



**UNIVERSIDADE ESTADUAL
PAULISTA**

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA DE
POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA E
POLI(O-METOXIANILINA) E SUA AVALIAÇÃO COMO
SENSOR.**

WILLIAM FERREIRA ALVES

Dissertação para obtenção do
grau de Mestre em Ciência dos
Materiais apresentada ao programa de
Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Darcy Hiroe Fujii Kanda

Ilha Solteira – SP
2005

*"Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente você
estará fazendo o impossível".*

São Francisco de Assis

*Aos meus pais, José e Gloria e aos
meus irmãos, Patrícia e Wederson
pelo incentivo, dedicação e carinho.
Obrigado por vocês existirem em
minha vida!*

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Darcy Hiroe Fujii Kanda, que, pela sua paciência e dedicação como orientadora e, principalmente, pela sua amizade, não mediu esforços para me proporcionar a oportunidade de adquirir novos conhecimentos e evoluir como pessoa.

Em especial, aos Professores Doutores Luiz Francisco Malmonge e José Antônio Malmonge, pela orientação, auxílio, amizade e dedicação, quando solicitados.

Aos Professores Doutores do Departamento de Física e Química, pela suas amizades.

Ao Prof. Dr Luiz Henrique Capparelli Mattoso e aos funcionários e pós-graduandos da Embrapa CNPDIA, pelo apoio e pela orientação nas medidas elétrica na língua eletrônica.

Ao Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice, pelo material fornecido para execução deste trabalho.

Às secretárias, do Departamento de Física e Química, Nancy e Rosemary, e à servidora Elza, pela atenção e amizade.

Aos técnicos de laboratório, Gilberto e Levi, pela amizade e orientações prestadas.

Aos servidores administrativos da biblioteca, pelo atendimento e atenção.

Aos colegas e amigos, Patrini, Reginaldo, Egiane, Cristiano, Elio, Cleber, Augusto, Paulo, Cícero, Marcos, Alailson, Fernanda, Gilson, Giovana, Antonio Rafael, Denise, Fabiane, Leandro, Geovanna, Nair, Patrícia, Idalci, Nilcynéia,

Renata, Renato, Sílvia, Raphael, Alberto, e a todos do departamento, pela feliz convivência, pelo companheirismo no decorrer do curso e durante a conclusão das disciplinas.

Aos meus amigos e amigas, Jorge, Eduardo, Adriano, Sergio, Reinaldo, Carlinhos, Higor, Silvio, André L. M. O., André Faria, Carolina Rigos, Anderson, Valquiria Aragão, Cristiane Silveira, Sergio, Edward, Rodrigo, Suzan Carla, Tadeu, Elidia, Fabiano, Eliana e Fátima.

Aos familiares e amigos, que, mesmo à distância, contribuíram para o sucesso aqui conquistado.

Agradeço a CAPES, FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

Publicações em Anais

MALMONGE, J. A., KANDA, D. H. F., ALVES, W. F., MALMONGE L F, MATTOSO, L. H. C. BLENDAS DE POLIURETANO E POMA In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004, Porto Alegre - RS. **Anais Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciencia dos Materiais.** , 2004. p.43 – 43

MALMONGE, J. A., KANDA, D. H. F., ALVES, W. F., MATTOSO, L. H. C Influence of solvents on polyurethane preparation In: **M A C R O 2 0 0 4 - 40th IUPAC World Polymer Congress**, 2004, Paris. , 2004.

MALMONGE, J. A., KANDA, D. H. F., ALVES, W. F., MALMONGE L F, MATTOSO, L. H. C, INFLUÊNCIA DE SOLVENTES NA PREPARAÇÃO DE FILMES DE POLIURETANO In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciencia dos Materiais, 2004, Porto Alegre - RS -Brasil. **Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.** , 2004. p.86 - 86

SUMARIO

Publicações em Anais.....	i
SUMARIO	ii
LISTA DE FIGURA.....	iv
LISTA DE TABELA	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xii
CAPITULO 1.....	13
1 - INTRODUÇÃO.....	13
2 - OBJETIVO	15
CAPITULO 2.....	16
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 - Polímeros.....	16
2.2 - Polímeros Naturais	16
2.3 - Polímeros Sintéticos	17
2.4 - Polímeros Isolantes	17
2.5 - Polímeros Condutores	18
2.5.1- Polianilina.....	20
2.5.2 – Dopagem Química.....	22
2.6 - Poliuretanos.....	24
2.7 – Polímeros condutores em sensores.....	34
2.8 – Espectroscopia de impedância	37
CAPITULO 3.....	42
3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	42
3.1 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	42
3.2 - Espectroscopia na região do infravermelho.....	42

3.3 - Espectroscopia na região ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-vis-NIR).....	43
3.4 - Microscopia óptica (MO)	43
3.5 – Medidas elétricas ac em sensores	43
3.6 – Medidas de condutividade elétrica	44
3.7 - Difração de raios X	46
3.8 - Preparação dos filmes	46
3.9 - Síntese química da POMA.....	49
3.10 - Preparação das blendas	50
3.11 – Microeletrodos interdigitalizados	52

CAPITULO 4..... 53

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1 – Resultados de um estudo preliminar	53
4.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	55
4.2.1 – Tempo de cura dos filmes de pré-polímero e PUR sem e com a presença de solventes.....	56
4.2.3 – Tempo de cura das Blendas PUR/POMA.....	63
4.3 – Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)	69
4.3.1 – Análise de T_g do PUR	69
4.3.2 – Análise de T_g na blenda PUR/POMA.....	71
4.4 – Espectroscopia de absorção de luz na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-vis-NIR)	72
4.5 – Medidas de condutividade elétrica.....	82
4.6 – Análise por difração de raios X	85
4.7 – Análise por espectroscopia de Impedância.....	87
4.7.1 - Fabricação dos filmes depositados por <i>spin coating</i>	88
4.7.2 - Estudo dos sensores por Impedância	92

CAPITULO 5..... 112

5 –CONCLUSÕES	112
SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

LISTA DE FIGURA

Figura 1 - Comparação da condutividade de alguns materiais condutores, PA = Poliacetileno, Pani = Polianilina, PP = Poli(p-fenileno) e PPI = Polipirrol ²	20
Figura 2 - Estrutura geral da polianilina.....	21
Figura 3 - Estados de oxidação da polianilina.	21
Figura 4 - Mecanismo de dopagem da polianilina.....	23
Figura 5 - Reação da formação de pré-polímero.....	25
Figura 6 - Estrutura geral dos (a) poliéteres e (b) poliésteres.....	25
Figura 7 - Principais isocianatos presentes no mercado (a) TDI tolueno diisocianato e (b) MDI metileno difenil isocianato.	26
Figura 8 - Estrutura química representativa do óleo Ricinus Communis.....	29
Figura 9 – Gráficos de produção brasileira de mamona. Segundo a CONAB ⁴²	30
Figura 10 - Representação no plano complexo da impedância.....	38
Figura 11 - Representação esquemática da interface eletrodo metálico/polímero/solução, considerando a dupla camada elétrica de duas possíveis maneiras: (a) dupla camada formada pela interface polímero/solução e (b) formada pela interface eletrodo metálico/polímero ^{53,54}	40
Figura 12 - Método de quatro pontas para medidas de condutividade das blendas .	45
Figura 13 – Esquema básico do método de duas ponta para medidas de condutividade das blendas; (a) amostra metalizada e (b) esquema de medida de condutividade.	45
Figura 14 - Diagrama em bloco para obtenção de filmes de (a) Poliuretano puro, (b) PUR/NMP e (c) PUR/CLO.	49
Figura 15 - Diagrama esquemático da síntese química da POMA.....	50
Figura 16 - Diagrama esquemático em bloco do procedimento usado para obtenção das blendas.	51
Figura 17 - Ilustração de um microeletrodo interdigitalizados (a) vista frontal e (b) vista frente ampliado de um par de dígitos.	52
Figura 18 - Filme de (a) PUR/CLO, (b) PUR/NMP e (c) PUR. Após a evaporação do solvente e a cura do material.....	54

Figura 19 – Microscopia Óptica do Filme de (a) PUR/CLO aumento de 200x, (b) PUR/NMP aumento de 100x e (c) PUR aumento de 200x. Após a evaporação do solvente e a cura do material.....	55
Figura 20 - Espectro de infravermelho de um filme de pré-polímero puro colocado em uma pastilha de KBr.	57
Figura 21 - Espectro de infravermelho de um filme de poliuretano puro (PUR) após 16 dias de cura, colocado em uma pastilha de KBr.	57
Figura 22 - Espectros de infravermelho de filmes de PUR obtidos após 1, 3, 14 e 16 dias de misturados com poliol e pré- polímero.	58
Figura 23 - Espectros de infravermelho de filmes de PUR/NMP obtidos após 20, 60,120 e 200s.....	59
Figura 24 - Espectros de infravermelho do (a) do filme de Pré-polímero /NMP obtido 20, 40, 60 e 70s, após misturado o pré-polímero com o NMP. No detalhe o espectro ampliado do pico de isocianato na região de $2500 - 2000\text{ cm}^{-1}$ e (b) N-metil-2-pirrolidione puro.	60
Figura 25 – Possível reação química do Pré-polímero com solvente NMP.....	61
Figura 26 - Espectro de infravermelho de filmes de pré-polímero/CLO obtidos após 9 dias , de misturados pré-polímero com clorofórmio.	62
Figura 27 - Espectros de infravermelho de filmes de PUR/CLO obtidos após 0, 3, 12 e 14 dias.	62
Figura 28 - Espectro de infravermelho do filme do POMA.	63
Figura 29 - Espectros de infravermelho da blenda na forma de filme de PUR/POMA 50/50, após 0, 4, 14 e 16 dias.	65
Figura 30 - Reação esquemática do isocianato com POMA.....	66
Figura 31 - Espectros de infravermelho ampliada da blenda de filme PUR/POMA 50/50, para melhor visualização da banda 752 cm^{-1}	67
Figura 32 - Espectros de infravermelho do filme PUR/POMA 10/90, após 4, 7 e 16 dias.....	68
Figura 33 - Espectros de infravermelho do filme Pré-polímero/POMA 50/50, após 0, 1, 5 e 12 dias.....	68
Figura 34 – Termogramas de DSC dos filmes; (a) PUR/NMP, (b) poliol e (c) PUR/CLO. Taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	70

Figura 35 - Termogramas de DSC dos filmes (a) PUR pura, (b) PUR/CLO, de PUR/POMA (c) 90/10 e (d) 80/20. Taxa de aquecimento de 10°C/min.	71
Figura 36 - Espectros de Uv-Vis-NIR do filme fino de: (a) PUR/POMA 50/50, (b) POMA pura e (c) PUR puro.	73
Figura 37 - Espectros de Uv-Vis-NIR da (a) POMA desdopada e dopada após 5 minutos em solução aquosa de HCl 1M e (b) PUR/POMA 50/50, após 0, 4, 10 e 30 minutos de imersão em uma solução de HCl 1M.	74
Figura 38 - Espectros de Uv-Vis-NIR da (a) POMA desdopada e dopada após 5 minutos de imersão na solução aquosa de TSA 1M e (b) PUR/POMA 50/50, após 0, 2, 4, 10, 30, 60 e 80 minutos de imersão em uma solução de TSA 1M.	76
Figura 39 - Espectros de Uv-Vis-NIR da (a) POMA após 5 minutos após a imersão em uma solução aquosa de CSA 1M e (b) PU/POMA 50/50, após 0, 2, 4, 10, 30, 60, 120, 360 minutos e 30 horas de imersão em uma solução de CSA 1M.	77
Figura 40 - Representação estrutural dos ácidos.	78
Figura 41 - Espectros de Uv-Vis-NIR da (a) POMA após 1, 5, 10 e 60 minutos após a imersão em uma solução de TSA/DMF 1M e (b) PUR/POMA 50/50, após 0, 2, 4, 10, 20 minutos e 42 horas de imersão em uma solução de TSA/DMF 1M.	80
Figura 42 - Espectros de Uv-Vis-NIR da (a) POMA após 1, 5, 10, 40 e 70 minutos de imersão em uma solução de CSA/DMF 1M e (b) PUR/POMA 50/50, após 0, 2, 4, 10, 20, 120 e 320 minutos de imersão em uma solução de CSA/DMF 1M.	81
Figura 43 - Gráfico de condutividade das blendas dopadas em solvente DMF (a) 80/20 e (b) 90/10.	83
Figura 44 – Gráficos da condutividade em função do tempo em hora, para blenda 80/20 dopada com HCl, TSA e CSA 1M e blenda 90/10 dopada com HCl 1M.	84
Figura 45 - Difratoograma de raios X do filme de (a) PUR/CLO curado e (b) PUR puro.	86
Figura 46 - Difratoograma de raios X das blendas PUR/POMA (m/m) após cura do (a) 95/05, (b) 90/10 e (c) 80/20.	86
Figura 47 – Microscopia Óptica dos filmes finos de POMA em 200x. (a) filme de POMA em concentração de 3% rotação de 500 rpm, (b) filme de POMA em concentração 2% rotação de 1500 rpm, (c) filme de POMA em concentração de 2% em rotação de 1000 rpm e (d) em concentração de 2%, dupla camada.	89
Figura 48 - Espectro de UV-vis da POMA em 0,5% em concentração (m/v) da intensidade de Absorbância (em 600 nm) para diferentes rotações.	91
Figura 49 - Espectro de UV-vis da POMA em 1% em concentração (m/v) da intensidade de Absorbância (em 600 nm) para diferentes rotações.	91

Figura 50 - Espectro de UV-vis-NIR dos filmes depositados sobre substrato de vidro contendo eletrodo interdigitalizado.	94
Figura 51 - Medidas da capacitância em função da frequência dos sensores em diferentes soluções (a), (b), (c), (d) e (e). O gráfico em detalhe foi inserido para melhor visualização (sem HCL).....	97
Figura 52 - Medidas de Capacitância em 500 Hz com diferentes concentração Molar de HCl, NaCl, Sacarose e Água em cada sensores.	98
Figura 53 - Medidas de Capacitância em 500 Hz com diferentes concentração Molar de HCl, NaCl, Sacarose e Água em cada sensores. Sem o HCl 50 mM, para melhor visualização.	99
Figura 54 - Gráfico de capacitância em função da frequência dos 5 sensores em (a) água pura e (b) NaCl 5mM.	100
Figura 57- Gráficos da Capacitância em função da frequência dos (a) sensor 1, (b) sensor 7 e (c) sensor 10. Medidos em HCl 5 e 50 mM, NaCl 5×10^{-3} , 5×10^{-4} , 5×10^{-6} e 5×10^{-8} M, Sacarose 50 mM e Água ultra pura. Gráfico no detalhe para visualização.	103
Figura 58 - Gráfico em barras para diferenciação das soluções em uma frequência de 500 Hz com diferentes concentrações: HCl, NaCl, Sacarose e Água, para cada sensor.	104
Figura 59 - Gráficos de Capacitância em função da frequência das blendas PUR/POMA: (a) 10/90, (b) 30/70 e filme (c) POMA. Medições em HCl 5mM com variação da rotação.	106
Figura 61 - Gráfico de capacitância em função da frequência, para os sensores, (a) S1 – 30/70 e (b) S2 – 10/90, em blendas de PC1 POMA/clorofórmio.	110
Figura 62 - Gráfico de capacitância em função da frequência, para os sensores, (a) SS3 – 10/90 e (b) SS9 – 30/70, em blendas de PC2 POMA/clorofórmio.	111

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Demanda mundial de PU por região (1000 t).....	26
Tabela 2 - Produção de PU na América Latina 1998-2008 (1.000 t).....	27
Tabela 3 - Comparativo de área, produtividade e produção. Safra 2002/2003 e 2003/2004 ⁴⁰	31
Tabela 4- Frequência atribuída para grupos funcionais mais importantes para a poli(o-metoxianilina) na região do infra vermelho ^{29,58,60,61}	64
Tabela 5 - Limite de detecção biológico humano ⁵¹	93
Tabela 6 - Especificação dos sensores em relação ao conteúdo de POMA na blenda em rotação de 3100 rpm.	94
Tabela 7 - Especificação dos sensores em relação ao conteúdo de POMA na blenda suas respectivas rotações.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS

EB -	Base de esmeraldina
ES -	Sal de esmeraldina
NMP -	N-metil-2-pirrolidinone
DMF -	N,N-Dimetilformamida
HCl -	Ácido Clorídrico
CSA -	Ácido canforssulfônico
TSA -	Ácido tolueno sulfônico
FTIR -	Infra Vermelho com Transformada de Fourier
DSC -	Calorimetria Diferencial de Varredura
POMA -	Poli(o-metoxianilina)
PUR -	Poliuretano derivado do óleo de mamona
PU	Poliuretano
UV-vis-NIR -	Ultravioleta, visível e região do infravermelho próximo
Pani -	Polianilina
-NCO -	Grupo isocianato
PC1	Filme ou blenda com 0,5% de POMA em 100 ml de Clorofórmio
PC2	Filme ou blenda com 1% de POMA em 100 ml de Clorofórmio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico

RESUMO

A mistura de um ou mais polímeros é muitas vezes uma alternativa de se obter um novo material que apresente propriedades desejáveis não encontradas nos componentes individuais. No caso da mistura de polímeros condutores com polímeros isolantes convencionais, tem-se como resultado, em geral, uma blenda como um terceiro material que apresenta boa propriedade mecânica e condutividade elétrica alta que potencializam aplicações como dissipadores de cargas eletrostática, blindagem eletromagnética entre outras. A polianilina (Pani) e sua derivada poli(o-metoxianilina) (POMA) destaca-se entre os polímeros condutores devido à sua ampla faixa de propriedades elétricas, eletroquímicas e ópticas associadas à estabilidade química em condições ambientais e facilidade de síntese. Embora a POMA apresente menor condutividade elétrica em relação a Pani, ela tem a vantagem de ser solúvel em uma variedade maior de solventes. Neste trabalho, filmes de blendas de Poliuretano (PUR) derivada do óleo de mamona e POMA foram obtidos pelo método “*casting*” (filmes auto sustentáveis) e também sobre eletrodos digitalizados pelo método de “*spin coating*”. Foi essencial a utilização do clorofórmio como solvente durante a preparação das blendas. Os filmes foram caracterizados usando as técnicas de UV-vis-NIR, FTIR, DSC, Raios X e espectroscopia de impedância. Os espectros UV-Vis-Nir e FTIR das blendas apresentaram as mesmas bandas características da POMA no estado não dopado. A capacitância foi medida no intervalo de 100 a 10MHz em soluções de sacarose, NaCl, HCL e água pura. Os valores das capacitâncias dependeram tanto da concentração das soluções como do conteúdo de POMA na blenda. As diferenças entre os valores da capacitância para

as diferentes soluções foram maiores para as blendas proporcionalmente com maiores conteúdos de POMA. Os resultados das técnicas citadas indicaram que a blenda PUR/POMA obtida tem potencial para ser utilizada como sensor.

ABSTRACT

The incorporation of conducting polymer into a conventional polymer matrix has received considerable attention in the last decade because of the possibility of combining the good processability and mechanical performance of the conventional polymer with the electrical and optical properties of conducting polymer. Among conducting polymers, polyaniline (PANI) and its derivatives have been extensively used because of the low cost of raw material, ease of synthesis and environmental stability. Although poly(o-methoxyaniline) (POMA) shows less electric conductivity than PANI, it has the advantage of being soluble in a higher variety of solvent. In this work, flexible films from blends of polyurethane based on castor oil (PUR) and POMA with different composition were obtained by casting (free-standing). Films were also obtained on glass substrate containing gold interdigitated electrodes by spin coating (sensors). The free-standing films were characterized by UV-vis-NIR spectroscopy and capacitance measurement. Chemical reaction between POMA and Polyurethane was observed by FTIR spectrum analyses. The glass transition temperature of the blend shifted to lower temperature as the POMA content was increased. The X-ray diffraction spectrum showed the POMA phase formation in the blend to high content of POMA. The UV-Vis-NIR absorption spectra showed that chemical reaction between the polymers does not affect the electronic transition of the conducting polymer. Different types of aqueous solution of NaCl, HCl, sucrose and pure water could be distinguished through capacitance measurement. The capacitance values are dependent of POMA content. As higher is the content of POMA more sensitive is the sensor.

CAPITULO 1

1 - INTRODUÇÃO

Um histórico sobre tecnologia de polímeros evidenciaria, sem dúvida alguma, que uma das propriedades mais importantes destes materiais sintéticos era a capacidade de comportar-se apenas como excelentes isolantes elétricos, tanto para alta frequência quanto para altas voltagens^{1,2,3,4}. No entanto, em 1977, Shirakawa et. al^{5,6,7,8,9} descobriram uma nova classe de polímero condutor orgânico, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir eletricidade^{3,6}. Os membros desta nova classe de materiais possuem uma característica em comum: longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia¹, dando-lhe boas propriedades elétricas, não garantindo, entretanto, boas propriedades mecânicas. Assim, misturas de polímeros convencionais com polímeros condutores formando Blendas têm sido estudadas visando à obtenção de novos materiais⁷, a serem usados como radares, revestimento, sensores, blindagem eletromagnética entre outros, aplicações estas que requerem um material estável eletricamente e com boas propriedades mecânicas. Os polímeros condutores mais comumente usados são o polipirrol^{8-10,11,12} e a polianilinas^{3,4,13,14,15}.

As polianilinas têm tido um grande destaque no campo dos polímeros condutores, devido à facilidade de síntese e dopagem, estabilidade química no estado dopado e alta condutividade elétrica. Entretanto, existem algumas

limitações que dificultam o uso da Pani em larga escala industrial, bem como outros polímeros condutores, estes materiais quando dopados, apresentam uma baixa solubilidade em solventes orgânicos, além da baixa resistência mecânica e dificuldades de processabilidade tanto em processos de fundição quanto em solução devido à rigidez da cadeia¹⁻⁴. Várias alternativas foram propostas para contornar estas limitações, uma delas consiste em se obter derivados de polianilina, com a introdução de grupos funcionais polares e de grupos alquila, ligados quimicamente a cadeia principal do polímeros^{3,4,10,14,16,17}.

Neste presente trabalho apresenta-se no Capítulo 2 uma revisão bibliográfica dos polímeros em geral, constando um estudo do poliuretano derivado do óleo de mamona, dos polímeros condutores, da técnica de impedância e dos métodos de obtenção de blendas. No Capítulo 3, apresenta-se o material utilizado, a preparação de filmes e os instrumentos de medidas. Em seguida, no Capítulo 4 estão os resultados obtidos e uma discussão sobre os mesmos. No Capítulo 5 apresenta-se a conclusão.

2 - OBJETIVO

Os objetivos deste trabalho foram a de obtenção e caracterização de blenda condutora a partir do poliuretano derivado do óleo de mamona e POMA e avaliar a possibilidade de sua aplicação como sensor gustativo, “língua eletrônica”.

CAPITULO 2

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Polímeros

Polímeros são compostos tanto orgânicos quanto inorgânicos, naturais ou sintéticos de alto peso molecular, caracterizado por seu tamanho, estrutura química e interações intra-e intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas por covalências, repetidas regularmente ao longo da cadeia denominadas meros^{18,19}.

2.2 - Polímeros Naturais

Os polímeros que ocorrem naturalmente, aqueles que são derivados de plantas e animais, têm sido usados por muitos séculos. Esses materiais incluem a madeira, a borracha, o algodão, a lã, o couro e a seda. Outros polímeros naturais como as proteínas, as enzimas, os amidos e a celulose, são importantes em processos biológicos e fisiológicos nas plantas e nos animais^{18,19}.

2.3 - Polímeros Sintéticos

Os polímeros sintéticos podem ser obtidos por meio de uma reação química denominada polimerização e a substância que lhe dá origem são chamadas de monômero. Muitos dos plásticos, borrachas e materiais fibrosos que nos são úteis nos dias de hoje constituem os polímeros sintéticos. Os materiais sintéticos podem ser produzidos de maneira barata e as suas propriedades podem ser administradas num nível em que muitas delas são superiores às suas contrapartes naturais. Entre algumas das aplicações, peças de metais e de madeira foram substituídas por polímeros, apresentando resultados satisfatórios além de serem produzidos a custos baixos^{18,19}.

2.4 - Polímeros Isolantes

São polímeros isolantes aqueles que são maus condutores de eletricidade, devido à falta de disponibilidade de grandes números de elétrons livres para participar do processo de condução. Podemos citar como exemplo, o polietileno, cuja condutividade está entre 10^{-15} a 10^{-17} S/cm. A aplicação de polímeros isolantes é muito ampla, abrangendo desde o uso em equipamentos eletro-eletrônicos até o emprego na fabricação de capacitores^{20,21,22}.

2.5 - Polímeros Condutores

A descoberta dos polímeros condutores intrínsecos tem atraído um grande número de pesquisadores, sejam eles de instituições de ensino e pesquisa como de indústrias. Esses novos materiais formam uma classe de polímeros orgânicos, “synthetic metals” ou metais sintéticos que unem a simplicidade de síntese orgânica com a condutividade de um metal, baseado na promessa de uma nova combinação de baixo peso, processabilidade e condutividade elétrica¹⁻⁴.

Os polímeros condutores têm ocupado posição de destaque, na revolução tecnológica e científica. Dando novas perspectivas na microeletrônica, principalmente na melhoria da confiabilidade, simplificação na manufatura e redução das perdas operacionais em relação aos equipamentos existentes. Sem dúvida, são materiais cujas características são devidas a sua versatilidade e ao baixo custo em relação aos materiais semicondutores inorgânicos⁵⁻⁹. Os polímeros condutores possuem um vasto campo de aplicações tecnológicas podendo serem utilizados em eletrodos de baterias recarregáveis, capacitores, isolantes eletromagnéticos, proteção anti-corrosiva, diodos emissores de luz, dispositivos eletrocromáticos, radares, sensores¹⁻⁷ etc. Alguns destes produtos já estão no mercado mundial produzidas pelas empresas especializadas, como por exemplo, produtos anti-corrosivos comercializada pela ORMECON™ (Alemanha)²³ e Zipperling (Alemanha)²⁴ em que utilizam em seus produtos a polianilina; componentes eletrônicos como a INVINT²⁵ e EEONYX²⁶ (Estados Unidos); controle eletrostático de superfície, produzida pela Milliken Chemical²⁷ (Estados Unidos) etc.

