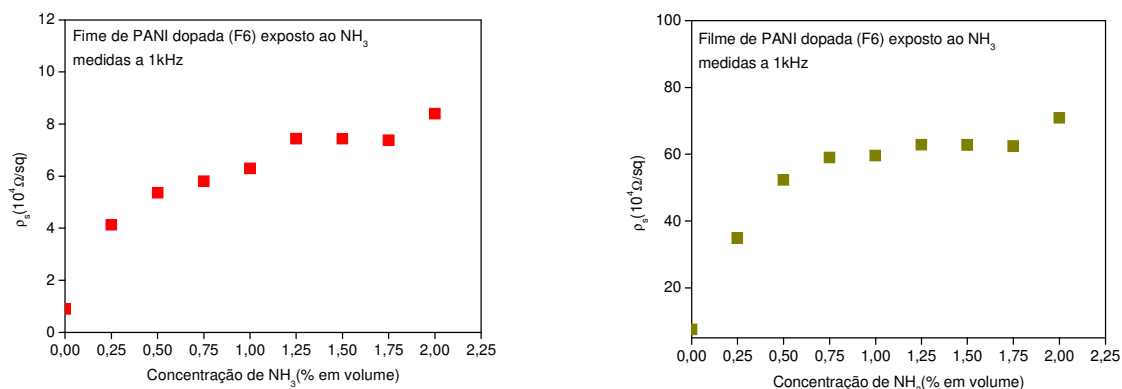
Para realização as medidas elétricas, dos filmes de PANI dopados, quando expostos ao NH<sub>3</sub> foi montado um sistema simples como ilustrado na Figura 52.



**Figura 52:** Ilustração de um sistema montado para detecção de gás amônia.

Dentro de um kitassato foi colocado o filme de PANI, a ser sensibilizado pelo  $\text{NH}_3$ . Os contatos elétricos foram inseridos através da rolha até o filme, e conectados ao analisador de impedância. O sistema foi fechado e aterrado eletricamente. No orifício onde é a seringa com  $\text{NH}_3$ , colocou-se uma tampa de borracha para que o gás introduzido não saísse do sistema. O  $\text{NH}_3$  foi retirado de um balão, contendo 100 mL de hidróxido de amônio concentrado ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Este balão foi imerso em um béquer contendo água, o qual foi mantido a temperatura de  $23^\circ\text{C}$ . Como a proposta deste trabalho é confeccionar um sensor de PANI depositado em papel, para detectar  $\text{NH}_3$  no ambiente, todas as medidas foram realizadas com ar dentro do kitassato e todo o sistema foi mantido a  $23^\circ\text{C}$ .

Na Figura 53a e 53b apresenta-se o gráfico da resistividade de superfície em função da porcentagem (em volume) de  $\text{NH}_3$ , para um filme de PANI composto por seis impressões (F6) sobre ambos os substratos. Pelo gráfico da Figura 53a, observa-se que a resistividade de superfície aumenta, quando se aumenta a porcentagem de  $\text{NH}_3$ . Pode-se observar que ao se inserir 0,25% de  $\text{NH}_3$  em volume no sistema, a resistividade aumenta cerca de 5 vezes e a 2% a resistividade aumenta cerca de 9 vezes.



**Figura 53a:** Gráfico da resistividade de superfície x porcentagem (em volume) de  $\text{NH}_3$ , a 1 kHz, do filme de PANI dopada com seis impressões sobre papel comum. **Figura 53b:** Gráfico da resistividade de superfície x porcentagem (em volume) de  $\text{NH}_3$ , a 1 kHz, para um filme F6, depositado sobre papel fotográfico.

No gráfico da Figura 53b observa-se que a resistividade de superfície aumenta com a porcentagem de  $\text{NH}_3$  para filmes de PANI dopada, sobre substrato de papel comum. Ao inserir 0,25% de  $\text{NH}_3$  no sistema, a resistividade aumenta cerca de 5 vezes e para a concentração de 2% a resistividade aumenta cerca de 10 vezes.

Estes resultados preliminares permitem afirmar que o sensor é sensível a amônia. Observa-se nos gráficos das figuras 53a e 53b que para filmes sobre papel comum a saturação ocorre para concentrações maiores de  $\text{NH}_3$  em relação aos filmes sobre papel fotográfico. Ressalta-se que a sensibilidade e o tempo de resposta devem ser melhor estudados e que dependem fortemente do substrato e da geometria do sensor.

## 6-Conclusão

Ao longo do trabalho foi necessário desenvolver alguns procedimentos para superar as dificuldades na preparação e deposição da tinta de PANI por impressora jato de tinta térmica. No entanto, mostrou-se que a tinta de PANI deve ser preparada de forma a conter um mínimo de 75% do volume em água. A tinta resultante é estável e não apresentou mudanças nas propriedades de oxidação da PANI. Através do aprimoramento e do tratamento da tinta de PANI pode-se obter filmes bastante uniformes. A necessidade de introdução de água nas tintas de PANI mostra que para se depositar algum tipo de polímero, por impressora jato de tinta térmico, este deve ser solúvel em água, o que se torna um desafio, pois, a maioria dos polímeros condutores e semicondutores são solúveis em solventes orgânicos, os quais possuem altos pontos de ebulição.

Foram obtidos resultados satisfatórios dos filmes de PANI dopados e desdopados impressos sobre substratos de papel comum e fotográfico utilizando a técnica de impressão jato de tinta. Observou-se a boa qualidade dos filmes, dado pelas caracterizações morfológicas por microscopia óptica e pelas caracterizações elétricas DC e AC. Por fim, obtiveram-se resultados aceitáveis da detecção de gás amônia empregando os filmes produzidos.

As caracterizações DC indicam que filmes dopados e desdopados, depositados sobre papel comum e fotográfico, apresentam características ôhmicas. Já as caracterizações AC mostram que os filmes desdopados de PANI, depositados sobre ambos os substratos, se comportam como uma associação em paralelo de um capacitor e um resistor, onde a capacitância possui valores da ordem de  $10^{-11}$  F. Após a dopagem, o comportamento RC não é mais observado. As relaxações dielétricas se deslocam para altas frequências nos filmes depositados sobre ambos os substratos, indicando que o capacitor não contribui mais para o circuito equivalente e este passa a ser representado apenas por um resistor, cuja resistência é da ordem de  $10^5 \Omega$ . Verifica-se, ainda, que a resistividade de superfície dos filmes desdopados e dopados nos dois tipos de substrato, decrescem, de forma não linear com o aumento do número de impressões. A dopagem dos filmes reduz a resistividade dos mesmos em cinco ordens de grandeza para filmes depositados sobre papel comum e cerca de quatro ordens de grandeza para filmes sobre papel fotográfico, sendo que estas propriedades são compatíveis com as de um filme condutor. O substrato de papel comum contribui na condutividade possivelmente devido a maior capacidade de absorção da PANI, em relação ao papel fotográfico.

Os resultados apresentados sobre a detecção de gás amônia permitem inferir que houve respostas do sensor, já que o filme produzido detectou 0,25% de  $\text{NH}_3$  (em volume) dentro de uma atmosfera a pressão e temperatura ambiente. Verificou-se que a resistividade do sensor cresce em ambos os substratos, no entanto, sobre papel comum o sensor mantém respostas para

concentrações acima de 1,25%, enquanto que para os substratos de papel fotográfico a resposta não é tão significativa. O trabalho apresentado tem o mérito de mostrar o domínio da metodologia de preparação de tintas poliméricas, as técnicas de caracterização, e a viabilidade de se produzir dispositivos utilizando-se substratos de papel, tendo a impressão jato de tinta como técnica de deposição.