O desenvolvimento do primeiro polímero condutor intrínseco foi em 1978, por Chiang et al²⁸. Esses autores trataram o poliacetileno, na forma isolante, com ácido ou base de Lewis aumentando a condutividade, em até 13 ordens de grandeza, tornando-o condutor elétrico¹⁻⁵. O que tornou este polímero em material condutor, foi a facilidade com que o sistema de dupla ligação conjugada, poderia ser oxidado ou reduzido. Ou seja, os elétrons de caráter π podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula. No entanto, pela instabilidade térmica e ambiental, este polímero sem propriedades típicas dos plásticos não se tornou de imediato um material com aplicações tecnológicas importantes como se esperava¹⁻⁵. No entanto, com a publicação dos trabalhos de *Chiang et al*²⁸, outros polímeros condutores vêm sendo ainda hoje extensivamente investigados com o objetivo de superar estas dificuldades. A polianilina^{3,4,13,15}, polipirróis^{9,10} e politiofenos⁸ são os que oferecem as maiores possibilidades de aplicação, devido a sua estabilidade química e térmica em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem em relação ao poliacetileno. Dependendo do grau de dopagem os polímeros condutores podem assumir valores de condutividade elétrica que vão desde isolante até condutor. Encontram-se relacionados na Figura 1, diversos materiais segundo valores de condutividade elétrica onde estão destacados o poliacetileno, a polianilina, o poli(p-fenileno) e o polipirrol.

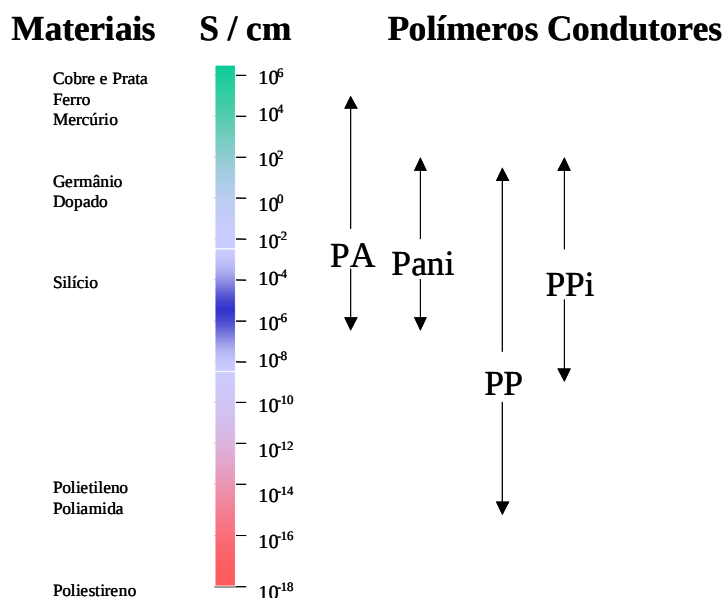


Figura 1 - Comparação da condutividade de alguns materiais condutores, PA = Poliacetileno, Pani = Polianilina, PP = Poli(p-fenileno) e PPi = Polipirrol².

2.5.1- Polianilina

A polianilina, sem dúvida, é o polímero condutor que tem recebido maior atenção nos últimos anos devida principalmente, à estabilidade química de sua forma condutora em condições ambientais, facilidade de polimerização e dopagem e baixo custo do monômero. A polianilina pode ser sintetizada através de oxidação química ou eletroquímica da anilina em meio ácido^{1,2,6,29}. Independentemente do método de síntese a composição química da polianilina na forma de base (não dopada) é representada por uma estrutura geral formado por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente (Figura 2)

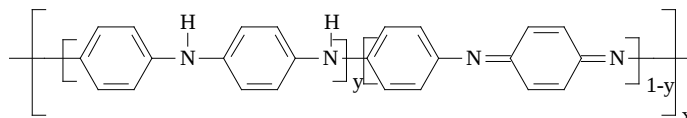


Figura 2 - Estrutura geral da polianilina.

O valor de y pode variar continuamente de 1, o que corresponde ao do polímero totalmente reduzido até 0, produzindo o do polímero totalmente oxidado. Os diferentes graus de oxidação da Pani são denominadas de leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina, quando y assume valores de 1; 0,5; e 0 respectivamente. Na Figura 3 são mostrados os três graus de oxidação da Pani³⁰.

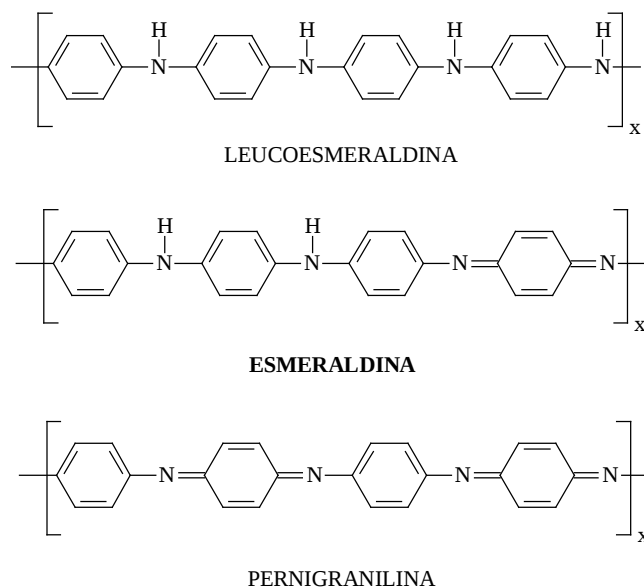
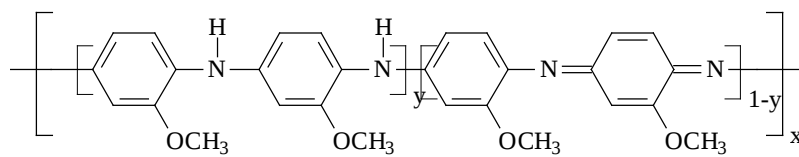


Figura 3 - Estados de oxidação da polianilina.

O estado de oxidação esmeraldina é o mais importante dentre os encontrados para a Pani, pois depois de dopado, atinge os maiores valores de condutividade como 1 e 5 S/cm^{14,15}.

A desvantagem mais marcante da Pani é a infusibilidade, o que dificulta seu processamento por métodos convencionais, como extrusão e injeção. Além disso, a Pani é solúvel em poucos solventes, limitando seu processamento por solução. Devido a esses fatores, pesquisadores nesta área têm buscado aumentar sua processabilidade. Dentre as pesquisas sobre a processabilidade da Pani a mais estudada é a síntese de polianilinas substituídas (derivados de Pani), que são solúveis em solventes orgânicos, através da introdução de substituintes alquilas, alcoxi e outros nos anéis do monômero do benzeno^{14,15}.

Este método tem sido aplicado com êxito para os polímeros derivados da Pani, entre as quais se encontram a poli(*o*-metoxianilina) POMA, cujo grupo substituinte (-OCH₃) produz uma cadeia polimérica polar^{31,32}:



2.5.2 – Dopagem Química

O termo dopagem na polianilina e seus derivados são utilizados em analogia com os semicondutores inorgânicos. Mas ao contrário dos semicondutores inorgânicos, as injeções de cargas não são introduzidas nas cadeias, mas sim nas suas “vizinhanças”. O processo de dopagem provoca no polímero condutor, mudanças drásticas nas propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e ou propriedades estruturais do polímero, sendo acompanhada por um grande aumento da condutividade^{1,6,7,14,15}.

A dopagem química é feita por meio da protonação do polímero em solução ácida aquosa, onde os átomos de nitrogênio são protonados envolvendo uma reação do tipo ácido-base^{1,2,6}. Neste processo, a dopagem consiste na adição de prótons à cadeia polimérica, por um agente dopante provocando deslocamento de elétrons do sistema π . Não ocorre reação *redox* e, portanto o número de elétrons da cadeia não é alterada¹.

A completa protonação dos átomos de nitrogênio na Base de Esmeraldina (EB) por um ácido protônico não oxidante (HCl) resulta na formação de um sal do polímero protonado, Figura 4 chamado de hidrocloreto de esmeraldina, estado intermediário. E em seguida, o polímero condutor passa o para o estado mais estável chamado de Sal de Esmeraldina (ES). Além disso, a carga positiva resultante é acomodada em átomos de nitrogênio e não do carbono.

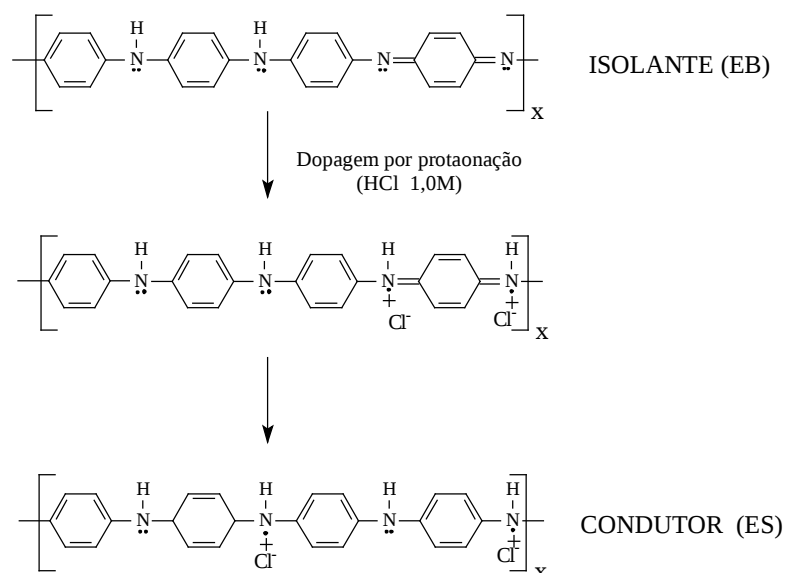
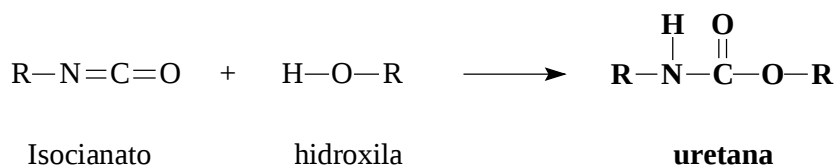


Figura 4 - Mecanismo de dopagem da polianilina

2.6 - Poliuretanos

Os poliuretanos diferem de outros polímeros, por não terem uma fórmula empírica que seja representativa de um todo. É uma classe de polímero que contém ligações uretanas, podendo existir outras ligações diferentes³³. Existem outras formas do grupo isocianato reagir com outros grupos do tipo, aminas, uréia, água, ácidos carboxílicos, ácido amino carboxílico etc, para formar a uretana, no entanto a uretana, neste trabalho, será considerada como produto de reação entre um grupo isocianato e um grupo hidroxila³⁴.



A origem do poliuretano data antes da segunda guerra mundial, patenteada pelo Químico Otto Bayer, que descobriu o processo de polimerização de adição do poliuretano³⁵.

A polimerização de adição dos poliuretanos ocorre quando reagimos um composto com dois ou mais isocianatos em sua estrutura com um poliol, ou seja, um álcool polifuncional. Podem ser preparados por dois processos: 1) Processo *one-shot*, onde os reagentes são misturados de uma só vez e a polimerização ocorre em apenas uma etapa e 2) o pré-polímero é preparado pela reação de isocianato orgânico com poliois apresentando um teor pré-determinado (estequiométrico) de $-\text{NCO}$ livre³⁶ (Figura 5).

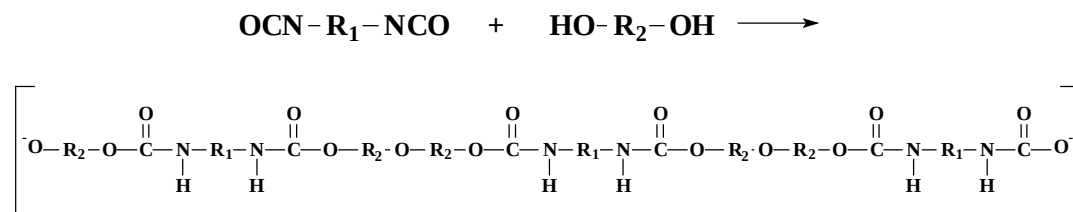


Figura 5 - Reação da formação de pré-polímero.

A cada ano diferentes reagentes e aditivos para o poliuretano³⁵ são determinados de forma que atualmente diversos tipos de isocianato aromáticos e alifáticos e vários poliois (poliésteres e poliéteres) estão disponíveis comercialmente. Os poliois mais consumidos são os poliéteres de diferentes estruturas a base de *Poli(oxipropileno glicol)* PPG's³⁷ (Figura 6) e 95% dos isocianatos consumidos são à base do tolueno diisocianato (TDI) e do metileno difenil isocianato (MDI), ambos derivados do tolueno (Figura 7)

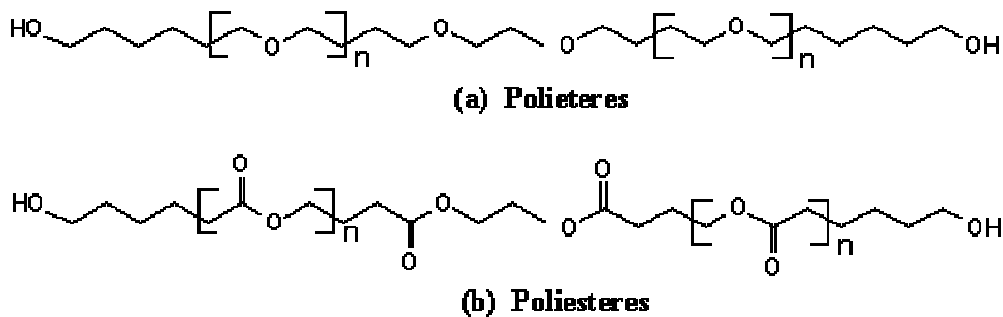


Figura 6 - Estrutura geral dos (a) poliéteres e (b) poliésteres.

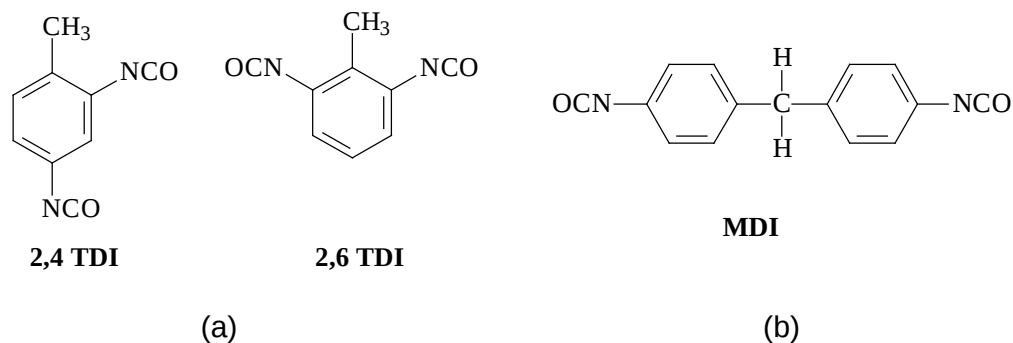


Figura 7 - Principais isocianatos presentes no mercado (a) TDI tolueno diisocianato e (b) MDI metileno difenil isocianato.

Do mesmo modo, o mercado para PU's, iniciado nos anos 1930, já atingia em 2002 um consumo mundial da ordem de 10 milhões de toneladas, com previsão de 11,6 milhões de toneladas, em 2006 (Tabela 1). Atualmente, os PU's ocupam a sexta posição, com cerca de 5% do mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria³⁸.

Tabela 1 - Demanda mundial de PU por região (1000 t)

Região	1998	2002	2006
NAFTA	2.350	2.855	3.265
América do Sul	449	405	450
Oriente	706	680	710
Japão	535	520	535
China	813	1.802	2.409
MEAF	415	485	520
Europa Ocidental	2.620	3.017	3.277
Europa Oriental	315	400	487
TOTAL	8.203	10.164	11.654

O crescimento global está sendo dirigido em grande parte pelas economias asiáticas, todavia as melhores margens de lucros são principalmente obtidas nos mercados tradicionais da Europa e América do Norte, onde as altas propriedades de desempenho dos PUs podem ser usadas dentro de novas aplicações no setor médico, automobilístico e de construção.

Desde os anos 90, o mercado latino americano cresceu de 240 mil toneladas, para um consumo atual estimado em 600 mil toneladas anuais, representando cerca de 6% do mercado mundial. É prevista uma taxa de crescimento de 4% ao ano, com um consumo de cerca de 720 mil toneladas, em 2008 (Tabela 2). Uma das variáveis que tem ajudado a impulsionar o crescimento do mercado é a substituição de outros materiais pelos PUs, como por exemplo, seu elevado nível de utilização nos automóveis, refrigeradores, adesivos e construção³⁷.

Tabela 2 - Produção de PU na América Latina 1998-2008 (1.000 t)

PAÍS	1998	2003	2008
México	131	156	191
Brasil	283	292	367
Argentina	55	34	36
Outros Países	109	110	129
Total	579	591	723

O que predomina no consumo brasileiro são as espumas flexíveis para colchões e assentos na indústria de móveis e sola de sapatos que representam 55%. Para peças e acabamento automotivo que incluem volantes, painéis, assentos e pára-choques representam 16%³⁷.

Devido às exigências das autoridades legislativas e da sociedade quanto ao uso e destino final de resíduos *in situ* das indústrias (durante a produção) e pós-

produção (gerado após a fim da vida útil do produto) dos materiais derivados do petróleo, alguns pesquisadores vêm empenhando em buscar novos materiais que preserve o meio ambiente e as fontes naturais. Dentre as propostas estão a de compósitos de materiais como fibras vegetais (algodão, sisal, coco etc), de reciclagem mecânica e/ou química e dos materiais que substituem alguns dos reagentes, como no caso de óleos vegetais³³.

2.6.1 - Poliuretanos derivados do óleo de mamona

Os poliuretanos derivados de fontes naturais diferem muito dos derivados de petróleo (independente do tipo de processo). São bastante resistentes aos agentes agressivos, ácidos e alcalinos e podem ser biodegradáveis. A sua densidade e capacidade de isolamento térmico são compatíveis com as encontradas nos poliuretanos de petróleo^{33,36}.

Uma outra característica é o aspecto de sua matéria prima ser proveniente de recursos naturais renováveis, como os óleos vegetais. Estes óleos derivam de um número de vegetais, tais como soja, milho, girassol e mamona³³.

O desenvolvimento de poliuretanos derivados do óleo de mamona (PUR) teve trabalhos propostos na década de 40 do século XX. No início da década de 80, importante contribuição nacional foi dada ao estudo dos adesivos à base de resinas poliuretanas, pelo Departamento de Química e Física Molecular, do atual Instituto de Química de São Carlos. Os pesquisadores do Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros desenvolveram uma resina poliuretana à base de mamona, que possui várias vantagens como: manipulação em temperatura

ambiente, grande resistência à ação da água e de raios ultravioleta, grande resistência mecânica³⁹.

O óleo de mamona é obtido da semente da planta "*Ricinus Communis*" sendo que o grupo hidroxila confere a propriedade de um álcool (Figura 8)⁴⁰.

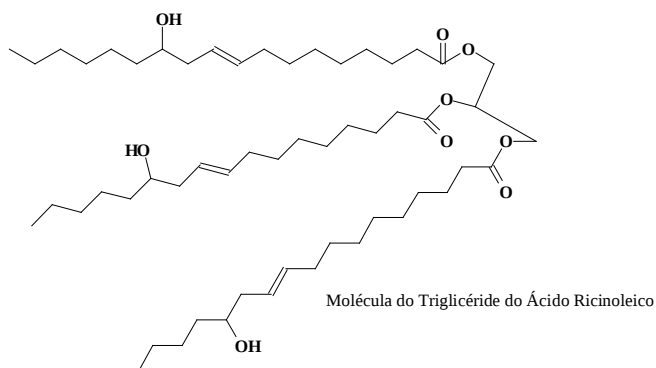


Figura 8 - Estrutura química representativa do óleo *Ricinus Communis*.

O óleo é um líquido viscoso, bastante estável em variadas condições de pressão e temperatura. Praticamente toda a produção da mamona é industrializada, obtendo-se como produto principal o óleo e como subproduto a torta de mamona (baga), que tem grande capacidade de restauração de terras esgotadas. O método utilizado para extrair o óleo pode ser por prensagem a frio ou a quente, ou extração por solvente.

Os maiores produtores de óleo de mamona (a Índia e a China) são quem ditam os preços do produto no mercado. A China consome toda sua produção internamente, não participando da fatia do mercado internacional, ao contrário, a Índia se coloca como grande concorrente do Brasil no mercado mundial⁴².

No Brasil, foi estimada uma produção de mamona para a safra 2003/2004 de 111,1 mil toneladas (Figura 9). É uma grande geradora de emprego e fonte de desenvolvimento das zonas áridas e empobrecidas do nordeste brasileiro, como

pode ser visto na Tabela 3, o aumento de produtividade da região nordeste^{42,41}. Na década de 90, o Brasil foi o maior produtor mundial de baba e óleo de mamona, hoje ocupando o 5º lugar, possuindo um parque industrial ocioso, operando com apenas metade de sua capacidade, perdendo espaço para Índia, em produção de baba^{42,41}.

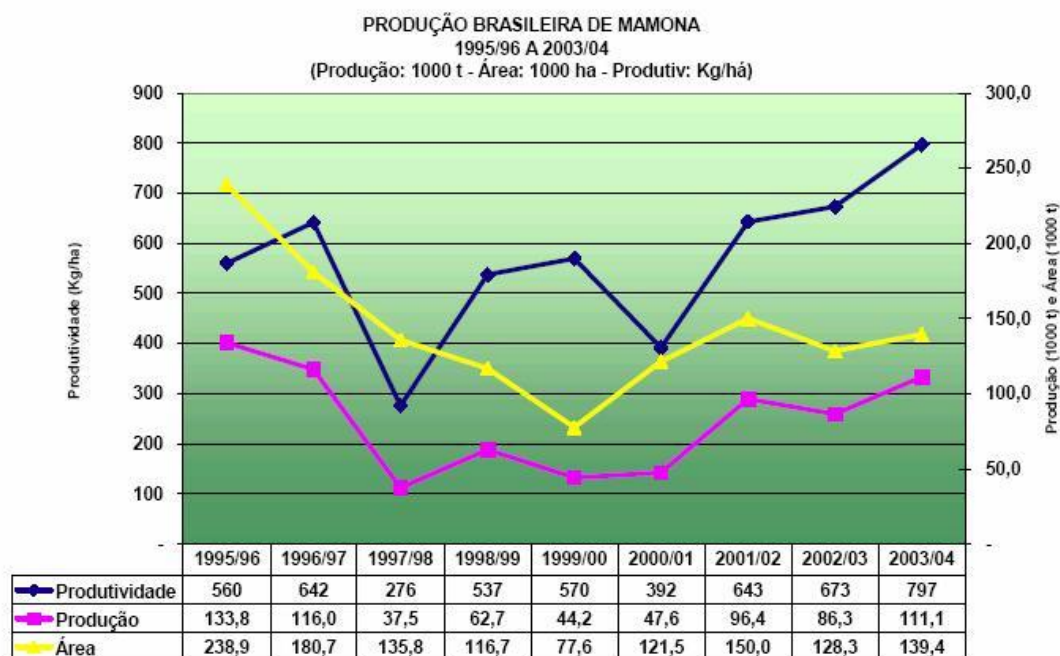


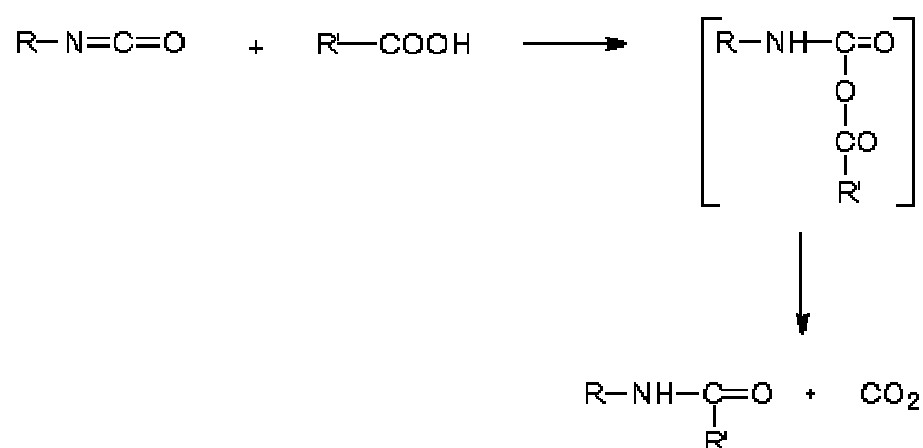
Figura 9 – Gráficos de produção brasileira de mamona. Segundo a CONAB⁴².