## 7-Referências

- 1 **Macromoléculas e polímeros**, Jean Richard Dasnoy Marinho, *Barueri: Manole c2005*.
- 2 **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, Sebastião V. Canevarolo Júnior, *São Paulo: Artlibre 2002*.
- 3 **Dispositivos flexíveis de monitoramento de pH e de deflexão mecânica à base de polianilina**, Silmar A. Travain, Rodrigo F. Bianchi, *Departamento de Física-UFOP*, Enia M. L. Colella, Adnei M. de Andrade, *Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos-EPUSP*, José Alberto Giacometti, *Faculdade de Ciências e Tecnologia-UNESP*.
- 4 **Polímeros Eletrônicos: novos materiais para o século 21 e suas potenciais aplicações no agronegócio**, Paulo Sérgio de Paula Herrmann Jr., *pesquisador da Embrapa instrumentação agropecuária-São Carlos e pesquisador associado da universidade Texas em Dallas junto a Universidade da Pensilvânia*.
- 5 **Writing with conducting polymer**, R. A. de Barros, C. R., W. M. de Azevedo, *Synthetic metals 155 (2005) 35-38*.
- 6 **Polianilina: síntese, estrutura e propriedades**, Luiz Henrique c. Mattoso, *Química nova 19(4) 1996*
- 7 **Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais**, Rita Aparecida Zoppi e Marco A. de Paoli, *Química nova 16(6) 1993*.
- 8 **Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras**, Maia, D. J.; De Paoli M-A; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; Neves, S., *Química Nova, 23 (2000), 204-215*.
- 9 **Emulsion polymerization process for organically soluble and electrically conducting polyaniline**, P. J. Kinlen, J. Liu, Y. Ding, C. R. Graham, and E. E. Remsen, *Macromolecules, 1998, 31, 1735-1744*.
- 10 **Water soluble polyaniline**, J. Laska, J. Widlarz, *Synthetic metals 135-136 (2003) 261-262*.
- 11 **Organic-transistor-based flexible pressure sensors using ink-jet-printed electrodes and gate dielectric layers**, Yoshiaki Noguchi, Tsuyoshi Sekitani, and Takao Someya, *Applied physics letters 89, 253507 (2006)*.
- 12 **Humidity sensors fabricated with photo-curable electrolyte inks using an ink-jet printing technique and their properties**, Nam-Bu Cho, Tai-Ho Lim, Young-Min Jeon, Myoung-Seon Gong, *Sensors and actuators b (2007)*.
- 13 **An HRP-based amperometric biosensor fabricated by thermal inkjet printing**, L. Setti, A. Fraleoni-Morgera, I. Mencarelli, A. Filippini, B. Ballarin, M. Di Biase, *Sensors and actuators 126 (2007)*
- 14 **An amperometric glucose biosensor prototype fabricated by thermal inkjet printing**. L. Setti, A. Fraleoni-Morgera, B. Ballarin, A. Filippini, D. Frascaro, C. Pianna, *Biosensors and bioelectronics 20 (2005) 2019-2026*.
- 15 **Inkjet-Printed Polymer Films for the Detectiln of Organics Vapors**. Mohammed F. Mabrook, Christopher Pearson, and Michael C. Petty, *IEEE Sensors journal, vol. 6, no 6, (December 2006)*
- 16 **Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjet printed polyanilina nanoparticles**, Karl Crowleya, Aoife Morrina, Aaron Hernandez, Eimer O'Malleya, Philip G. Whittenb, Gordon G. Wallace b, Malcolm R. Smytha, Anthony J. Killarda, *Talanta 77 (2008) 719-717*
- 17 **An aqueous ammonia sensor based on an inkjet-printed polyaniline nanoparticle-modified electrode**. Karl Crowley, Eimer O'Malley, Aoife Morrin, Malcolm R. Smyth and Anthony J. Killard. *THE ANALYST*, 2008, 133, 391-399.
- 18 **Estimativa de bem estar de frango de corte em função da concentração de amônia e grau de luminosidade no galpão de produção**, Adrian N. Owada, Irenilza de A. Naas, Daniella J. de Moura, *Eng. Agríc., Jaboticabal, v.27, n.3, p.611-618, set./dez.2007*
- 19 **Sensor de amônia baseado em filmes finos de polianilina para criadouros de frangos de corte**. Mauricio Pereira Regaço, *Dissertação de mestrado, Escola politécnica da Universidade de São Paulo (2006)*.
- 20 **Estudo da tecnologia de impressão por jato de tinta para deposição de filmes de polianilina**, Adriana Fátima Ferreira dos Santos, *Dissertação de mestrado, Escola politécnica da Universidade de São Paulo (2006)*.
- 21 **All-polymer RC filter circuits fabricated with inkjet printing technology**, Bin Chen, Tianhong Cui, Yi Liu, Kody Varahramyan, *Solid state electronics 47(2003)841-847*.
- 22 **Retardation of Plateau-Rayleigh instability: A distinguishing characteristic among perfectly wetting fluids**, John Mccuan.
- 23 **An experimental of inkjet receptive coatings**, Erik Svanholm.
- 24 **On the instability of jets**, Lord Bayleigh, *Read November Uth, 1878*.
- 25 [http://www.imaging.org/resources/web\\_tutorials/inkjet.cfm](http://www.imaging.org/resources/web_tutorials/inkjet.cfm). Acessado em 20/02/09.
- 26 **Printability and ink-coating interactions in inkjet printing**, Erik Svanholm.
- 27 **Considerations in high-speed, commercial quality inkjet printings**, J. A. Stephen Viggiano, Principal imaging scientist, *Imagination 1:3, 2-4 (2000)*.
- 28 **Ethacryl p dispersant products for pigments-inks**, Lyondell chemical company, *Technical data (2004)*
- 29 **Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices**, Hebner, T. R.; Wu, C. I.; Macy, D. ; Lu, M. H.; Sturm, J. C., *Applied physics letters, 72, 519-520 (1998)*.
- 30 **Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices**, Wu C. C.; Wu C. I.; Sturm J. C.; Kahn A.; *Applied physics letters, 70, 1348-1350 (1997)*.

- 
- 31 **Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: I. polymer light-emitting logo**, Jayesh Bharathan, Yang Yang, *Applied physics letters*, vol 72, numb. 21 (25 may 1998)
  - 32 **Dual-color polymer light-emitting pixels processed by hybrid inkjet printing**, Jayesh Bharathan, Yang Yang, Shun Chi Chang, *Applied physics letters*, vol 73, numb. 18 (2 november 1998)
  - 33 **High-resolution inkjet printing all-polymer transistor circuits**, H. Sirringhaus, et al, *Science*, 290, 2123 (2000).
  - 34 **Flexible display enabling technology**, Wagner S., Fonash S. J., Jackson T, N., Sturm J. C., proc. SPIE 4342, presented at SPIE Symp, Orlando FL, 226-244 (2001).
  - 35 **Inkjet printed via-hole interconnection and resistors for all-polymer transistor circuits**, Takeo Kawase, Hennig Sirringhaus, Richard H. Friends, Tatsuya Shimoda, *Advanced materials*, 2001, 13, no 21, November 2.
  - 36 **All-polymer capacitor fabricated with inkjet printing technique**, Yi Liu, Tianhong Cui, Kody Varahramyan, *solid states electronics*, 47 (2003) 1543-1548.
  - 37 **Fabrication of water dispersible polyaniline-poly(4-styrenesulfonate) nanoparticles for inkjet printed chemical-sensor applications**, Jyongsik Jang, Jungseok Ha, Joonhyuk Cho, *Advanced materials*, 2007, 19, 1772-1775.
  - 38 **Inkjet printing for materials and devices**, Paul Calvert, *Chemical materials* 2001, 13, 3299-3305.
  - 39 **The fabrication and characterization of inkjet printed polyaniline nanoparticle films**, Aoife Morrin, Orawan Ngamna, Eimer O Malley, Nigel Kent, Simon E. Moulton, Gordon G. Wallace, Malcolm R. Smyth, Anthony J. Killard, *Electrochimica acta* 53 (2008) 5092-5099.
  - 40 **Polymerization of aniline in the presence of DBSA in a aqueous dispersion**, Y. Haba, E. Segal, M. Narkis, G. I. Titelman, A. Siegmann, *Synthetic metals* 106 (1999) 59-66.
  - 41 **Aqueous polyaniline suspensions: chemical oxidative polymerization of dodecylbenzene-sulfonic acid aniline salt**, Noriyuki Kuramoto, Atsuro Tomita, *PII: S0032-3861(96)00861-0*.
  - 42 **Fundamentos de reologia de polímeros**, Rômulo Feitosa Navarro, *Caxias do Sul, EDUCS* 1997.
  - 43 **Reologia de polímeros fundidos**, Rosário Élidias Suman Bretãs, Marcos A. D'Avila, São Carlos, *edUFSCAR*, 2000.
  - 44 **Mecânica dos fluidos**, Tufi Mamed Assy, *São Paulo, grêmio politécnico*, 1975.
  - 45 **Física II-termodinâmica e ondas**, Hugh D. Young, Roger A. Freedman, *São Paulo, Addison wesley*, 2008.
  - 46 **Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial**, Behring J. L., Lucas M., Machado C., Barcellos I.O, *Química nova* 27, 492 (2004).
  - 47 **Impedance spectroscopy theory, experiment, and application**. Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald. 2 ed. Wiley-interscience (2005)
  - 48 **Estudos em filmes de poli(tereftalato de etileno) recoberto com polianilina condutora**, Aldo Eloizo Job, Tese de doutorado, Interunidades em Ciência e Engenharia de Matérias, do IFSC, IQSC e EESC, São Carlos-SP (1998)
  - 49 **Ficha de segurança**