Tabela 3 - Comparativo de área, produtividade e produção de mamona. Safra 2002/2003 e 2003/2004⁴²

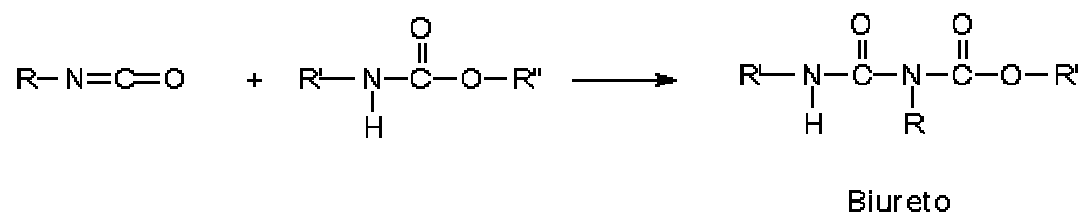
Região/UF	ÁREA (em mil há)		PRODUTIVIDADE (em Kg/há)		PRODUÇÃO (em mil ton)	
	Safra 02/03	Safra 03/04	Safra 02/03	Safra 03/04	Safra 02/03	Safra 03/04
Nordeste	126,3	137,4	661	788	83,5	108,3
CE	1,9	1,9	900	900	1,7	1,7
PE	0,8	0,8	300	300	0,2	0,2
BA	123,6	134,7	660	790	81,6	106,4
Sudeste	2,0	2,0	1400	1400	2,8	2,8
MG	1,2	1,2	1100	1100	1,3	1,3
SP	0,8	0,8	1900	1900	1,5	1,5

A importância da produção de óleo para o Brasil é justificada pelas inúmeras aplicações (400) industriais. Alguns exemplos em que o óleo pode ser consumido, estão nas próteses ósseas, nos cosméticos, nos vidros à prova de balas, na produção de fibra ótica, no “biodiesel” e nos lubrificantes. E ainda, é utilizado como combustíveis, lubrificantes de aviões e foguetes espaciais, para evitar o congelamento⁴³.

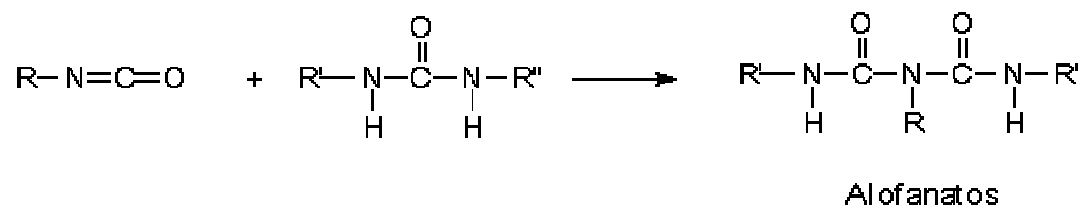
A partir do óleo de mamona é possível sintetizar polióis e pré-polímeros com diferentes características que, quando misturados, dão origem a um poliuretano. Esta mistura poliól e pré-polímero (à base de mamona), a frio, leva a reação de polimerização da mistura. Esta reação conduz à formação do poliuretano, podendo-se variar a porcentagem de poliól, que definirá maior ou menor dureza³⁹.



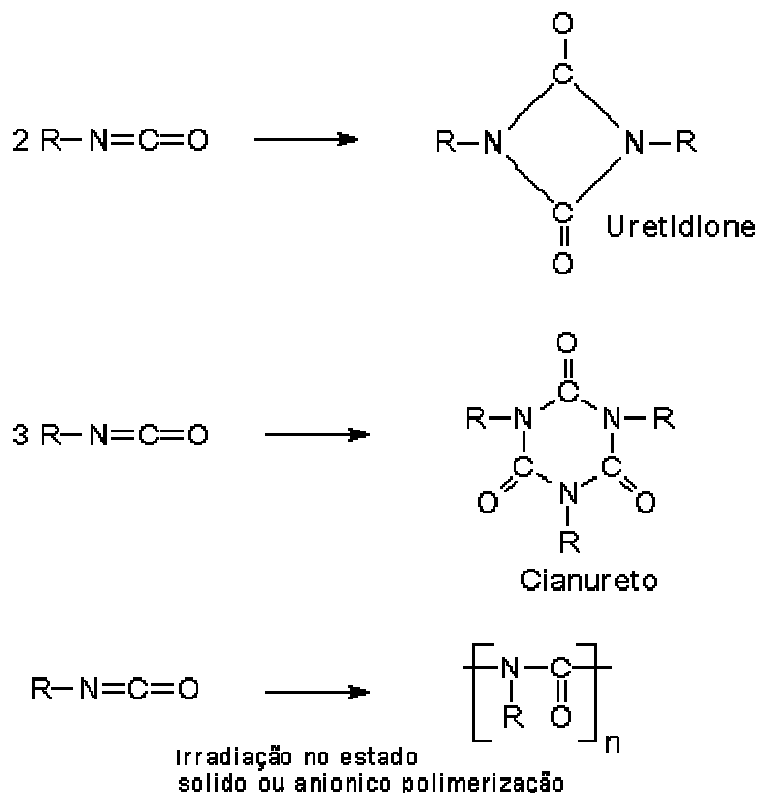
Reação com uréias dissustituídas formando biuretos



Reação química do isocianato com grupos uretanos, formando alofanatos



Reação por auto-polimerização



Todas estas reações quando ocorrem, podem aumentar o grau de entrecruzamento do polímero modificando sua propriedade mecânica. Neste trabalho, o poliol e o isocianato foram tratados para eliminação de água residual, evitando assim a liberação de gases, causando eventuais bolhas nos filmes.

2.7 – Polímeros condutores em sensores

Os sensores à base de polímero condutores têm despertado um enorme interesse científico e tecnológico devido as suas propriedades física e química, que são semelhantes aos sensores semicondutores inorgânicos. Nos últimos 5 anos, os polímeros condutores ganharam enorme reconhecimento no campo de sensores artificial no objetivo de “imitar” os sentidos naturais dos órgãos. Estes materiais são

capazes de reconhecer seletivamente diferentes tipos de moléculas e isto se deve ao processo de dopagem e desdopagem que eles exibem^{44,45,46}.

Os polímeros condutores podem ser utilizados, por exemplo, na detecção de componentes presentes em solução, utilizando-se diferentes técnicas, sendo as principais os métodos de impedância (resistiva e capacitiva), potenciométricos e amperiométricos. Entretanto, os sensores que são empregados na técnica de impedância apresentam-se como uma alternativa simples aos sensores convencionais (potenciométricos e amperiométricos), os quais estes operam com nível de sensibilidade que não permite detectar variações de baixa magnitude. A operação destes é baseado em variações de resistividade e ou permissividade do polímero em seus estados condutor, semicondutor e isolante. No entanto uma nova classe de sensores, denominado de “língua eletrônica”, tem sido utilizado na detecção e reconhecimento dos mais diferentes compostos presentes em sistemas líquidos. A denominação de língua eletrônica é atribuída a qualquer arranjo de sensores que são utilizados na detecção de sistema líquido que consiga diferenciar paladares. Entretanto, um ponto muito importante deve ser observado sobre estes tipos de sensores: eles sejam reprodutíveis e seletivos. As confecções destes sensores a partir dos polímeros condutores podem ser obtidas pelo uso de diferentes técnicas: a técnica eletroquímica que consiste em polimerizar o polímero condutor na superfície do eletrodo, a técnica de alto-montagem que se baseia na interação eletrostática entre molécula e substrato (eletrodo) na solução contendo o polímero condutor, e por Languimuir–Blodgett (LB), onde de uma subfase na superfície aquosa as moléculas são transferidas uma a uma para um substrato sólido desejados^{44,45}.

Encontra-se na literatura alguns trabalhos onde se utilizam polímeros condutores como sensores gustativos. Consolin⁴⁴ estudou a absorção, interação e crescimento dos filmes auto-montado de Pani, POEA e Lignina fórmica reticulada para detecção de herbicidas (atrazina e imazaquin) pela técnica de impedância e voltametria cíclica. Os resultados obtidos mostraram que a Pani dopada apresentaram uma maior interação com imazaquin pela técnica de voltametria, obtendo uma menor limite de detecção (menor que 1,6 mg/L)⁴⁴.

Pela técnica de auto-montagem, Firmino⁴⁵, fabricou sensores a partir do poli(o-etoxianilina) (POEA) hidrossolúveis no estado dopado com ácidos polications, na aplicação de sensores gustativos para café, obtendo padrões de sabores de café (goumert, robust etc...)⁴⁵.

Sharma⁴⁷ et al. estudou a sensibilidade e estabilidade (pH, isoterma de Pressão-Área e temperatura, concentração de galactose oxidase), do biosensor contendo o filme ultrafino de galactose oxidase imobilizado com poli(3-hexyl thiofeno)/ácido esteárico desenvolvido pela técnica de LB, sobre o substrato de ITO; na detecção, por amperometria, de galactose no leite e produtos do leite. Os autores determinaram uma melhor detecção em pH 7, temperatura entre 25 – 45°C e os sensores tiveram uma vida útil de 90 dias⁴⁸.

Riul et al. fabricou sensores por LB de Polianilina e Polipirrol utilizando a técnica de espectroscopia de impedância para análise de diferentes soluções e concentrações de NaCl, KCl, sacarose, e HCl. Os autores constataram pela análise de PCA, que os sensores foram sensível e seletivo, em comparação à língua humana, detectando concentrações abaixo de 5mM⁴⁹.

Finalmente, é de grande interesse, neste trabalho, de obter sensores com boa reprodutibilidade, estabilidade e seletividade, visando à utilização das blendas

de poliuretano derivado do óleo de mamona com polímero condutor a poli(o-metoxianilina) (PUR/POMA) na técnica de *spin-coating*. Logo, pela técnica é possível obter filmes finos de blendas PUR/POMA condutoras homogêneas. No entanto, se sabe que, os filmes com espessura maior que 5 μm o sistema apresenta instabilidade (sistema sem reprodutibilidade)⁵⁰. Entretanto, existe pouco estudo relacionado à confecção de sensores com as blendas. Como as blendas PUR/POMA possuem altos níveis de condutividades, apresentam também boas propriedades mecânicas, tornando mais um motivo para este trabalho a de adesão aos substratos.

2.8 – Espectroscopia de impedância

Com o intuito de superar as limitações em corrente-continua, que só fornece o valor da condutividade total, realizam-se medidas de impedância $Z(\omega)$ em corrente alternada para avaliar o comportamento eletroquímico de materiais que formam o sistema metal/polímero condutor/solução, a qual é empregada para medir variações rápidas e de baixa magnitude^{51,52,53}.

A técnica de espectroscopia de impedância, consiste em submeter a amostra, a um potencial conhecido ao sistema, $V(\omega) = V_0 \cdot e^{i\omega \cdot t}$ de frequência ω variável e a resposta é a medida de corrente $I(\omega) = I_0 \cdot e^{i(\omega \cdot t + \theta)}$, onde θ é o ângulo de fase entre a tensão V e a corrente I ^{45,44,49,56}. A impedância $Z(\omega)$ pode ser expressa segundo a equação:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 \cdot e^{i\omega \cdot t}}{I_0 \cdot e^{i(\omega \cdot t + \theta)}} = |Z|e^{-i\theta} \quad (1)$$

$Z(\omega)$ é um número complexo que pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo de $|Z|$ e pela fase φ (Eq. 1), ou em coordenadas cartesianas conforme a equação (1') e a Figura 10:

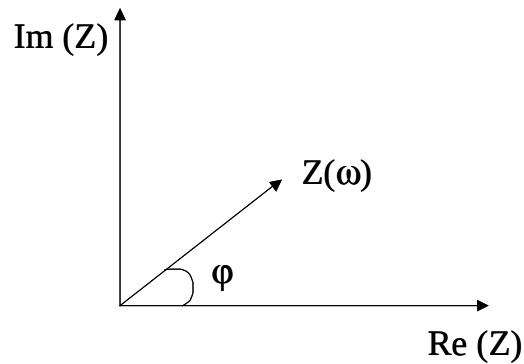


Figura 10 - Representação no plano complexo da impedância.

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z) = Z' + iZ'', \quad (1')$$

onde $\text{Re}(Z)$ é a parte real (atribuído para resistor) e $\text{Im}(Z)$ a parte imaginária da impedância (atribuído para contribuição da capacitor) Z e ainda $i = \sqrt{-1}$. Utiliza-se também a notação Z' e Z'' respectivamente para as partes real e imaginária de Z . Muitas vezes é prático apresentar os dados na forma de admitância (Y), o que permite a análise dos resultados em função de outros parâmetros (elemento do circuito), sendo a admitância definida como recíproco da Impedância, Z :

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (2)$$

Substituindo Eq.1' na Eq. 2 tem-se

$$Y(w) = \frac{1}{Z' + iZ''} = \frac{Z' - iZ''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3)$$

e rearranjando a Eq. 3:

$$Y(w) = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} - i \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} = G + iw \cdot C, \quad (4)$$

onde G é a condutância e C a capacitância definidas por^{51,52,53}:

$$G = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (6)$$

e

$$C = -\frac{1}{w} \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}. \quad (7)$$

Um eletrodo de metal é revestido uniformemente com uma camada de um material semicondutor de interesse. Quando o eletrodo, com o material é colocado em uma solução de eletrólito, forma-se na superfície do filme uma dupla camada elétrica. Para interpretar corretamente a resposta de frequência deste sistema modificado de eletrodo/eletrólito é necessário identificar e esclarecer todos os processos que podem contribuir na impedância do sistema. Ou seja, a consideração deve ser dada ao revestimento do eletrodo, à interface do filme/eletrólito e ao volume do eletrólito. Na Figura 11 representa o sistema da interface eletrodo metálico/polímero/solução da região de dupla camada elétrica

(dce) (interface polímero/solução ou interface eletrodo/polímero). Nesta região, o que existe é a presença de íons (cátions e ânions), que apresentando uma relativa ordenação, faz com que o valor de capacitância de dupla camada elétrica dependa fortemente de força iônica do meio. O aumento da força iônica diminui a espessura da dupla camada elétrica, acarretando um aumento no valor de C_{dce} ^{54,55}.

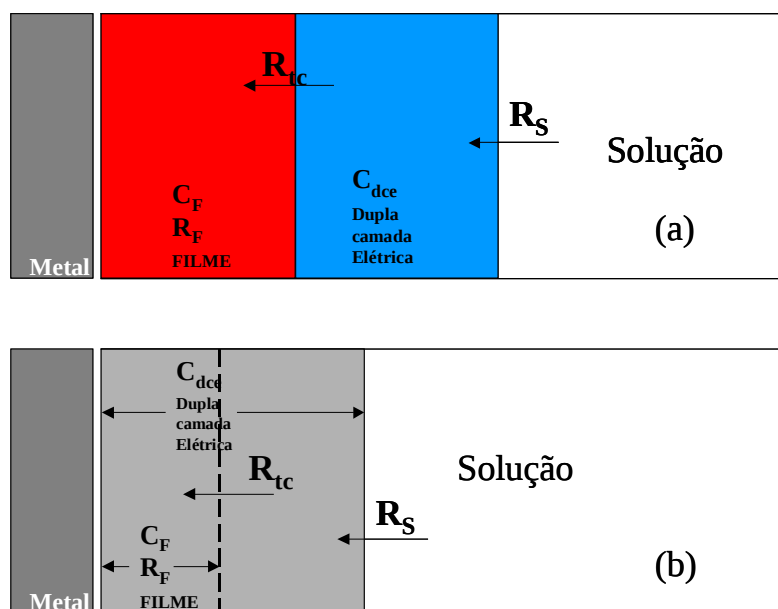


Figura 11 - Representação esquemática da interface eletrodo metálico/polímero/solução, considerando a dupla camada elétrica de duas possíveis maneiras: (a) dupla camada formada pela interface polímero/solução e (b) formada pela interface eletrodo metálico⁵⁴

O filme polimérico, como qualquer material, apresenta uma resistência (R_F) e capacitância (C_F) características, o que reflete as propriedades dielétricas do material. Quando o sistema é perturbado, as cargas presentes na solução e também o analito (cátion ou anion) de interesse, tendem a migrar para a interface metal/filme polimérico, sendo que este movimento de cargas pode ser representado como um valor de resistência (R_{tc}). A solução contendo o analito também apresenta uma resistência (R_s) ou seja, na interface filme polimérico/solução existe um

processo transferência de carga da solução para o filme, e que pode ser representado por um elemento resistivo e capacitivo^{45,44, 54}.

Os resultados de resistência e capacitância foram descritos por Taylor e MacDonald⁵⁶. Neste trabalho os autores analisaram em uma ampla faixa de frequência, que varia de 10 Hz a 10^6 Hz, as características elétricas da interface metal/filme polimérico em contato com eletrólito. Onde, em baixa frequência (abaixo de 50Hz) a impedância é equivalente a um circuito dominado pelo efeito da dupla camada, enquanto, a propriedade para o material polimérico condutor, em contato com o eletrodo, aparece na região entre 10^2 Hz e 10^4 Hz e em altas frequências, acima de 10^5 Hz, o resultado da impedância do sistema é dominado pela geometria do eletrodo^{49,57}.

CAPITULO 3

3 - MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido utilizando técnicas experimentais contando com os instrumentos alocados nos laboratórios do Departamento de Física e Química, com exceção das medições da impedância que foram feitas no Embrapa Instrumentação Agropecuária São Carlos – SP e as medidas de raios X foram realizadas no laboratório da USP.

3.1 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC, foram feitas em um equipamento *MDSC modelo V2.3C da TA Instruments*, colocando amostras em cadinhos de alumínio, colocadas em atmosfera inerte (N_2). Intervalo de temperatura de $-110^{\circ}C$ a $150^{\circ}C$ a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$.

3.2 - Espectroscopia na região do infravermelho

As medidas de infravermelho foram realizadas em um equipamento da *NICOLET*, modelo *FT-IR NEXUS® 670* e *software OMNIC* e faixa de análise de

4000 a 400 cm^{-1} . As amostras na forma de líquido foram gotejadas (0,1 mL) em um anel de KBr, formando um filme após a cura e a evaporação do solvente.

3.3 - Espectroscopia na região ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-vis-NIR)

Os espectros de ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) foram obtidos através de um espectrofotômetro VARIAN CARY modelo 50. Para os filmes foram analisados sobre lâmina de vidro como suporte e faixa de análise de 290 nm a 1100 nm.

3.4 - Microscopia óptica (MO)

As amostras foram observadas sobre as lâminas de vidro e analisadas em um microscópio óptico, marca JENAVAL usando ampliações entre 100x e 200x e máquina fotográfica marca SONY modelo 43P.

3.5 – Medidas elétricas ac em sensores

As medidas elétricas AC foram feitas na Embrapa Instrumentação Agropecuária São Carlos – SP, em um medidor de impedância Solartron SI modelo 1260 Impedance/Gain – Phase Analyser. Utilizou-se também um medidor de impedância Hewlett Packard modelo 4192A LF Impedance Analyzer do

Departamento de Física e Química da FEIS. Foram analisadas e detectadas variações nas curvas de capacitância em função da faixa de frequência de 10Hz a 10MHz.

3.6 – Medidas de condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica nas blendas em forma de filme foram realizadas utilizando o método de quatro pontas e de duas pontas.

O esquema do método de quatro pontas está apresentada na Figura 12, onde se observa quatro contatos eqüidistantes. Uma corrente elétrica de ordem de 10 nA a 100 nA é aplicada nos contatos elétricos externos na amostra, A , e a tensão gerada, V , é medida entre os contatos elétricos internos, sendo a condutividade elétrica calculada pela equação:

$$s = \frac{i}{V} \cdot \frac{C}{d} \quad (8)$$

onde i é a corrente elétrica aplicada, V é a tensão medida, d é a espessura da amostra e C uma constante calculada em função da largura, comprimento e espessura da amostra e da distância entre os contatos elétricos, que neste caso o valor da constante é 0,22⁵⁸. Foram utilizados uma fonte-tensão-corrente programável da Keithley modelo 236 e um multímetro Promax PD –697 para medir a tensão.

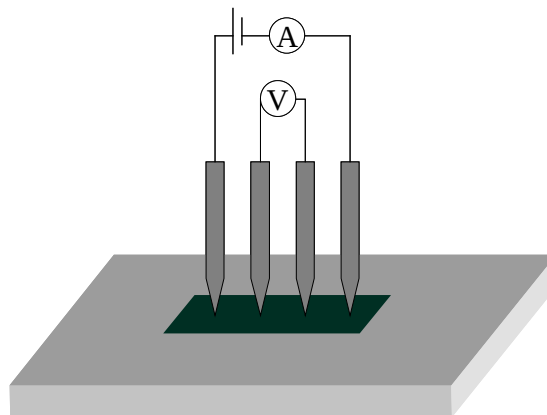


Figura 12 - Método de quatro pontas para medidas de condutividade das blendas

No método de duas pontas, as blendas foram metalizadas com alumínio (blenda não dopada) e com ouro (blenda dopada) para servir de contato com os eletrodos do porta amostra. Uma tensão é aplicada de 5 a 10 V nos terminais elétricos, Figura 13, e a corrente elétrica é medida utilizando um eletrômetro.

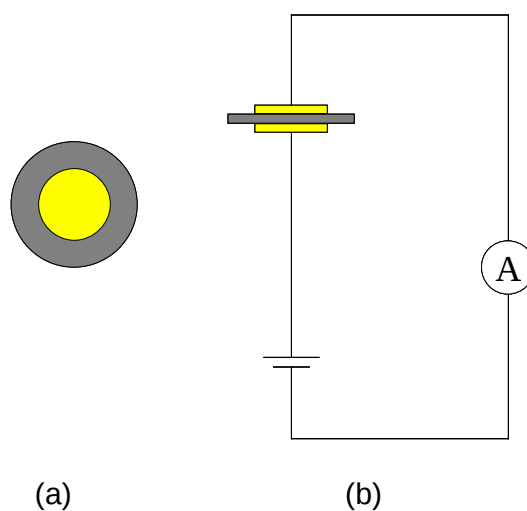


Figura 13 – Esquema básico do método de duas pontas para medidas de condutividade das blendas; (a) amostra metalizada e (b) esquema de medida de condutividade.

A condutividade elétrica é calculada pela equação 9.

$$S = \frac{i}{V} \cdot \frac{L}{A}, \quad (9)$$

onde L é a espessura da amostra, V a tensão aplicada e A a área do eletrodo. Foram utilizados as fontes *Keithley* modelo 236 e um Eletrômetro modelo 610C da *Keithley Instruments*.

3.7 - Difração de raios X

Os espectros de raios X foram obtidos em um difratômetro marca RIGAKU-ROTOFLEX modelo RV-200B com comprimento de onda característico do cobre $K\alpha$ igual a $1,54 \cdot 10^{-10}\text{m}$, com ângulo de varredura (2θ) de 5° a 40° . As amostras analisadas estavam na forma de filme.

3.8 - Preparação dos filmes

O poliuretano usado neste trabalho é de origem vegetal e foi fornecida pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos – USP, na forma de pré-polímero (F – 329) e polioli (P21 – L). Os filmes foram obtidos, usando a técnica de *casting* e *spin-coating* (equipamento da *Headway Research* controlador e spinner modelo PWM32).

A influência do solvente na reação química do pré-polímero com o polioli foi verificada usando a técnica de FTIR e DSC em filmes de poliuretano puro (PUR) e do poliuretano formado na presença dos solventes NMP e clorofórmio, isto é,

PUR/NMP e PUR/CLO, respectivamente. Registra-se que o NMP foi destilado duas vezes em presença de Sulfato de Sódio anidro e em seguida guardado a baixa temperatura, 0°C, e que o clorofórmio utilizado foi PA – ACS Synth. O procedimento adotado para obtenção dos filmes está esquematizado na Figura 14 e é descrito nos subitens que seguem.

3.8.1 - Filme de poliuretano puro (PUR)

O pré-polímero e o poliol foram previamente pesados obedecendo a proporção em massa de 10/7 (10 g de pré para 7 g de poliol). Em seguida submeteu-se primeiramente o pré-polímero a vácuo dinâmico por aproximadamente 20 minutos e depois, a mistura pré-polímero e poliol por mais 05 minutos, para eliminação de bolhas Figura 14 (a).

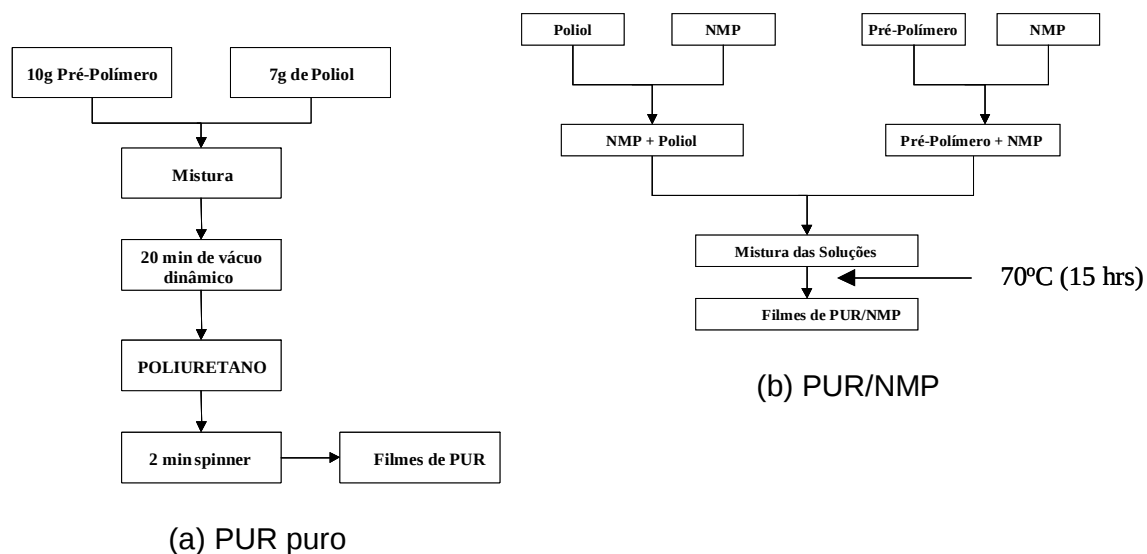
3.8.2 - Filmes de PUR/NMP

O pré-polímero e o poliol previamente pesados, obedecendo a proporção em massa 10/7, foram misturados com o solvente NMP separadamente. A relação usada foi de um grama de PUR (soma das massas do pré-polímero e poliol) para 13,9 ml de NMP. Em seguida, essas soluções foram misturadas e derramadas na superfície de lâminas de vidro previamente colocadas no interior de uma estufa (com exaustão). A temperatura foi elevada da temperatura ambiente para 70°C e mantida constante durante 15 horas, para evaporação do solvente, Figura 14 (b).

Para as medidas de FTIR, uma pequena quantidade da solução foi derramada em pastilha de KBr sem posterior aquecimento

3.8.3 - Filmes de PUR/CLO

Neste caso misturou-se clorofórmio ao pré-polímero e clorofórmio ao polioliol, separadamente. Essas soluções foram então misturadas, derramadas em lâminas de vidro e deixadas a temperatura ambiente para evaporação do solvente (Figura 14(c)). Para as medidas de infravermelho, a solução foi derramada em pastilha de KBr e colocada em uma dissecadora com vácuo dinâmico.



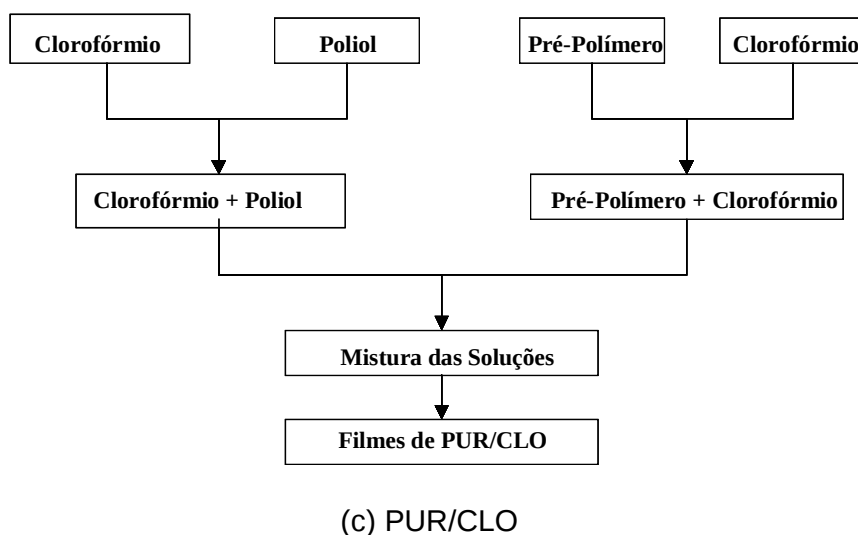


Figura 14 - Diagrama em bloco para obtenção de filmes de (a) Poliuretano puro, (b) PUR/NMP e (c) PUR/CLO.

3.9 - Síntese química da POMA

O monômero anisidina ($C_6H_4N-OCH_3$) foi destilado sob vácuo para eliminar resíduos de oxidação ou impurezas.

O método empregado para síntese química^{59,60} da POMA envolveu excesso de monômero em ácido a baixa temperatura. O procedimento adotado foi o seguinte: dissolveu-se 28 ml do monômero anisidina em 300 mL de solução de HCl 1,0M. Essa solução foi resfriada a 0°C. Em outro béquer dissolveu-se 11,5g do oxidante persulfato de amônio em 200 ml de HCl 1,0M e também resfriou-se a 0°C. Adicionou-se gota a gota a solução contendo o oxidante à solução do monômero, mantendo agitação constante à temperatura entre 0 e 2°C. Após 4 horas de reação a solução foi filtrada e lavada com acetona até que o resíduo da lavagem se tornasse incolor. O precipitado obtido apresentou uma cor verde escura característica do polímero no estado condutor (Sal de Esmeraldina – ES). Esse pó foi submetido ao processo de desdopagem pela adição de uma solução de

hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,1M por 16 horas sob agitação constante à temperatura ambiente. Em seguida, foram feitas a filtragem e lavagem com acetona. Nessa etapa o pó apresentou uma cor azul escura, característica do polímero no estado não dopado (Base Esmeraldina – EB). O pó foi então colocado para secar sob vácuo por 24 horas. Na Figura 15 apresenta-se um diagrama esquemático da síntese.

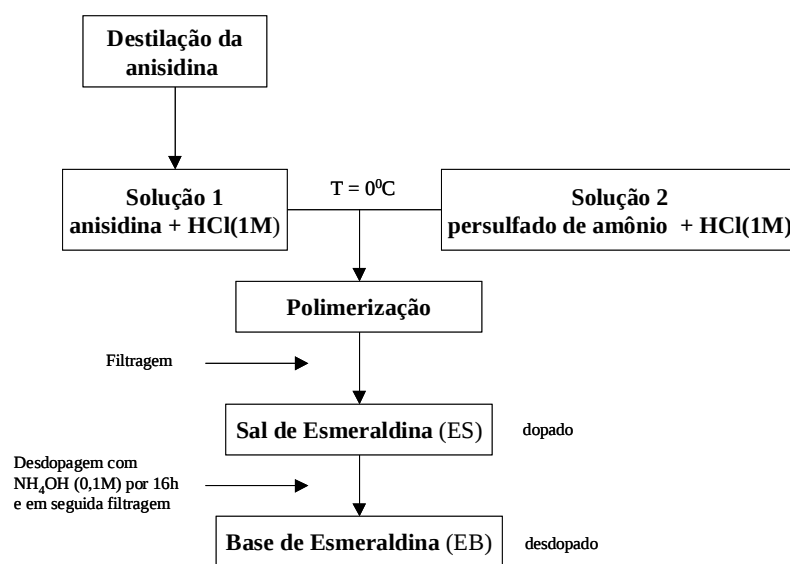


Figura 15 - Diagrama esquemático da síntese química da POMA.

3.10 - Preparação das blendas

Blendas de poliuretano (PUR) derivado do óleo de mamona com poli(*o*-metoxianilina) (POMA), foram obtidos da seguinte maneira (diagrama esquemático na Figura 16): primeiramente dissolveu-se a POMA em clorofórmio (POMA/CLO) numa concentração a 1% m/v (solução 1). Em seguida o polioli previamente pesado foi misturado com a solução de POMA e deixado sob agitação constante (solução

2). O pré-polímero previamente pesado foi misturado com 0,2 mL de clorofórmio e também deixado sob agitação constante (solução 3). A relação entre as massas do pré-polímero e do poliol foi sempre de 10/7. A blenda foi obtida misturando a solução 2 com a 3. A relação em massa da POMA/PUR foram determinadas antes da mistura das soluções. Em seguida a solução final foi diluída para 0,5% em concentração de POMA com a adição de clorofórmio. Finalmente os filmes foram derramados no substrato de vidro (método *casting*) e ou obtidos derramando uma pequena quantidade (0,1mL) da solução diluída, em alta rotação (ordem de 4000 rpm), em microeletrodo interdigitalizado ou substrato de vidro (método *spin-coating*).

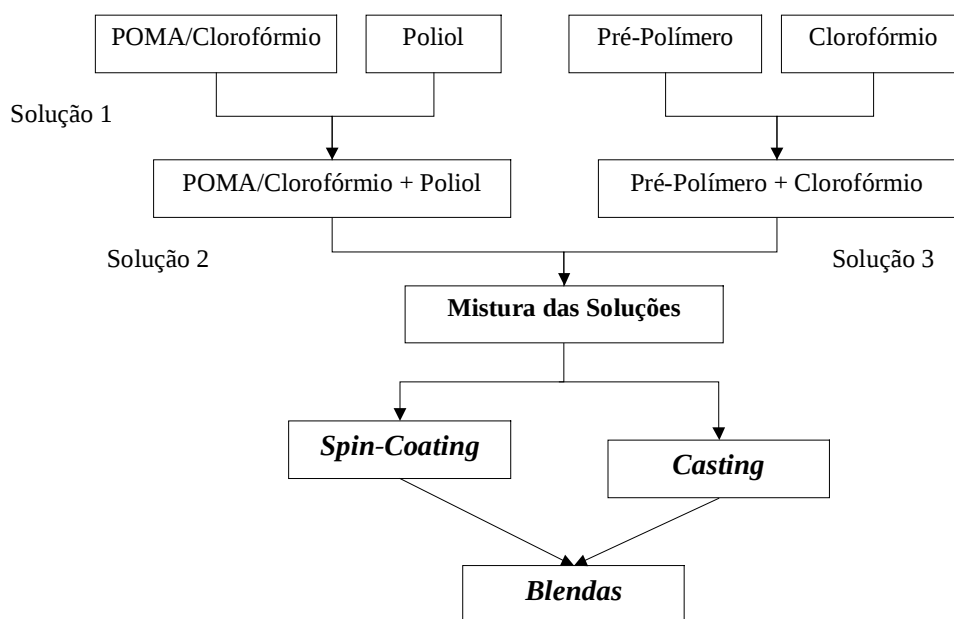


Figura 16 - Diagrama esquemático em bloco do procedimento usado para obtenção das blendas.

3.11 – Microeletrodos interdigitalizados

Os microeletrodos interdigitalizados de ouro que foram utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Embrapa CNPDIA São Carlos - SP. As especificações destes microeletrodos são as seguintes: os microeletrodos contêm 50 pares de dígitos com 10 μm de largura, 10 μm de espaçamento e 0,1 μm de espessura da camada de ouro. A Figura 17 apresenta-se uma ilustração de um microeletrodo interdigitalizado:

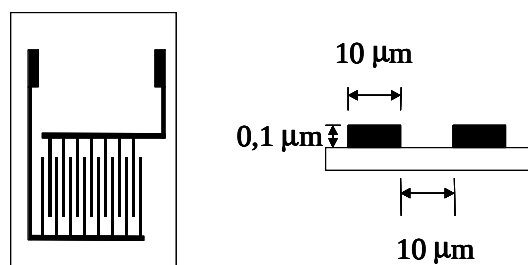


Figura 17 - Ilustração de um microeletrodo interdigitalizado (a) vista frontal e (b) vista de frente ampliado de um par de dígitos.

CAPITULO 4

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Resultados de um estudo preliminar

Com o objetivo de investigar a influência do solvente da POMA na reação química do isocianato com a hidroxila do poliol, foram feitos alguns ensaios que antecederam a fase de preparação das amostras utilizadas neste trabalho. Esta etapa preliminar está aqui relatada, por ter fornecido dados importantes para a obtenção das amostras desejadas para realização deste trabalho.

Os solventes utilizados foram o clorofórmio e o NMP. Tanto a preparação do PUR quanto a mistura das soluções como a evaporação dos solventes foram feitas conforme o procedimento citado no Capítulo 3 (item 3.7). Uma vez obtidas as amostras procedeu-se à verificação da qualidade das mesmas utilizando o microscópio Óptico (MO), ou seja, a homogeneidade e a regularidade da superfície. Desta forma observou-se que o filme PUR/CLO apresentou uma boa homogeneidade na superfície, Figura 18 e Figura 19, ao contrário do observado para o filme PUR/NMP que não apresentou boa homogeneidade Figura 18 (b).

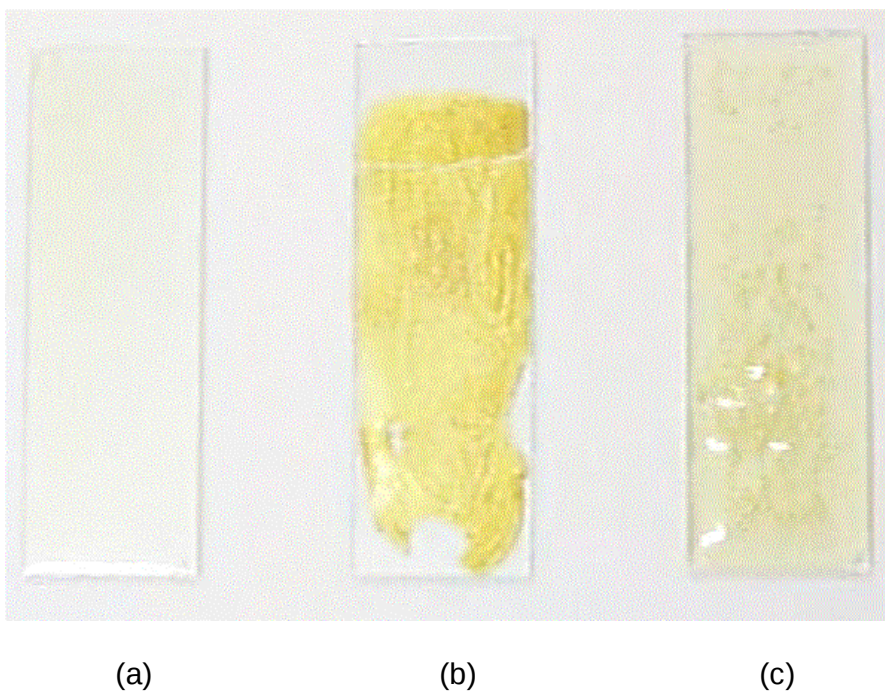


Figura 18 - Filme de (a) PUR/CLO, (b) PUR/NMP e (c) PUR. Após a evaporação do solvente e a cura do material

A superfície deste filme mostrou-se irregular com vales e cristas, Figura 19 (b) e não apresentando boa resistência ao rasgo, quando comparado ao PUR/CLO e PUR. Já para o PUR, observou-se que o filme possui propriedade semelhante ao da PUR/CLO, Figura 18 (c), no entanto com bolhas, Figura 19 (c). A causa pode ser a agitação mecânica excessiva e ou a ação da bomba de vácuo não ter sido suficiente para a eliminação completa das bolhas, o que reforça esta hipótese é que a reação química do pré-polímero com o polioliol, propriamente dita, não resulta em subprodutos (gases, líquidos e sólidos). Deste estudo viu-se que o filme de melhor homogeneidade resultante foi PUR/CLO. Ressalta-se também que a evaporação do clorofórmio durante a preparação das amostras mostrou a sua eficiência, podendo obter filmes finos pela técnica de *spin-coating*.

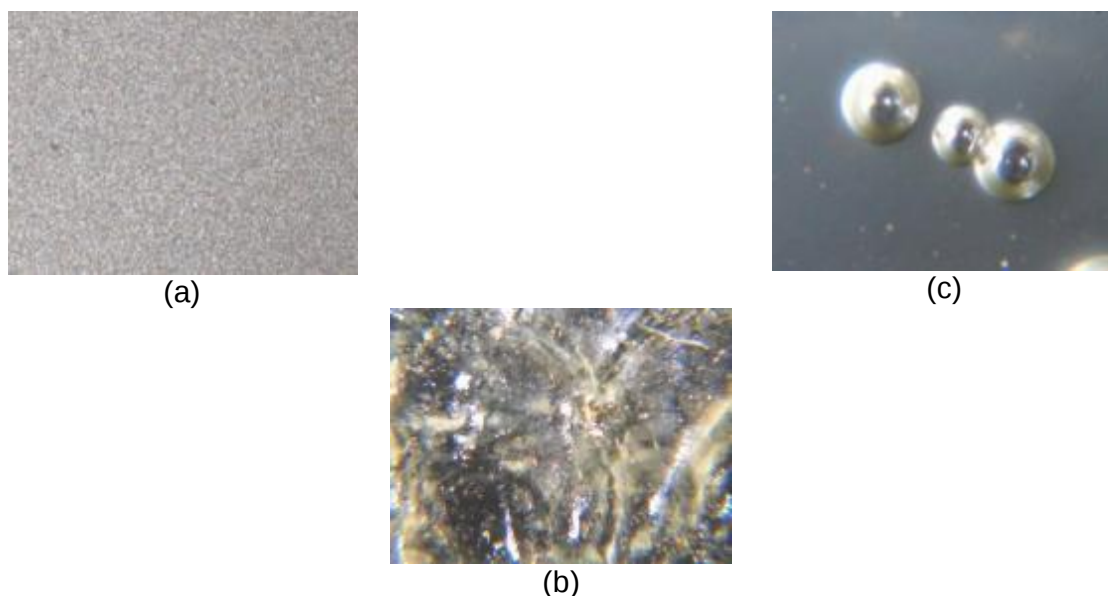


Figura 19 – Microscopia Óptica do Filme de (a) PUR/CLO aumento de 200x, (b) PUR/NMP aumento de 100x e (c) PUR aumento de 200x. Após a evaporação do solvente e a cura do material.

Com este resultado, preparou-se filme de blenda PUR/POMA em concentração de POMA/clorofórmio. No entanto, apesar deste resultado foram preparadas de PUR/NMP e caracterizadas utilizando técnicas de FTIR e DSC, de forma a obter evidências conclusivas sobre a vantagem do clorofórmio sobre o NMP na preparação da blenda.

4.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho (IV) de polímeros é um dos assuntos amplamente estudado por meio dos seus espectros que consistem em gráficos da intensidade de absorção da luz *versus* o número de onda^{61,62,63}.

Existe um grande número de textos que detalham, a natureza das absorções no infravermelho nos polímeros. Quando estes polímeros são misturados (mistura miscível ou imiscível), o resultado natural, é um aumento da complexidade dos sistemas poliméricos, e como consequência, o aumento dos problemas de interpretação dos espectros de absorção no infravermelho.

Nesta parte do trabalho, foram obtidos e analisados os espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes de poliuretano derivado do óleo de mamona (PUR), e pré-polímero em relação ao tempo de cura da mistura com os solventes NMP e clorofórmio e das blendas. O tempo de cura foi determinado utilizando como base a não variação do espectro com o tempo. E a avaliação da influência do solvente sobre o PUR foi feita por comparação com o espectro de PUR obtido em função do tempo.

4.2.1 – Tempo de cura dos filmes de pré-polímero e PUR sem e com a presença de solventes

Os espectros na região infravermelho obtidos dos filmes de pré-polímero e PUR, estão mostrados nas Figura 20 e Figura 21. As bandas encontradas estão de acordo com as citadas na literatura para estes materiais^{20,61,62,64}. A banda com forte intensidade em 3400 cm^{-1} para pré-polímero e 3344 cm^{-1} para PUR é atribuída à deformação axial da ligação de hidrogênio intramolecular (N-H). As bandas em 1729 cm^{-1} e 1045 cm^{-1} para o pré-polímero e 1727 cm^{-1} e 1061 cm^{-1} para PUR, são devidas ao estiramento da ligação -C=O livre. As bandas em 1612 cm^{-1} e 1530 cm^{-1} para o pré-polímero e 1594 cm^{-1} e 1537 cm^{-1} para PUR são atribuídas ao estiramento da ligação C-N e à deformação da ligação N-H, respectivamente. A

banda na região 2270 cm^{-1} é característica do grupo isocianato tanto para PUR e pré-polímero puro^{20,36,61,62,64}.

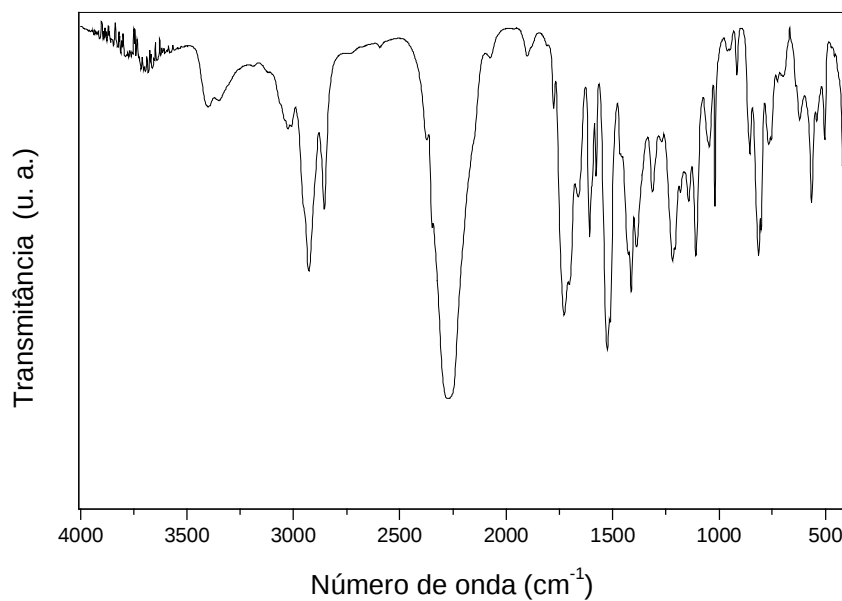


Figura 20 - Espectro de infravermelho de um filme de pré-polímero puro colocado em uma pastilha de KBr.

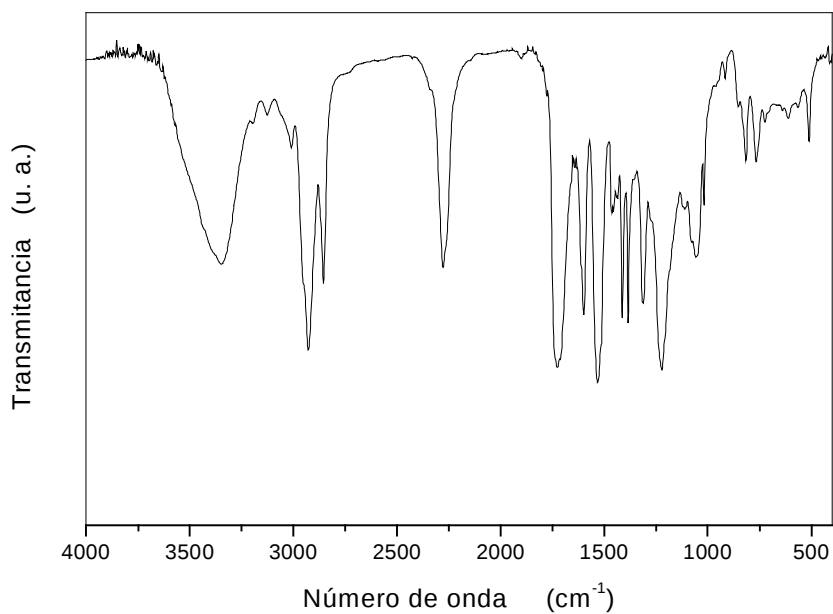


Figura 21 - Espectro de infravermelho de um filme de poliuretano puro (PUR) após 16 dias de cura, colocado em uma pastilha de KBr.

Para o cálculo do tempo de cura, primeiramente analisou-se o espectro de IV da mistura preparada do pré-polímero com o polioliol durante 16^o dias consecutivos. Na Figura 22 estão mostrados os espectros referentes aos dias 1, 3, 14 e 16. Observa-se que a banda de 2270 cm^{-1} atribuída ao grupo isocianato diminui de intensidade em função do tempo, principalmente nos três primeiros dias após a mistura. A partir do décimo quarto dia já não ocorre mais variação, ou seja, o polímero está completamente curado.

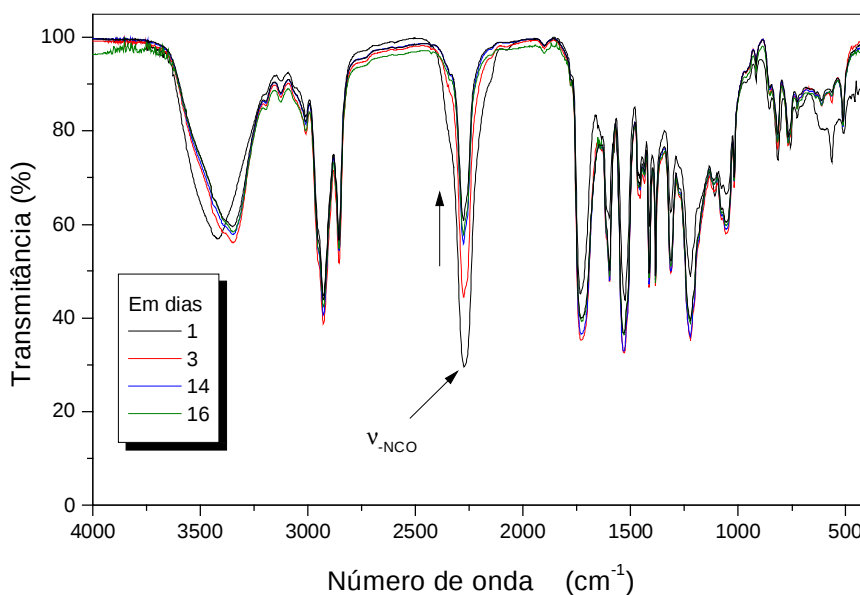


Figura 22 - Espectros de infravermelho de filmes de PUR obtidos após 1, 3, 14 e 16 dias de misturados com polioliol e pré- polímero.

Para o filme de PUR/NMP, a banda em 2270 cm^{-1} diminui de intensidade rapidamente, verificando o tempo de cura 120s. Como pode ser visto, Figura 23, o espectro de infravermelho não se altera para o tempo após 120s.

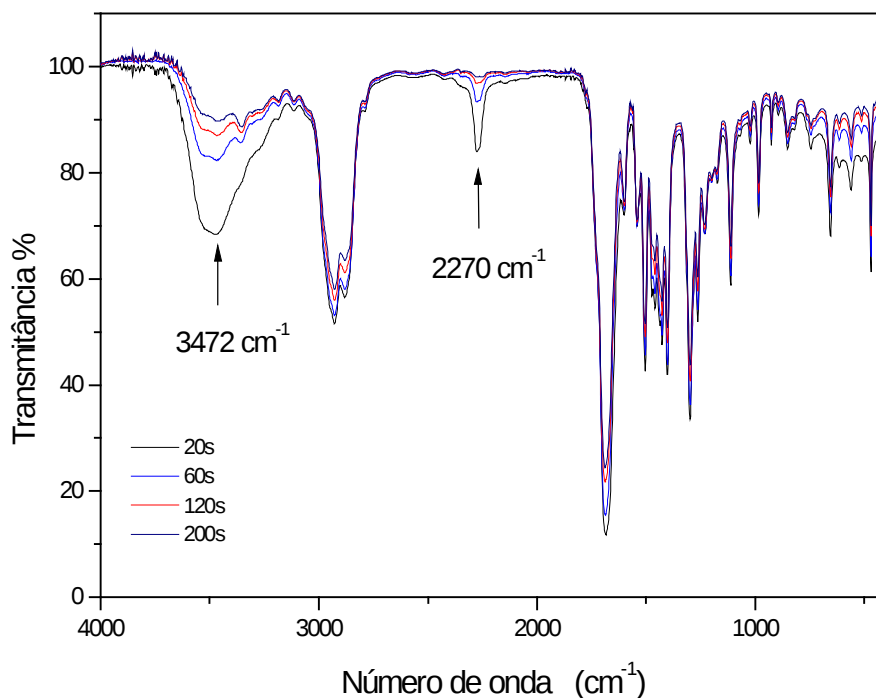
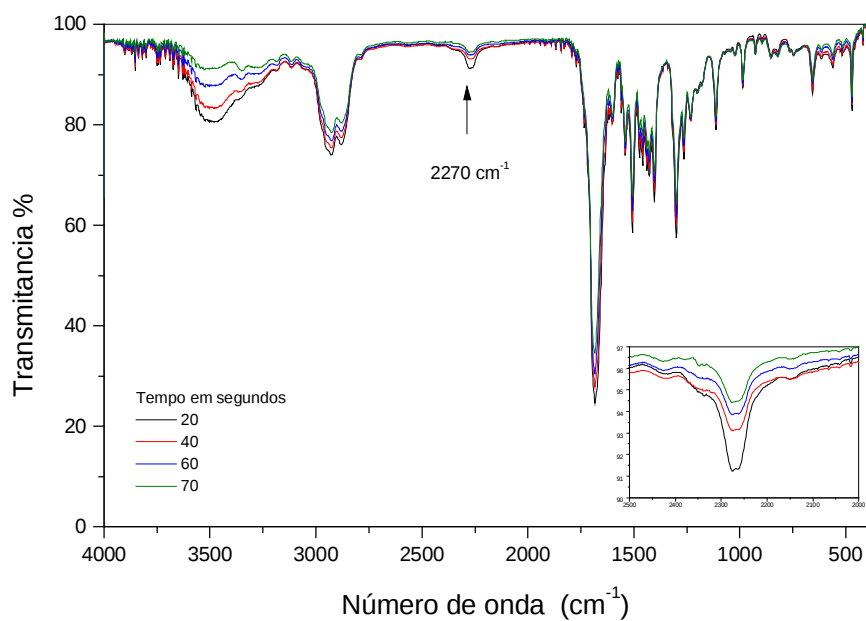


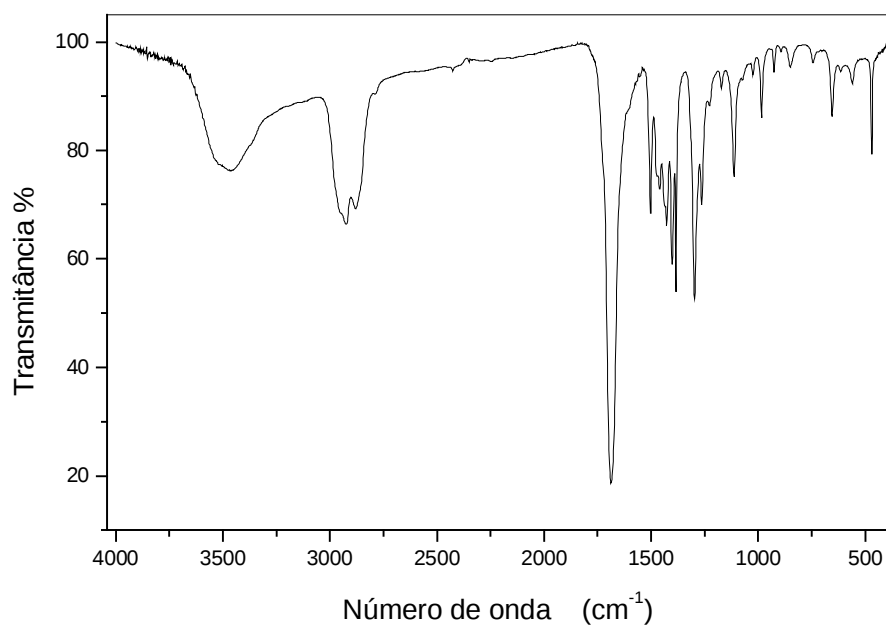
Figura 23 - Espectros de infravermelho de filmes de PUR/NMP obtidos após 20, 60, 120 e 200s.

Para investigar o desaparecimento rápido da banda de isocianato, obteve-se:

- 1.) um espectro de infravermelho da solução do pré-polímero misturado com NMP,
- 2.) um espectro de infravermelho do filme pré-polímero misturado com clorofórmio e PUR/CLO. (No caso 1.) esta solução foi derramada na pastilha de KBr e o espectro registrado logo em seguida. Como pode ser visto na Figura 24 (a) dos picos que são apresentados na maioria são picos atribuídos ao solvente NMP em maior quantidade, como pode-se comparar no espectro do NMP puro, Figura 24 (b). A banda relativa ao grupo isocianato do PUR e o pico em 3472 cm⁻¹ do NMP, Figura 24 (a), diminui de intensidade num tempo pequeno. Este resultado indica que a diminuição da intensidade da banda associada ao grupo isocianato e da banda do solvente NMP (2270 cm⁻¹ e 3472 cm⁻¹) apresentado na Figura 23 é devida a reação química do grupo isocianato com o solvente NMP, Figura 25.



(a)



(b)

Figura 24 - Espectros de infravermelho do (a) do filme de Pré-polímero /NMP obtido 20, 40, 60 e 70s, após misturado o pré-polímero com o NMP. No detalhe o espectro ampliado do pico de isocianato na região de 2500 – 2000 cm^{-1} e (b) N-metil-2-pirrolidione puro.

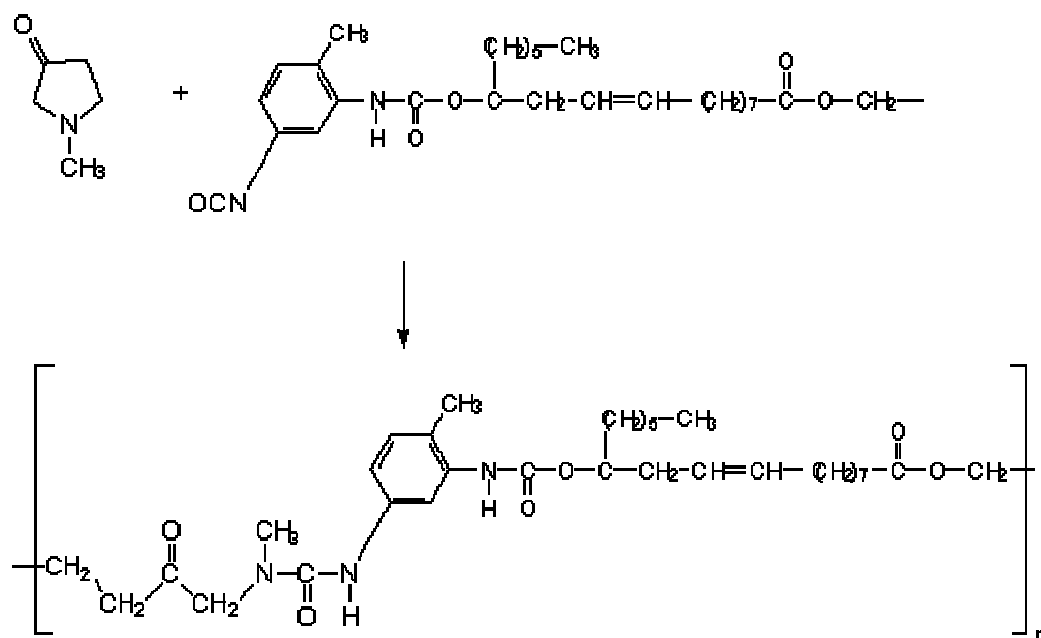


Figura 25 – Possível reação química do Pré-polímero com solvente NMP

No caso 2.) filme obtido do pré-polímero misturado com clorofórmio e para o filme PUR/CLO, observou-se a presença da banda em 2270 cm^{-1} , Figura 26 e Figura 27, respectivamente, mesmo após vários dias de observação, onde se verifica a não ocorrência de reação química do clorofórmio com o grupo isocianato. A banda relativa ao grupo isocianato vai diminuindo em função do tempo para PUR/CLO, como acontece com o PUR mostrado na Figura 22. Com este resultado, conclui-se que a presença do solvente clorofórmio no filme, não interfere na reação química do grupo isocianato com a hidroxila do polioli, ao contrário do solvente NMP.

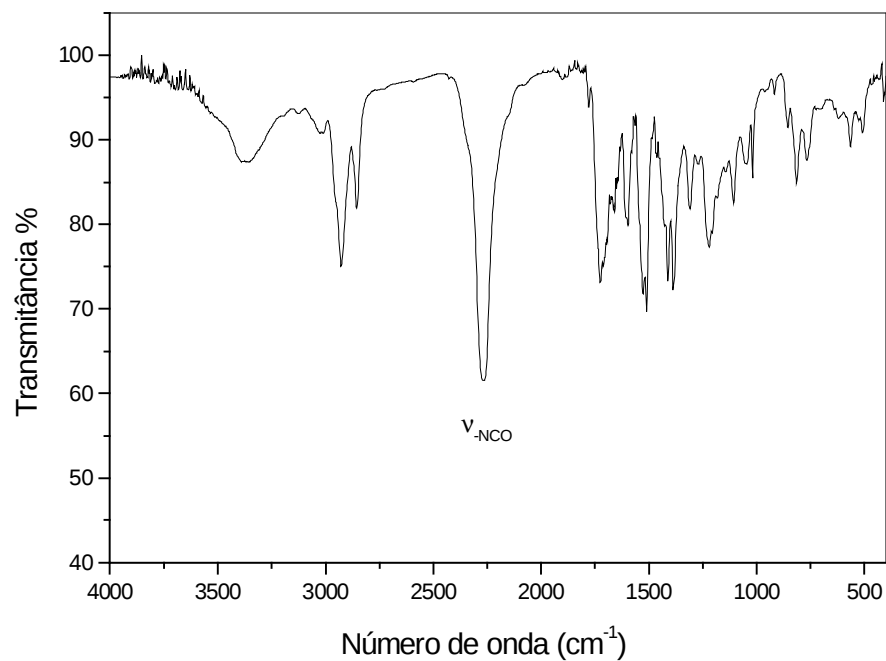


Figura 26 - Espectro de infravermelho de filmes de pré-polímero/CLO obtidos após 9 dias , de misturados pré-polímero com clorofórmio.

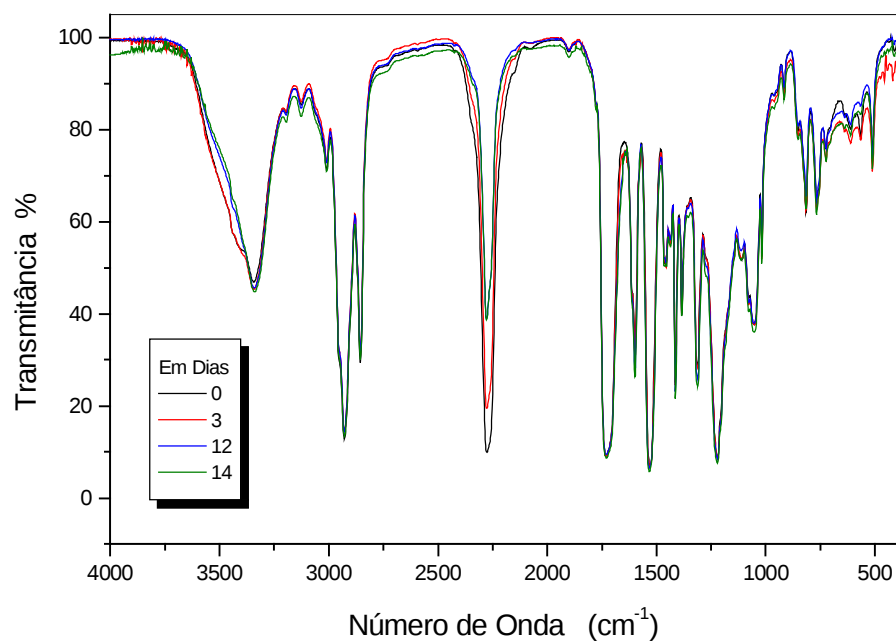


Figura 27 - Espectros de infravermelho de filmes de PUR/CLO obtidos após 0, 3, 12 e 14 dias.

4.2 3 – Tempo de cura das Blendas PUR/POMA

Na Figura 28 apresenta-se o espectro de infravermelho característico do filme de POMA sobre KBr. Analisando o espectro da POMA observou-se a absorção característica, de acordo com a literatura^{31,59,61,62}, deste polímero não dopado. Na Tabela 4, apresenta-se as freqüência atribuída para grupos funcionais mais importantes para a poli(*o*-metoxianilina).

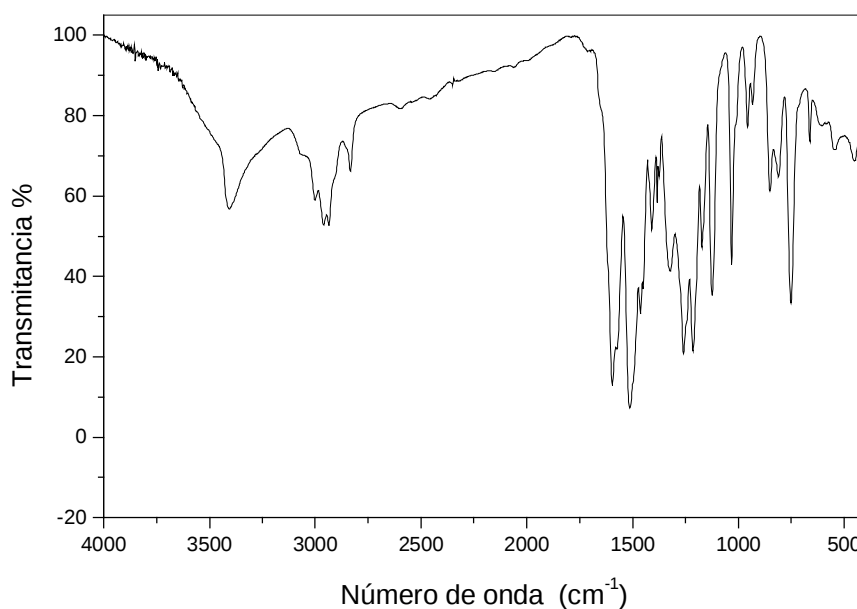


Figura 28 - Espectro de infravermelho do filme do POMA.

Tabela 4- Frequência atribuída para grupos funcionais mais importantes para a poli(*o*-metoxianilina) na região do infra vermelho^{31,59,61,62}.

Faixa de Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
3500 - 3100	N-H associado, região de deformação axial
3100 - 2800	C-H, deformação axial
3090 - 3000	Ar-H, deformação axial
1600 - 1450	N-H, C=N, região de deformação angular
1595	N-Q, deformação axial de quinona-nitrogenio
1512	N-B, deformação axial de benzeno-nitrogenio
1400 - 1240	C-N, região de deformação axial para aminas aromáticas
1275 - 1200	C-O-C, região de deformação axial assimétrica
752	N-H, deformação angular fora do plano

Para avaliar a influência da POMA na reação química do poliol com o pré-polímero foi determinado o tempo de cura da blenda 50/50 de PUR/POMA. O espectro IV pode ser visto na Figura 29.

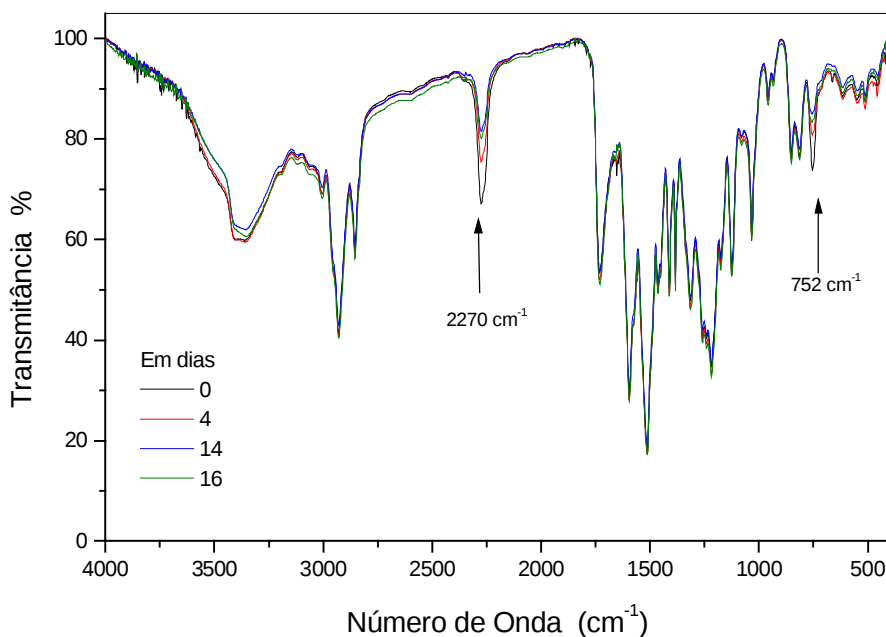


Figura 29 - Espectros de infravermelho da blenda na forma de filme de PUR/POMA 50/50, após 0, 4, 14 e 16 dias.

Quando a polimerização se inicia, a banda do isocianato, 2270 cm^{-1} , diminui com o tempo. Entretanto, entre os dias 14^{o} e 16^{o} , não são mais observadas as variações na intensidade de absorção dos picos de -NCO, indicando então o tempo de cura de 14 dias. Ressaltamos que os picos em destaque nesta análise foram as bandas 2270 cm^{-1} e 752 cm^{-1} . Estes resultados estão de acordo com os resultados encontrados por Rodrigues e Akcelrud³⁴, que demonstraram por meio das técnicas XPS (espectroscopia fotoeletrônica de raios X) e IR a existência de ligações do tipo uretana entre a Pani e o PU. A diminuição da banda de isocianato, pode vir do fato de reações químicas do isocianato com nitrogênio secundário da POMA formando algumas ligações de PUR/POMA, Figura 30. A região do pico 752 cm^{-1} está ampliada na Figura 31 para visualização. A diminuição também ocorre devido a reação entre o nitrogênio da POMA com o grupo isocianato.

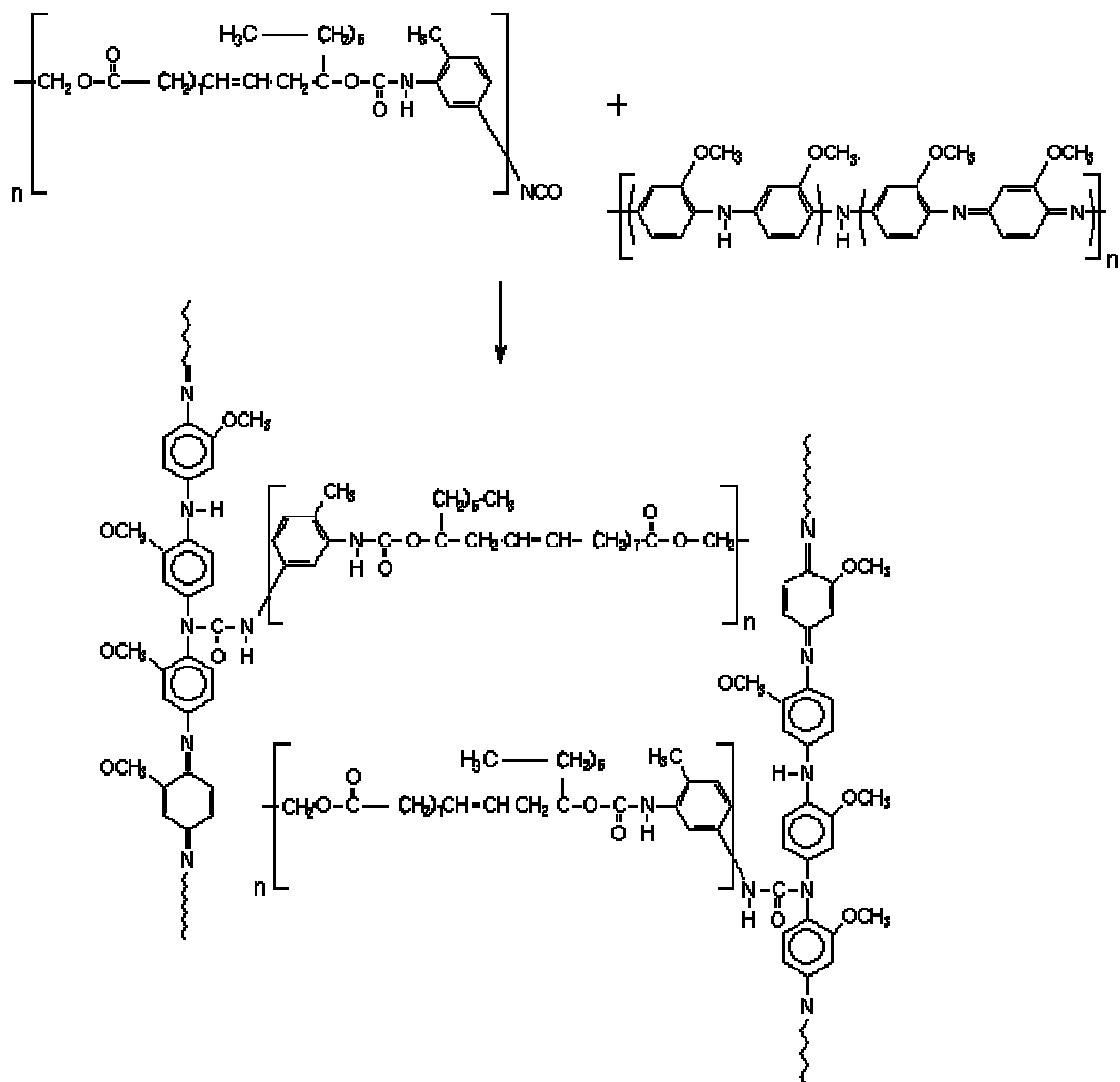


Figura 30 - Reação esquemática do isocianato com POMA

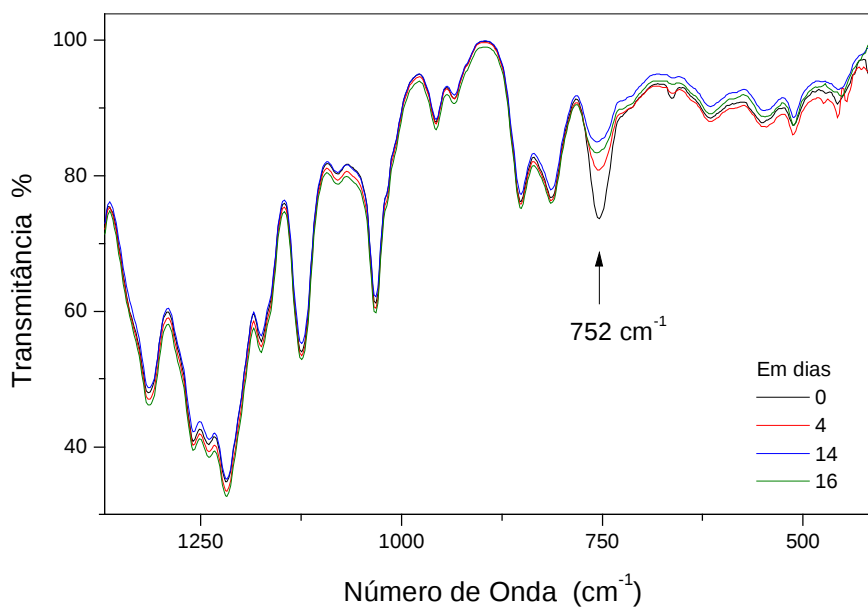


Figura 31 - Espectros de infravermelho ampliada da blenda de filme PUR/POMA 50/50, para melhor visualização da banda 752 cm^{-1} .

Para melhor entendimento das diminuições das bandas no espectro de infravermelho, foi estudada a blenda PUR/POMA 10/90, Figura 32, por conter maior quantidade de POMA (90% m/m) em relação ao PUR, do que a anteriormente analisada 50/50, dando maior evidência à banda 752 cm^{-1} . Esta banda está relacionada com a ligação do hidrogênio com o nitrogênio da POMA. Isto é, a intensidade de absorção diminui com o tempo, o mesmo que ocorre com o isocianato 2270 cm^{-1} . Mas, a banda em 3400 cm^{-1} , na mesma figura, também diminui com a cura da blenda. Acredita-se que o grupo isocianato reage com o nitrogênio ligado ao hidrogênio da POMA, formando uma ligação uretana de PUR/POMA, Figura 30

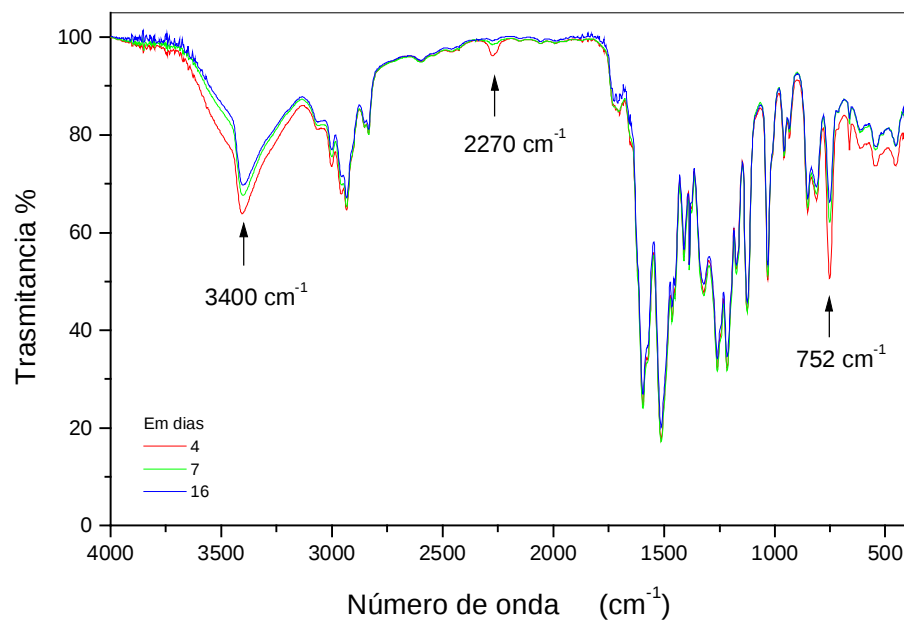


Figura 32 - Espectros de infravermelho do filme PUR/POMA 10/90, após 4, 7 e 16 dias.

Finalmente, na Figura 33 estão apresentados os espectros de infravermelho do filme de pré-polímero/POMA 50/50 obtido pelo método descrito no item 3.7, onde se verifica a diminuição da banda de isocianato (2270 cm⁻¹) em presença da POMA.

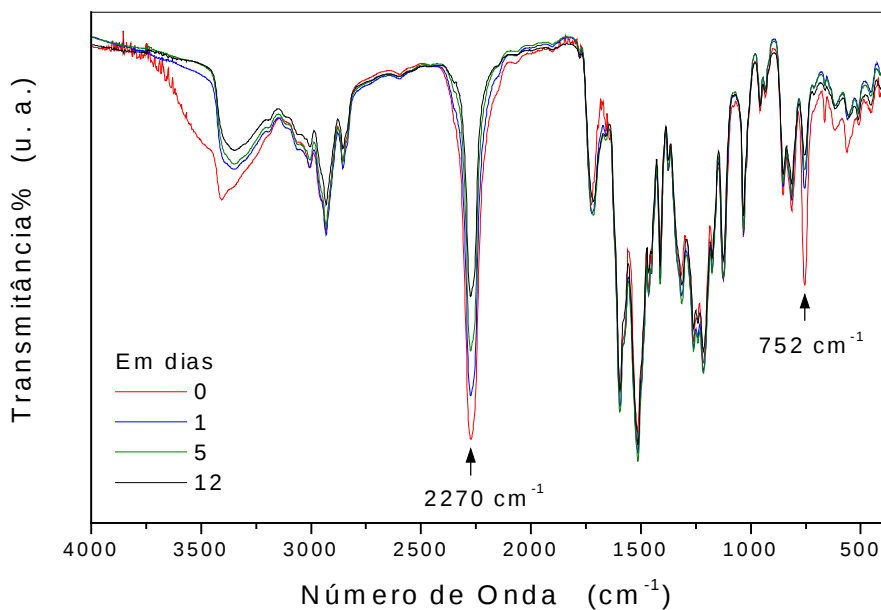


Figura 33 - Espectros de infravermelho do filme Pré-polímero/POMA 50/50, após 0, 1, 5 e 12 dias.

4.3 – Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Um dos critérios adotados para o estudo da miscibilidade em sistemas poliméricos baseia-se no fato da mistura apresentar uma ou mais de uma transição vítrea (T_g). Deste modo, o DSC é um instrumento bastante útil. Como este critério está baseado na variação da temperatura de T_g do sistema, trata-se de observar o estado amorfo do material^{65,66,67}. Considerando que o PUR e a blenda em estudo apresentam regiões amorfas, foram feitos estudos de T_g usando esta técnica.

4.3 1 – Análise de T_g do PUR

Para o estudo da influência do solvente na reação química do isocianato com a hidroxila do poliol, para formar poliuretano (PUR) foram feitas medições de T_g nas amostras de PUR/CLO, PUR/NMP e poliol. Os resultados expressos na Figura 34 indicam que as temperaturas de transição vítrea encontradas para os filmes de PUR/CLO foi de $T_g \sim 37^\circ\text{C}$.

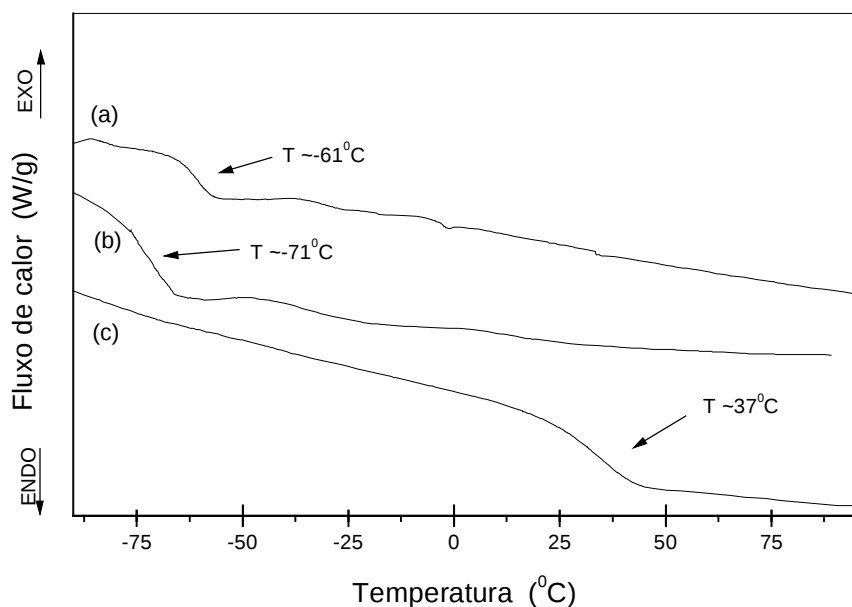


Figura 34 – Termogramas de DSC dos filmes; (a) PUR/NMP, (b) polioli e (c) PUR/CLO. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

Uma transição em torno de -61°C e -71°C foram observadas para o PUR/NMP e polioli, respectivamente. Acredita-se que a transição observada na amostra de PUR/NMP é advinda do polioli, uma vez que os resultados de FTIR já haviam dado indicativo de ocorrência, de reação química entre o grupo isocianato e o solvente NMP, (Figura 23) e para complementar nenhuma transição foi observada para a amostra de Pré/NMP abaixo de 0°C (resultado não incluído na Figura 34). Neste caso então o polioli forma uma fase dispersa no filme. A diferença da temperatura da transição pode ser atribuída à maior dificuldade de movimentação das cadeias do polioli quando na forma de filme.

4.3 2 – Análise de T_g na blenda PUR/POMA

Nesta etapa, com a técnica de DSC verificou-se a influência do solvente clorofórmio na blenda PUR/POMA. Os resultados no termograma de DSC das blendas, Figura 36 mostram um deslocamento da T_g , para valores menores à medida que a quantidade de POMA é aumentada no PUR. Para o PUR/CLO $T_g \sim 37^\circ\text{C}$, e para as blendas PUR/POMA 90/10 $T_g \sim 26^\circ\text{C}$ e 80/20 $T_g \sim 13^\circ\text{C}$. Essa diferença entre valores de T_g pode ser devida à interação e/ou uma reação entre as cadeias poliméricas da POMA e do PUR. Em outras palavras, podem ocorrer as interpenetrações entre as cadeias da POMA e do PUR assim como a formação de ligações uretanas (resultados do FTIR Figura 31 e Figura 32), fazendo com que a sobra de polioliol não reagido com o isocianato, atue como plastificante dentro da blenda, deslocando a T_g para mais baixa temperatura. Na Figura 35 consta também o termograma do PUR onde se observa que a T_g não se altera consideravelmente em relação ao PUR/CLO.

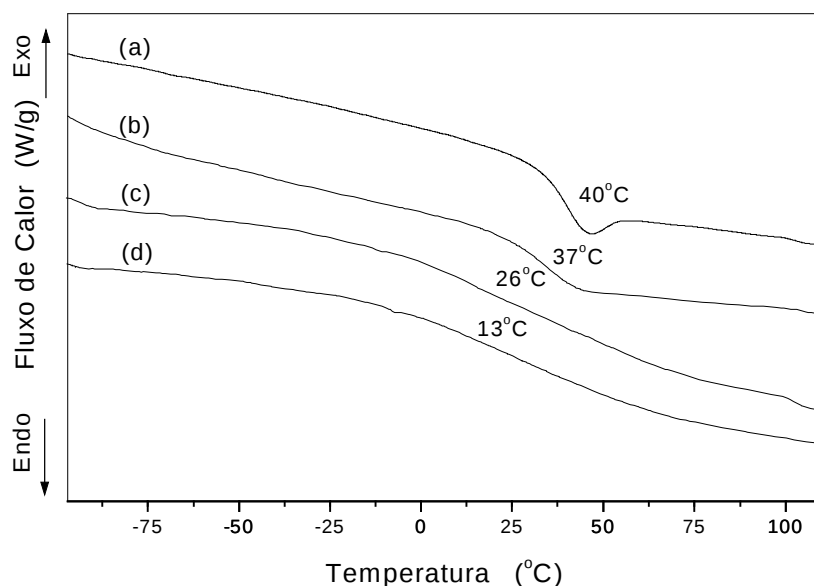


Figura 36 - Termogramas de DSC dos filmes (a) PUR pura, (b) PUR/CLO, de PUR/POMA (c) 90/10 e (d) 80/20. Taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.4 – Espectroscopia de absorção de luz na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-vis-NIR)

A espectroscopia na região do UV-Vis-NIR tem sido amplamente utilizada para caracterização de polianilina, seus derivados, compósitos e blendas^{2,3,8,64}. De uma maneira geral, essa técnica permite determinar o estado de oxidação do polímero, a eficiência do dopante e do solvente no processo de dopagem, isto devido, às características de interação com a radiação eletromagnética nessa região do espectro desses materiais, resultado de suas propriedades especiais^{3,30}. Na polianilina e seus derivados, os estudos de espectroscopia na região do UV-Vis-NIR podem elucidar o estado de oxidação do polímero, a eficiência do dopante e do solvente no processo de dopagem e a caracterização da dopagem secundária responsável pelo aumento da condutividade das polianilina e seus derivados^{15,30,31,44,45,68}.

Filmes finos de blenda 50/50 de PUR/POMA e POMA pura foram preparadas nas condições descritas no Capítulo 3 (item 3.7) e caracterizados pela técnica de UV-vis-NIR. Com o objetivo de estudar o estado de oxidação da blenda, da influencia do dopante na matriz polimérica, do solvente no processo de dopagem e a caracterização da dopagem secundaria, as amostras foram dopadas com os ácidos HCl, TSA, CSA em solução aquosa e em solução DMF, por imersão.

O espectro da blenda PUR/POMA 50/50 não dopada, Figura 37, possui as características típicas da a POMA não dopada^{31,32,44,45,51} e apresentam,

respectivamente duas absorções em torno de 320 nm (transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de sistemas conjugados) e 630 nm (atribuída a transferência de carga dos anéis benzenóides para o anel quinóide)⁶⁹. Verifica-se que não há bandas de absorção na região entre 320 nm e 1000 nm para PUR puro.

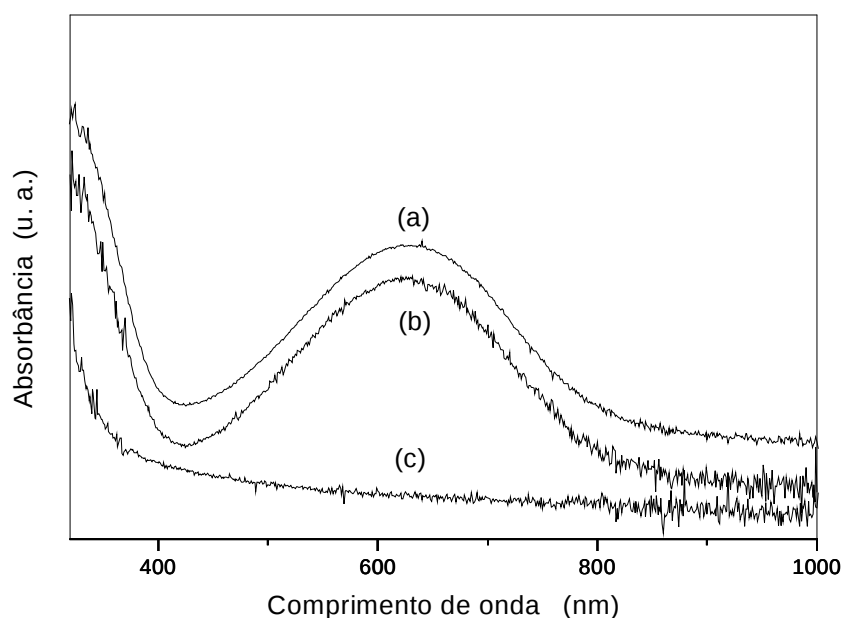
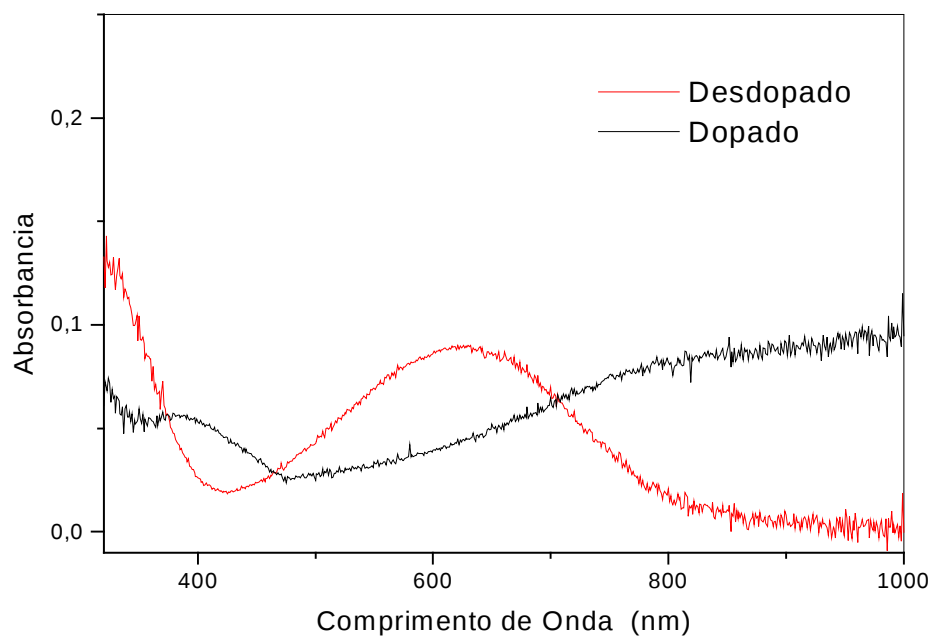
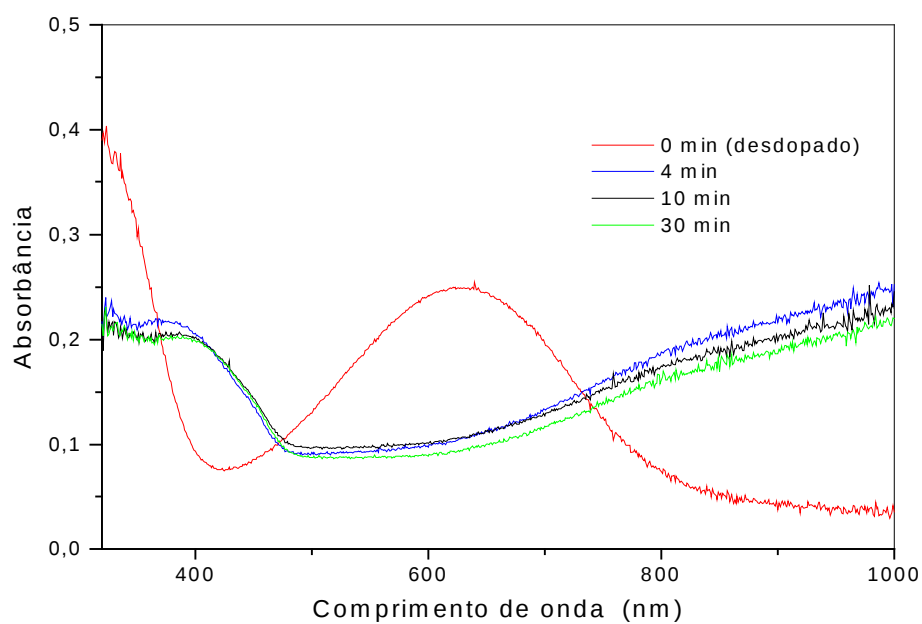


Figura 37 - Espectros de Uv-Vis-NIR do filme fino de: (a) PUR/POMA 50/50, (b) POMA pura e (c) PUR puro.

Quando a POMA é imersa em HCl 1M (solução aquosa), Figura 38 (a), verifica-se após 5 min, um "ombro" em torno 390 nm e uma banda larga e estendida que inicia em torno de 700 nm característicos da POMA com dopagem secundária. Essas bandas estão associadas à formação de polarons devido a protonação da POMA. Este dados também podem ser observados para a blenda PUR/POMA 50/50 dopado em HCl 1M, Figura 38 (b). Após 4 minutos de imersão, observa-se uma diminuição na intensidade da banda em 320 nm e ao mesmo tempo em que aparece um ombro em 390 nm e uma banda larga e estendida que se inicia em 700 nm. À medida que o tempo passa não ocorre mais nenhuma transição.



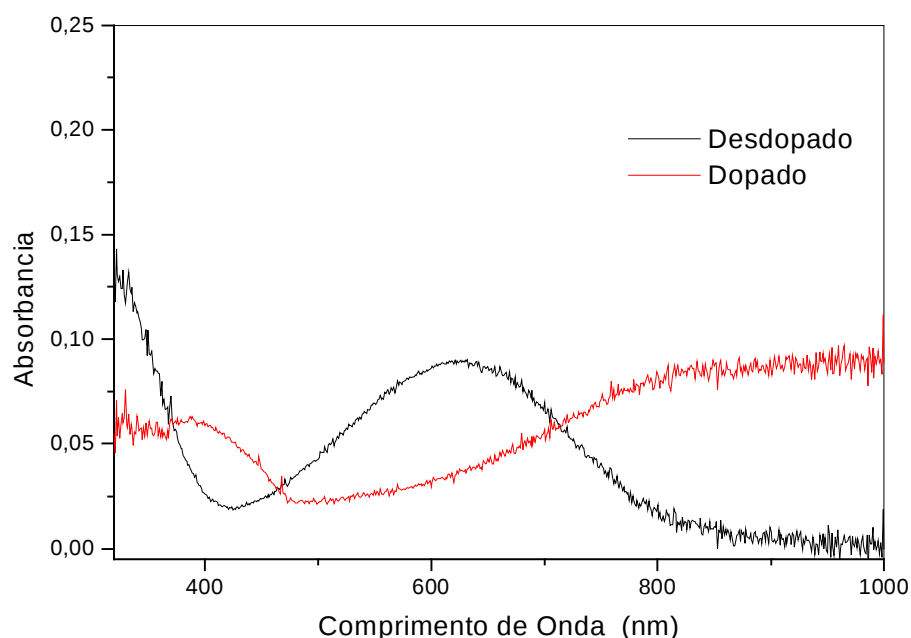
(a)



(b)

Figura 38 - Espectros de Uv-Vis-NIR da (a) POMA desdopada e dopada após 5 minutos em solução aquosa de HCl 1M e (b) PUR/POMA 50/50, após 0, 4, 10 e 30 minutos de imersão em uma solução de HCl 1M.

Nos espectros de absorção do filme fino de POMA e PUR/POMA 50/50 dopada com ácido tolueno sulfônico 1M (TSA) (solução aquosa) é analisada a dopagem em diferentes tempos de imersão, Figura 39 (a) e (b). Para o filme fino de POMA, Figura 39 (a), o espectro é idêntico ao do dopado com HCl, Figura 38 (a), ou seja, após 5 minutos de imersão são observadas as bandas em 390 nm e 700 nm. Mas para a blenda, nota-se que após 2 minutos de imersão na solução de TSA 1M, não ocorre nenhuma alteração, Figura 39 (b). Depois de 4 minutos imerso, ocorre a diminuição da intensidade de absorção das bandas em 320 nm e 630 nm e um aumento de intensidade de absorção, na região de 700 nm – 1000 nm. Após 10 minutos a banda larga e estendida em 700 nm (dopagem secundária) aparece. E em seguida, com o tempo, a banda em 800 nm aumenta (relacionada com a dopagem primária). Para tempos maiores, a banda em 800 nm diminui de intensidade.



(a)

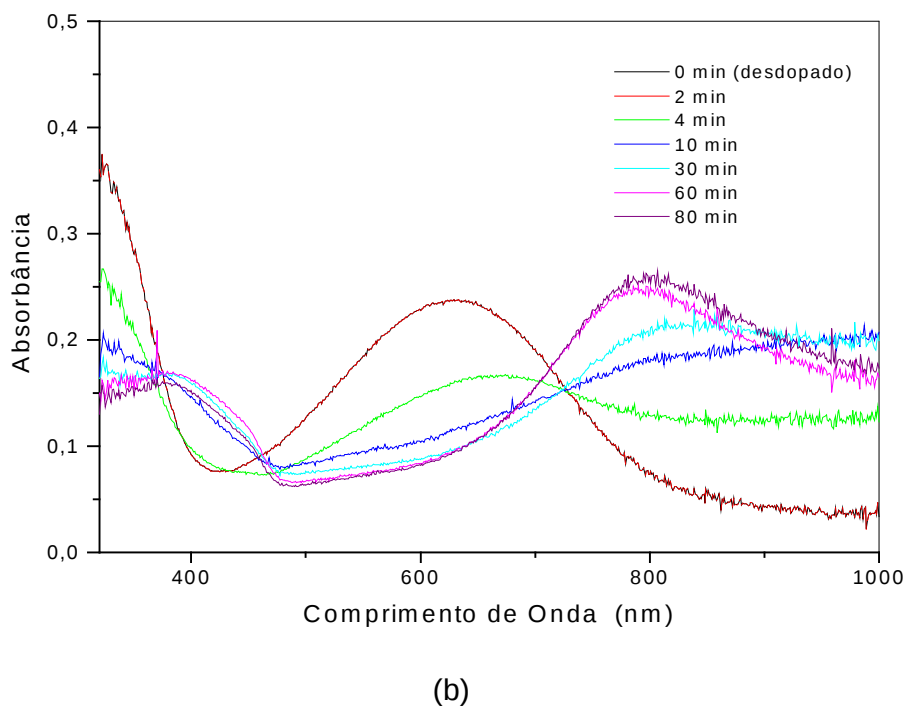
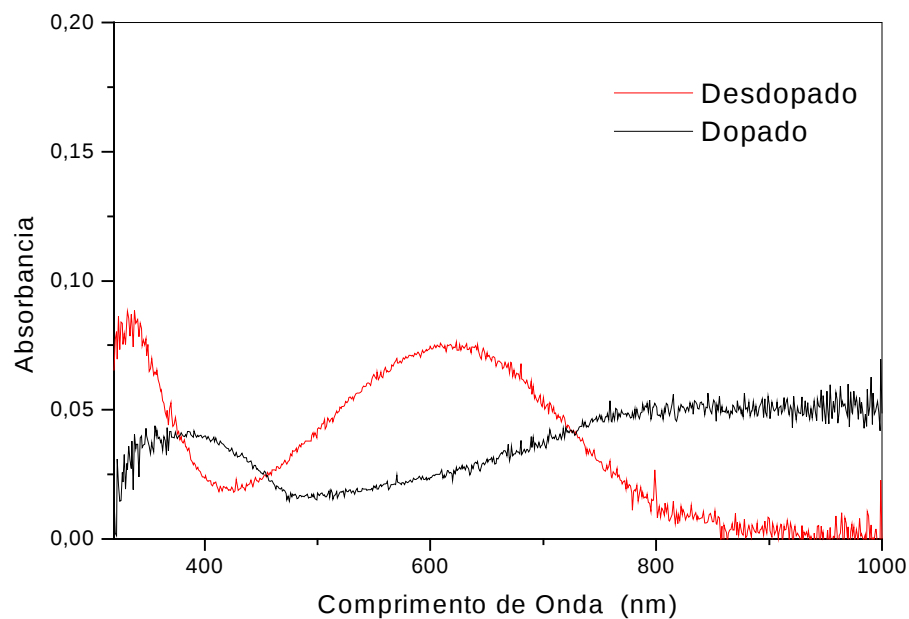


Figura 39 - Espectros de Uv-Vis-NIR da (a) POMA desdopada e dopada após 5 minutos de imersão na solução aquosa de TSA 1M e (b) PUR/POMA 50/50, após 0, 2, 4, 10, 30, 60 e 80 minutos de imersão em uma solução de TSA 1M.

No caso da blenda dopada com ácido canforssulfônico 1M (CSA) (solução aquosa), ocorre dopagem do tipo secundária, Figura 40 (b). A banda em 630 nm, depois de imerso na solução de CSA 1M, decai com o tempo lentamente e surge, na região em 800 a 1000 nm, um aumento de absorbância nesta região. Em 360 minutos ocorre a dopagem secundária caracterizada pela banda larga e estendida em 700 nm. Nota-se também que, após 30 horas, inicia-se a dopagem primária, indicada pelo “ombro” em torno de 800 nm. Há um aumento da intensidade de absorção na banda em torno de 800 nm. Ou seja o comportamento observado é a dificuldade do ácido CSA quando na presença do PUR na dopagem da POMA, Figura 40 (b).



(a)

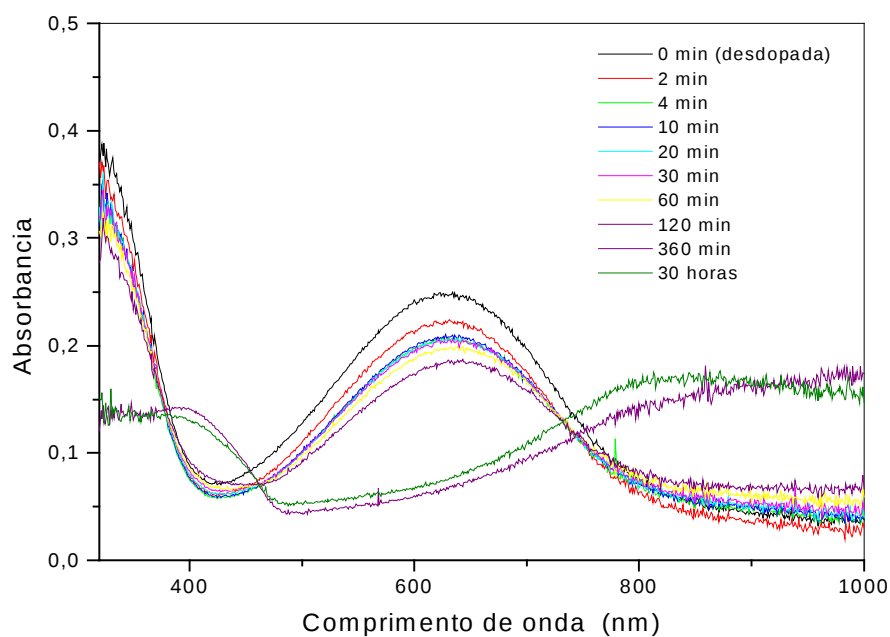


Figura 40 - Espectros de Uv-Vis-NIR da (a) POMA após 5 minutos após a imersão em uma solução aquosa de CSA 1M e (b) PU/POMA 50/50, após 0, 2, 4, 10, 30, 60, 120, 360 minutos e 30 horas de imersão em uma solução de CSA 1M.

Em resumo comparando os espectros da Figura 38(b), Figura 39 (b) e Figura 40 (b), observa-se que o tempo de dopagem é diferente, sendo mais longo quando

é usado o CSA e mais rápido quando usado o HCl. Esse fato pode ser explicado pelo Peso Molecular e/ou tamanho da estrutura do ácido (Figura 41). O CSA possui uma molécula mais complexa que o TSA e o HCl, encontrando assim maior dificuldade para sua migração filme adentro.

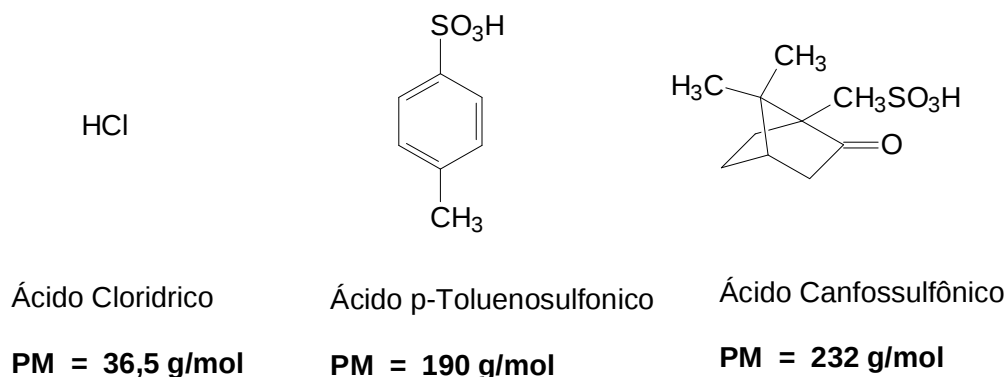


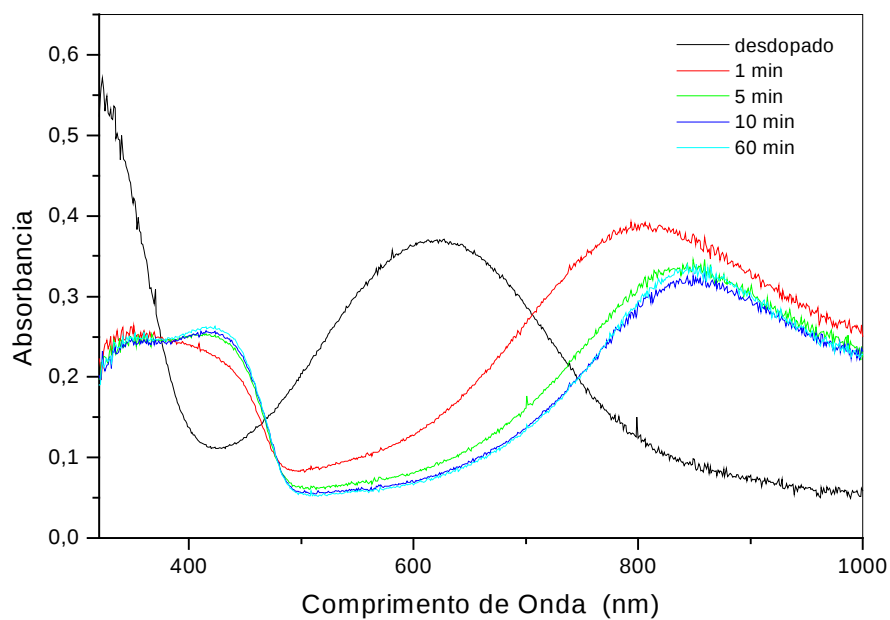
Figura 41 - Representação estrutural dos ácidos.

Outra observação descrita acima que se destaca é que após longo período de imersão na solução aquosa a longa cauda começa a diminuir de intensidade acima de 800 nm, Figura 39 (b), para tempo acima de 30 min e Figura 40 (b) para tempo acima de 30 horas. Atribui-se esse fato ao possível início de desdopagem provocado pela água sendo mais acentuada para a blenda dopada com o TSA, que pode estar relacionada com o tamanho do contra-íon.

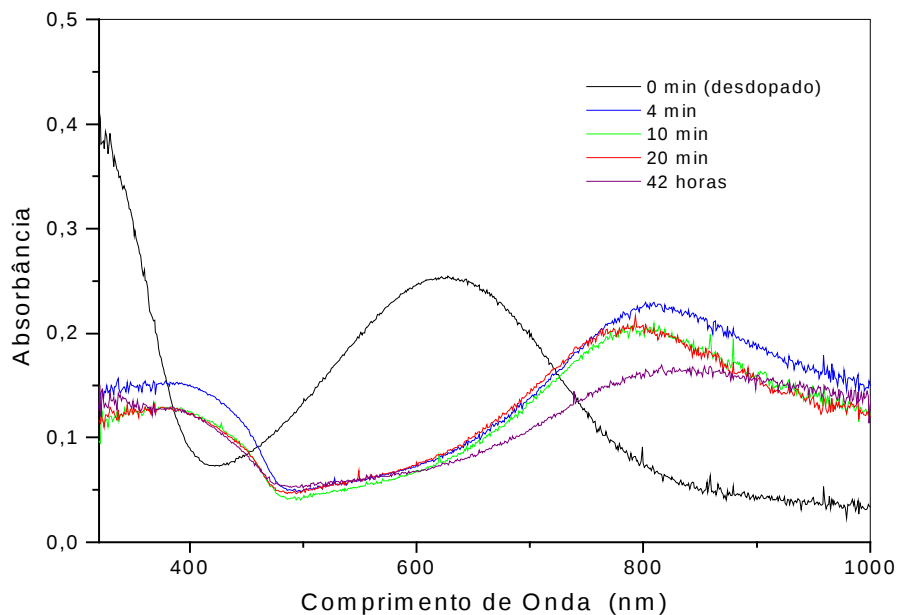
Para verificar a ação do solvente na dopagem da blenda trocou-se o solvente água para dimetilformamida (DMF).

No caso da solução TSA/DMF para a POMA Figura 42 (a) o filme ficou dopado (dopagem primária) não havendo uma dopagem secundária, degradando e indo depositarem-se na solução. A banda em 800 nm cujo início da dopagem foi observada ao tempo de 1 min, sofre um pequeno deslocamento no sentido de

maior comprimento de onda. Em compensação, a blenda dopa nos primeiros 4 minutos, Figura 42, e à medida que o tempo passa, aproximadamente 40 horas de imersão no ácido, a banda em torno de 800 nm diminui, e aparece em menor intensidade uma banda larga e estendida que se inicia em 700 nm (dopagem secundária). E para tempos maiores do que 40 horas o filme degrada.



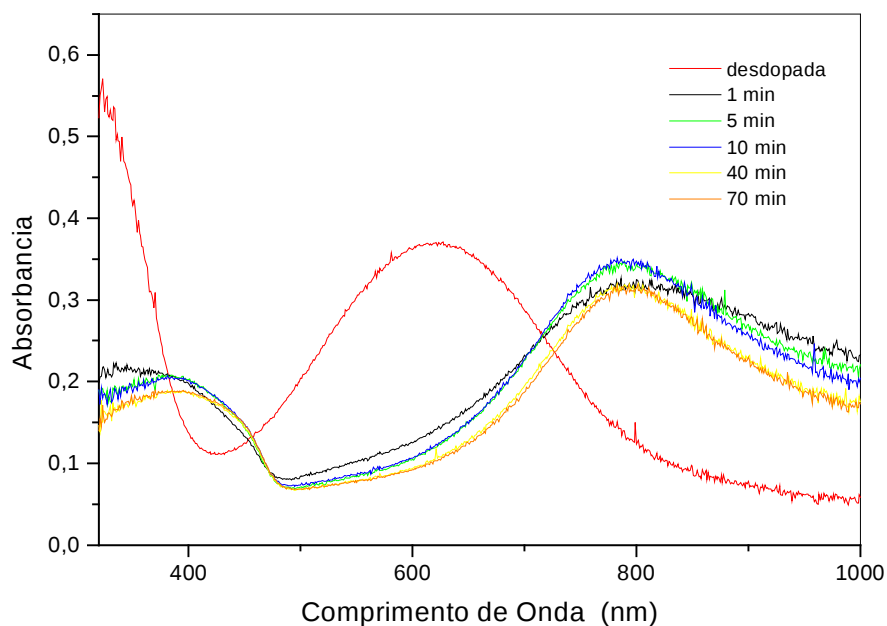
(a)



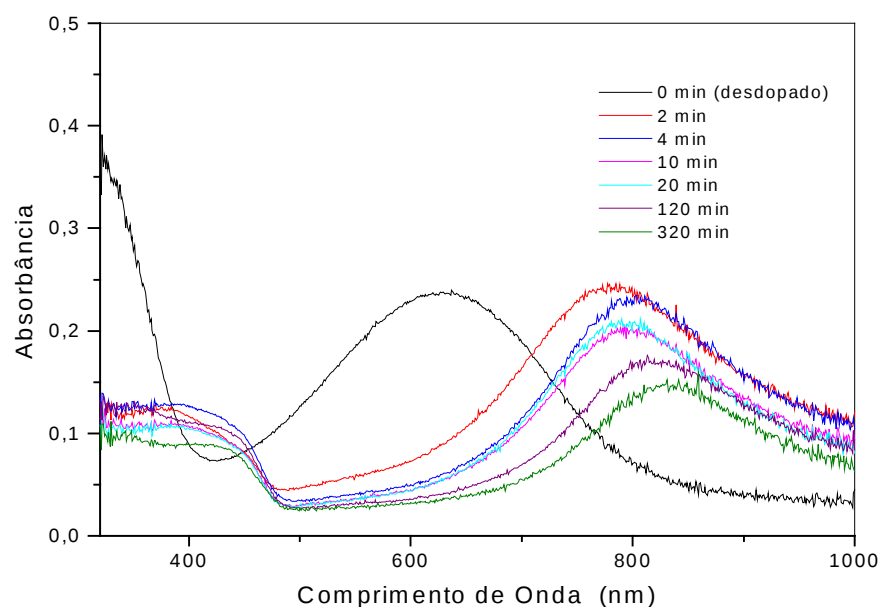
(b)

Figura 42 - Espectros de Uv-Vis-NIR da (a) POMA após 1, 5, 10, 60 minutos após a imersão em uma solução de TSA/DMF 1M e (b) PUR/POMA 50/50, após 0, 2, 4, 10, 20 minutos e 42 horas de imersão em uma solução de TSA/DMF 1M.

Para os filmes e as blendas dopados com CSA/DMF 1M, Figura 43, são observadas dopagem primária, blenda e POMA, nos primeiros minutos. No entanto diminui de intensidade de absorção para POMA em torno de 40 min e para blenda em torno de 20 min, quando ambas as amostras degradam-se.



(a)



(b)

Figura 43 - Espectros de Uv-Vis-NIR da (a) POMA após 1, 5, 10, 40 e 70 minutos de imersão em uma solução de CSA/DMF 1M e (b) PUR/POMA 50/50, após 0, 2, 4, 10, 20, 120 e 320 minutos de imersão em uma solução de CSA/DMF 1M.

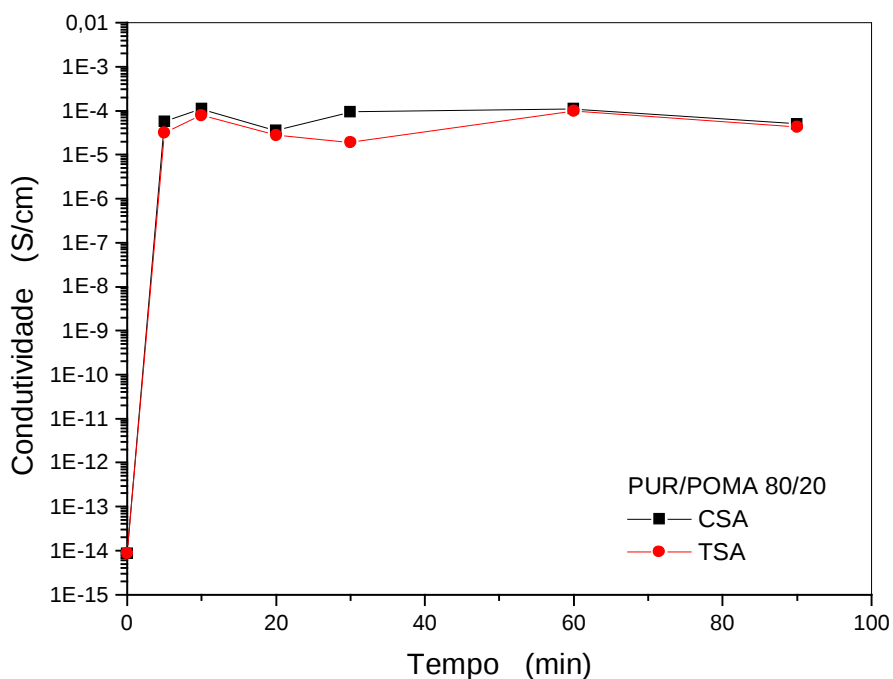
Estes resultados indicam, que o tempo de dopagem da blenda e da POMA depende do par ácido/solvente. Para a solução aquosa, tanto a POMA como a

blenda, apresentaram dopagem secundária, diferentemente da solução em DMF em que, a dopagem da POMA e da blenda são dopagens primárias.

4.5 – Medidas de condutividade elétrica

As blendas de PUR/POMA foram preparadas e suas condutividades elétricas foram determinadas pelo método de duas pontas e quatro pontas, após dopagem com ácidos CSA e TSA em solução de DMF e com os ácidos CSA, TSA e HCl em solução aquosa.

As blendas PUR/POMA 90/10 e 80/20 dopadas com CSA/DMF 1M e TSA/DMF 1M, tiveram suas condutividades elétricas medidas pelo método de quatro pontas, Figura 44.



(a)

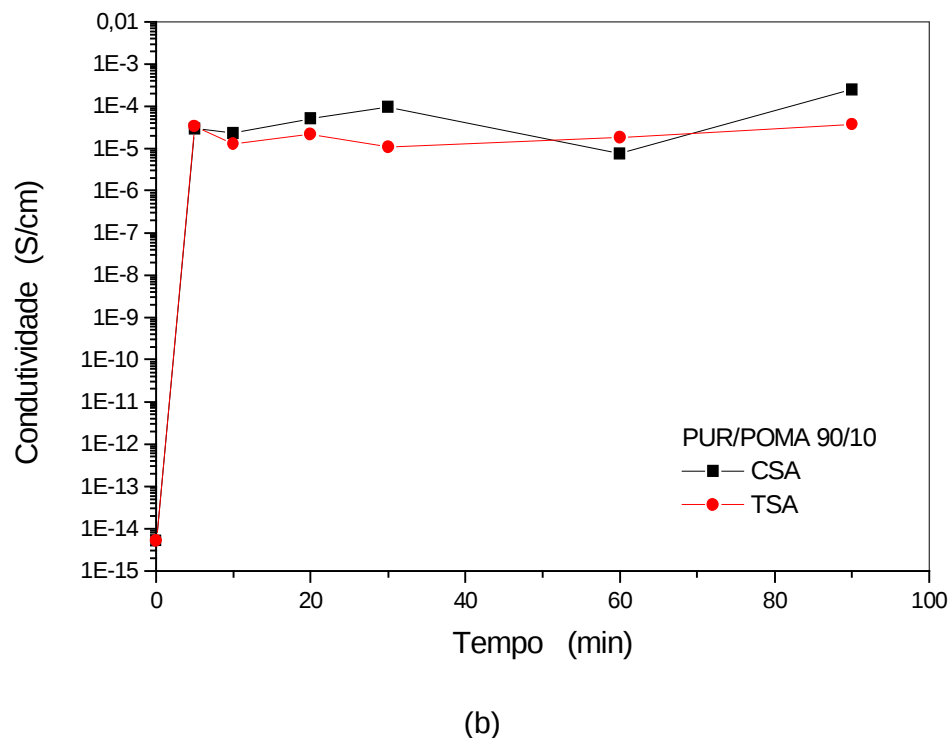


Figura 44 - Gráfico de condutividade das blendas dopadas em solvente DMF (a) 80/20 e (b) 90/10.

Dos resultados apresentados na Figura 44, observa-se que as blendas 80/20 e 90/10 tiveram condutividade da ordem de 10^{-5} S/cm, em tempo da ordem de 5 minutos. Isto se deve ao fato, do solvente DMF, “inchar” PUR e facilitar a dopagem (protonação) da POMA com os ácidos (TSA e CSA).

Na Figura 45, apresentam-se dados de condutividade em função do tempo de imersão, para a blenda PUR/POMA 90/10 e 80/20 dopados com HCl, CSA e TSA em solvente água 1M, obtidas pelo método de duas pontas.

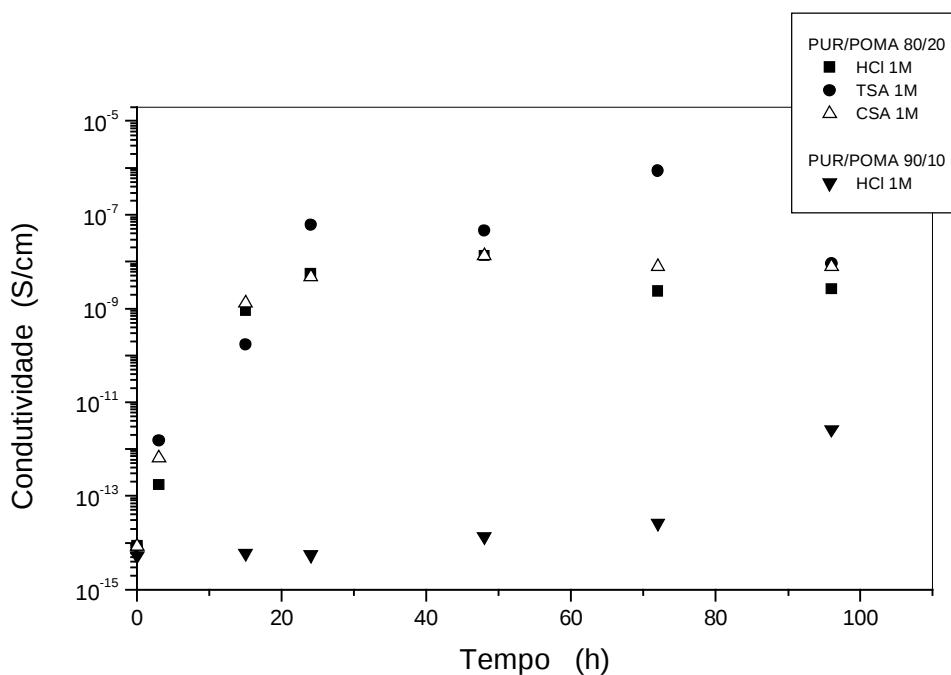


Figura 45 – Gráficos da condutividade em função do tempo em hora, para blenda 80/20 dopada com HCl, TSA e CSA 1M e blenda 90/10 dopada com HCl 1M.

Nota-se que na Figura 45, que a blenda 80/20 dopada com TSA, CSA e HCl possuem o mesmo comportamento de condutividade. Tendendo ao aumento de condutividade nas primeiras horas e decaindo com o passar do tempo. Com resultado diferente da blenda 80/20, a blenda 90/10 tende a um aumento progressivo na condutividade com o passar do tempo, iniciando em 10^{-15} atingindo 10^{-12} S/cm em torno de 90 horas.

Para as blendas dopadas com CSA e TSA em água, os valores de condutividade foram baixos comparados com as blendas dopadas em solvente DMF. Os valores de condutividade para as blendas dopadas, com solução em DMF são da ordem de 10^{-5} S/cm e para solução dopada em água é da ordem de 10^{-6} S/cm, além disso, o tempo para atingir esta ordem de grandeza, para as blendas dopadas em solução aquosa, foi em torno de 70 horas ao passo que para DMF foi em torno de 5 minutos.

4.6 – Análise por difração de raios X

Os difratogramas das blendas e filmes foram normalizados pela intensidade integrada total. A normalização pela intensidade integrada total consiste em dividir cada ponto da curva pela área total integrada abaixo da curva, isto é, os dados apresentados independem do número de centros espalhadores, portanto as intensidades são específicas e independentes da área do filme exposto aos raios X. Desta forma, as intensidades são comparáveis entre si e são conseqüências apenas da fração de grãos orientados com a superfície do substrato e das características das estruturas cristalinas destas regiões.

Na Figura 46, apresenta-se o difratograma de raios X para os filmes espesso de PUR puro (170 μm) e PUR/CLO (100 μm), onde são observados dois picos em: $7,9^\circ$ e $19,5^\circ$ e $7,8^\circ$ e $19,1^\circ$ respectivamente, em ângulo de 2θ , característica do filme amorfo. Este resultado mostra que, após a cura do PUR/CLO, não é observado outro pico, comparando com o PUR puro, observando-se assim que ambos apresentam um padrão característico de um polímero amorfo. O uso do clorofórmio na confecção do filme não modifica a estrutura do PUR.

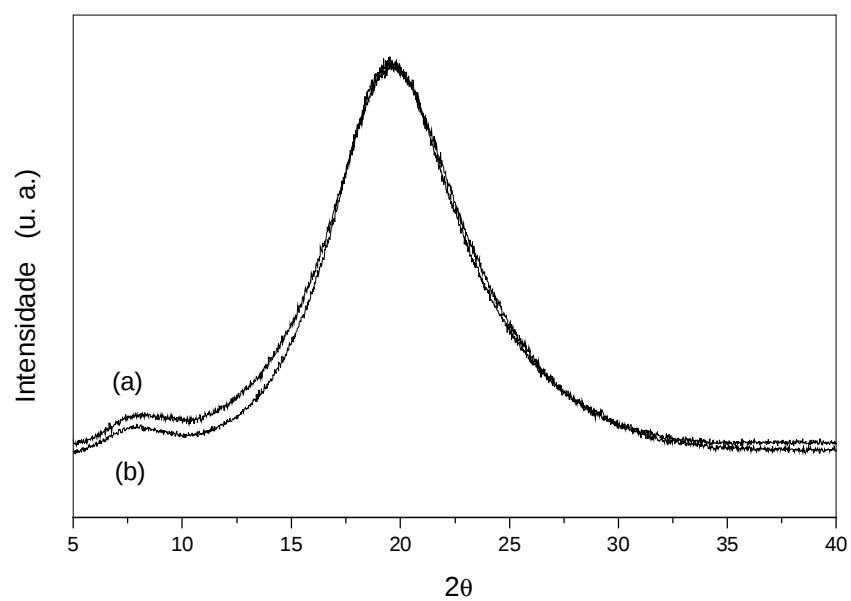


Figura 46 - Difratoograma de raios X do filme de (a) PUR/CLO curado e (b) PUR puro.

Na Figura 47 apresenta-se o difratograma de raios X para as blendas de PUR/POMA em 95/05 ($100\ \mu\text{m}$) 90/10 ($50\ \mu\text{m}$) e 80/20 ($18\ \mu\text{m}$) após cura.

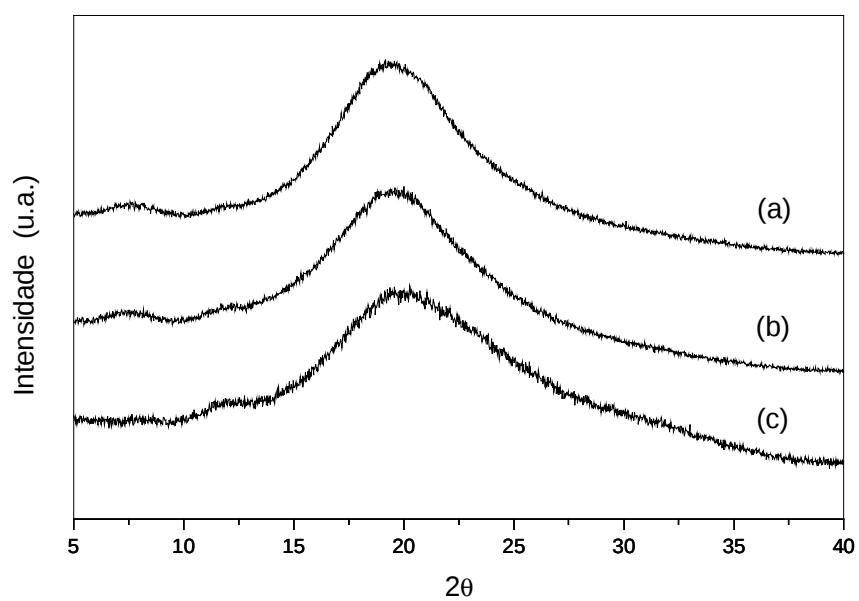


Figura 47 - Difratoograma de raios X das blendas PUR/POMA (m/m) após cura do (a) 95/05, (b) 90/10 e (c) 80/20.

Os resultados da blenda demonstram uma semelhança com as bandas do PUR/CLO. Observa-se, no entanto, que a blenda apresentam uma discreta coordenação, Figura 47. O pico em torno de 7° diminui quando aumenta o conteúdo de POMA, enquanto que o pico em torno de 12° , tem um pequeno aumento na intensidade quando aumenta o conteúdo de POMA, Figura 47. Além disso, observa-se um aumento discreto de intensidade na região larga da curva, para 2θ no intervalo de 20° a 35° , com o aumento do conteúdo de POMA. A diminuição da intensidade no pico de 7° para a blenda indica que está havendo interações entre os domínios de POMA e do PUR. Com relação ao pico em torno de 12° provavelmente este tem origem da estrutura da POMA, pois aumenta com o aumento do conteúdo de POMA na blenda.

4.7 – Análise por espectroscopia de Impedância

A denominação “língua eletrônica” é utilizada para um sensor que atue em sistema líquido que consiga diferenciar paladares⁵⁷. O paladar é identificado pelo sentido humano através de cinco padrões básicos, que são conhecidos pelo cérebro. São eles: i) azedo, produzido por íons hidrogênio presentes em ácidos acéticos, ácidos cítrico e substâncias ácidas em geral; ii) salgado, representado principalmente por cloreto de sódio (NaCl); iii) doce, produzido por sacarose, frutose, glicose e substâncias similares; iv) amargo, produzido por quinina, cafeína e cloreto de magnésio ($MgCl_2$); e v) umami, presente em carnes e frutos do mar, provenientes de dissódio inosinato e monossódio glutamato. Encontram-se na

literatura alguns trabalhos onde utiliza-se polímeros condutores como sensores gustativos^{55,57}. Estes sensores devem ter alta sensibilidade, estabilidade e seletividade em distinguir conjuntos de substâncias químicas presentes no meio, ter habilidade de classificar grandes quantidades de substâncias em diferentes grupos, como realizado no sistema biológico. Visando uma aplicação para as blendas apresentam-se aqui as análises feitas nas blendas de PUR/POMA depositadas sobre eletrodos interdigitalizados, utilizados como sensores gustativos.

4.7.1 - Fabricação dos filmes depositados por *spin coating*

Para confecção dos sensores os filmes finos foram feitos por deposição sobre eletrodo interdigitalizados pelo método de *spin-coating*, utilizando a concentração ideal de POMA em clorofórmio (m/v).

De forma a definir a concentração ideal de POMA nos filmes foram seguidos alguns procedimentos básicos. Na Figura 48 encontra-se algumas imagens de filmes finos obtidos nos ensaios preliminares para obtenção de amostra em substrato de vidro. Podem ser identificados os defeitos provenientes das diferentes concentrações POMA em clorofórmio. Nas Figura 48 (a), (b) e (c), são imagens de filmes com concentração de 3% em 500 rpm, 2% em 1500 rpm, 2% 1000 rpm, respectivamente, encontram-se aglomerados que não foram dissolvidos no solvente clorofórmio. Na Figura 48 (d), apresenta-se a imagem com superfície irregular de dupla camada feita por 0,2 ml da solução.

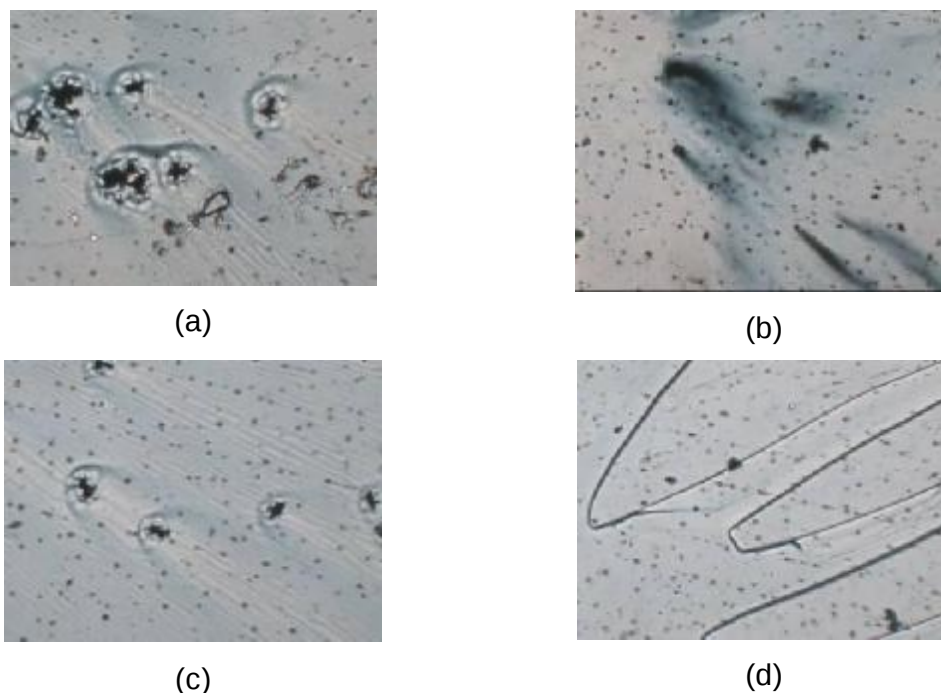


Figura 48 – Microscopia Óptica dos filmes finos de POMA em 200x. (a) filme de POMA em concentração de 3% rotação de 500 rpm, (b) filme de POMA em concentração 2% rotação de 1500 rpm, (c) filme de POMA em concentração de 2% em rotação de 1000 rpm e (d) em concentração de 2%, dupla camada.

Estes resultados indicam que com estas concentrações, os filmes ou blendas nos eletrodos interdigitalizados ficariam recobertos irregularmente, trazendo erro na medida e conseqüentemente na análise.

Nas concentrações abaixo de 0,5% nos filmes feitos por *spin-coating*, em rotações entre 500 – 2000 rpm, resultaram em amostras defeituosa (buracos sem depósito de POMA no centro). Não foram possíveis imagens, pois os filmes eram muito transparentes para o microscópio óptico.

Na sequência foram estudadas duas concentrações, 0,5% e 1% de POMA/Clorofórmio. Os filmes finos obtidos em rotações abaixo de 500 rpm, tanto para 0,5% e para 1%, foram não homogêneos, devido a evaporação do clorofórmio desigual em todo o substrato. E rotações acima de 6000 rpm para 0,5% e 5500 rpm

para 1%, não foram obtidos bons filmes (buracos sem depósito de POMA no centro).

Assim, concluiu-se que nas rotações de 500 – 6000 rpm para solução 0,5% e rotações 500 – 4000 rpm para solução 1%, resultariam em bons filmes. Foram então preparadas, por *spin-coating*, as amostras de POMA/CLO para solução 0,5% utilizando as rotações de 500 a 6000 rpm e para solução 1% utilizando as rotações 500 a 4000 rpm, que foram analisados por Uv-vis para verificar a homogeneidade e a dependência da absorbância em relação a rotação. Nesse sentido foram feitas medições de absorbância em diversas regiões para uma mesma amostra e foi verificado valor de absorbância constante, indicando a homogeneidade.

Os espectros de absorbância para diferentes rotações estão mostrados na Figura 49 e na Figura 50 onde pode ser analisada a dependência da absorbância com a rotação. À medida que aumenta a rotação, a banda em torno de 600 nm diminui de intensidade na absorbância, segundo a lei de Lambert-Beer a quantidade de POMA no substrato é menor (menor espessura).

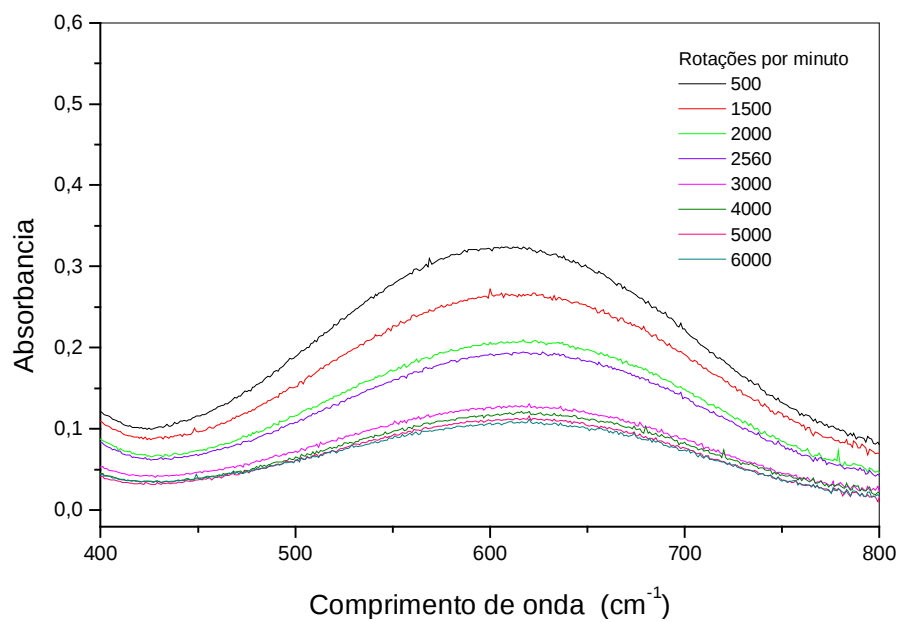


Figura 49 - Espectro de UV-vis da POMA em 0,5% em concentração (m/v) da intensidade de Absorbância (em 600 nm) para diferentes rotações.

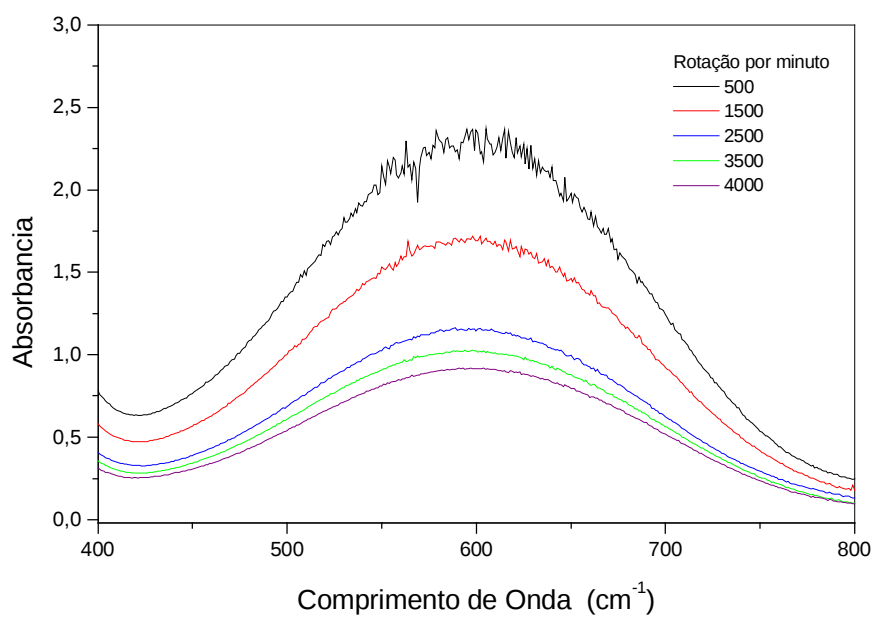


Figura 50 - Espectro de UV-vis da POMA em 1% em concentração (m/v) da intensidade de Absorbância (em 600 nm) para diferentes rotações.

Finalmente procedeu-se as deposições em microeletrodo interdigitalizados, utilizando a concentração de 0,5% e 1% considerada a concentração ideal após os ensaios. A rotação foi de 3100 rpm para 0,5% e de 2500 – 4874 rpm para 1%. Foram preparados dois lotes de sensores, que foram separados pela percentagem de concentração, 0,5% e 1% de POMA no solvente clorofórmio (que serão chamadas de PC1 e PC2, respectivamente), para diferentes proporções de PUR/POMA (Tabela 6) e (Tabela 7). As amostras foram estudadas quanto à sensibilidade ao paladar pelas medidas de capacitância.

É importante ressaltar que as amostras necessariamente devem estar no estado não dopado, razão pela qual foram feitas as verificações necessárias (espectro do UV-vis), como procedimento prévio à medida da capacitância.

4.7.2 - Estudo dos sensores por Impedância

Foram analisados os padrões de paladares do sistema gustativo biológico humano. Como parâmetro o sistema gustativo humano⁷⁰, tem-se o limite de detecção biológico que varia de acordo com o paladar em unidades de milimol (mM), como é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Limite de detecção biológico humano^{44,45}

Substância	Paladar	Limite detecção biológico humano (mM)
Sacarose	Doce	10
Cloreto de Sódio	Salgado	10
Ácido Clorídrico	Azedo	0,9

Assim como a língua humana os sabores são diferenciados pela “língua eletrônica” através da interação física entre o material que forma o filme e os analitos. No caso do sabor salgado, o reconhecimento acontece pelos íons sódio, no azedo pelos íons H^+ do ácido clorídrico, no doce pelas interações físicas que causam a despolarização da molécula de sacarose.

4.7.2.1 – Resultado de PC1

Na Figura 51 tem-se os espectros UV-Vis-NIR para todos os sensores (Tabela 6) com os filmes na proporção (PUR/POMA) 80/20, 80/20 – diluída (mesma concentração em POMA da 10/90), 50/50, 30/70 e 10/90, em PC1, em rotação de 3100 rpm. Observa-se em todas as composições a existência de duas bandas de absorção, a primeira em 318 nm e a segunda em 620 nm, características da POMA no estado não dopado.

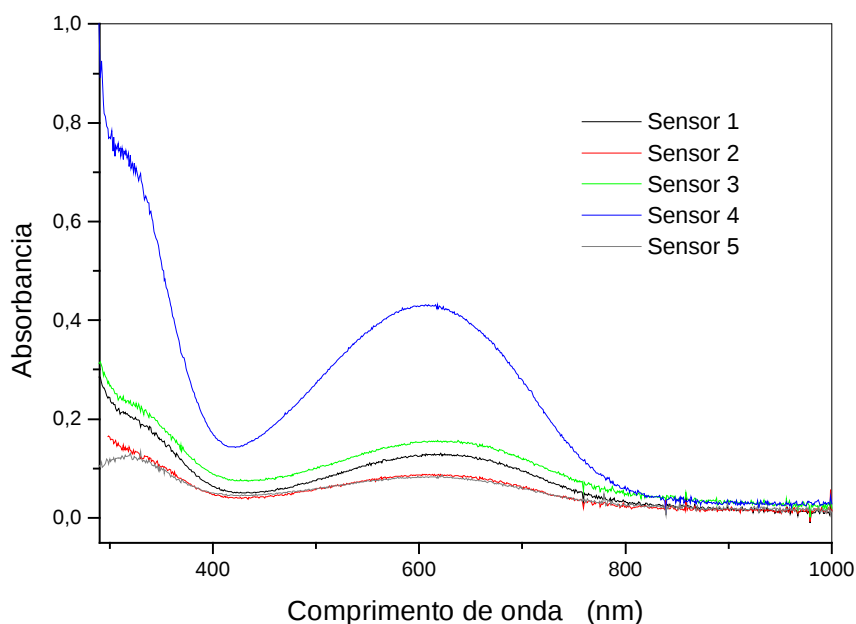


Figura 51 - Espectro de UV-vis-NIR dos filmes depositados sobre substrato de vidro contendo eletrodo interdigitalizado.

Tabela 6 - Especificação dos sensores em relação ao conteúdo de POMA na blenda em rotação de 3100 rpm.

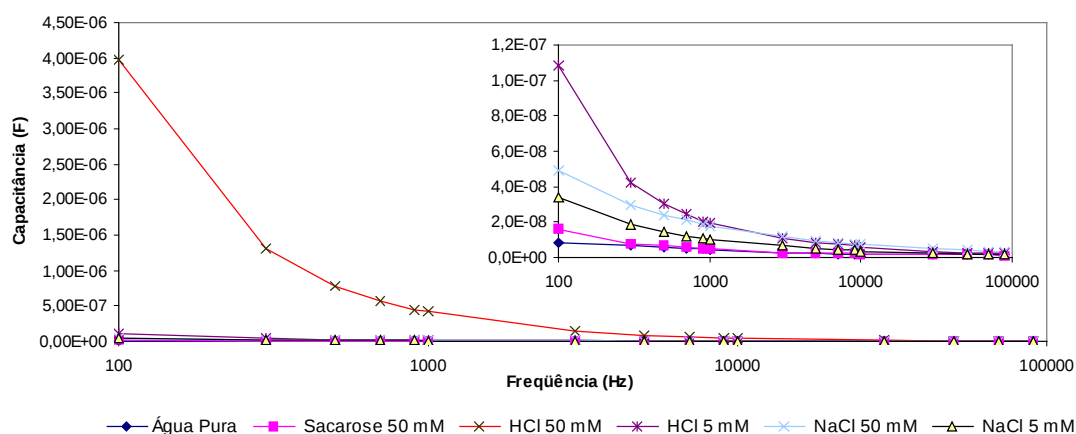
Sensor	PUR/POMA PC1
Sensor 1 – S1	30/70
Sensor 2 – S2	10/90
Sensor 3 – S3	50/50
Sensor 4 – S4	80/20
Sensor 5 – S5	80/20 - Diluída

O procedimento utilizado para medir a capacitância dos sensores quando imerso nas soluções foi o seguinte: primeiramente os sensores foram lavados com água pura e deixados imersos também em água pura por aproximadamente 20 minutos a temperatura de 25°C. Em seguida os sensores foram imersos em soluções previamente preparadas e as medidas de capacitância foram realizadas

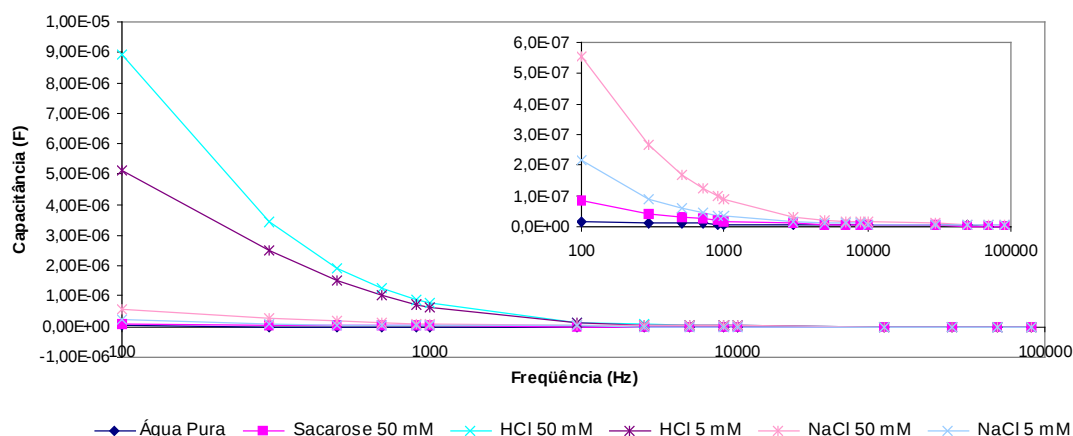
por 10 min. As soluções foram mantidas a temperatura de 25°C durante toda as medidas.

O intervalo de frequência foi de 100Hz a 1 MHz, obtidos pelo analisador de impedância Solartron SI 1265. No fim de cada medida os sensores foram novamente lavados em água pura e o procedimento repetido.

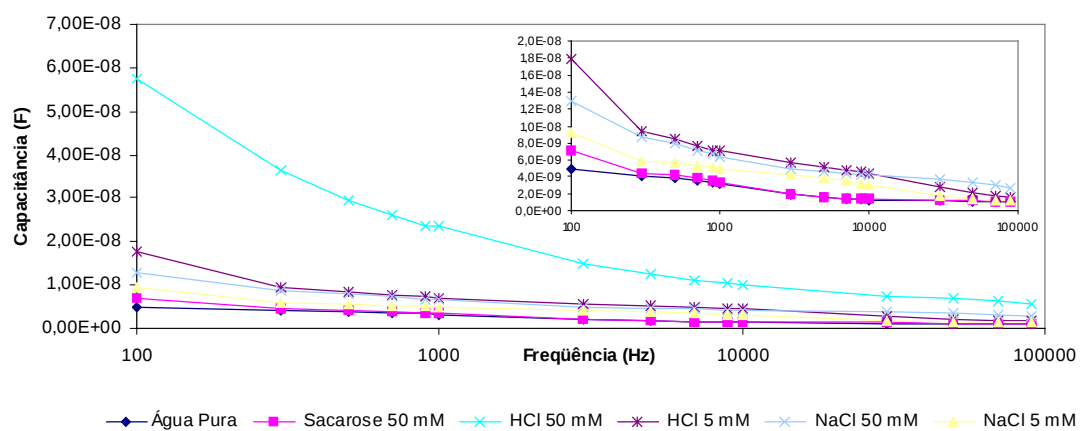
As soluções utilizadas para análise de paladares foram, NaCl 5 mM e 50 mM, HCl 5 mM e 50 mM, sacarose 50 mM e água pura (Milli-Q). Na Figura 52 é mostrada a aquisição de dados obtidos pelo analisador, onde, nas abscissas x têm-se os valores de frequência (Hz) e nas ordenadas y têm-se os valores de capacitância C (Faradays).



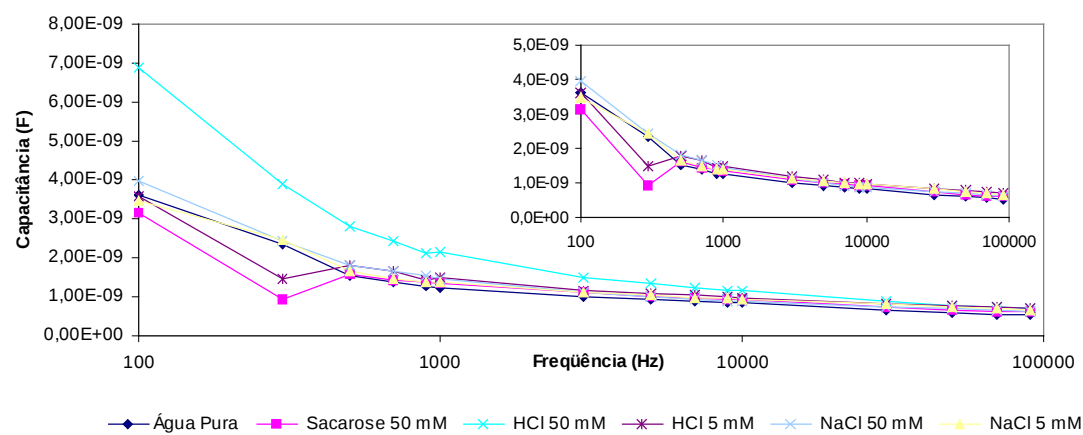
(a) Sensor 1 - 30/70 PUR/POMA



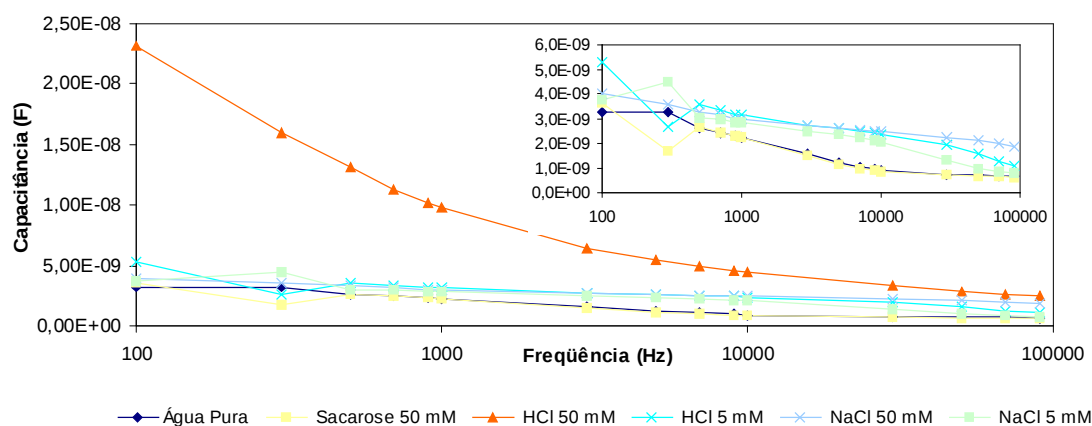
(b) Sensor 2 - 10/90 PUR/POMA



(c) Sensor 3 - 50/50 PUR/POMA



(d) Sensor 4 - 80/20 PUR/POMA



(e) Sensor 5 - 80/20 PUR/POMA Diluído

Figura 52 - Medidas da capacitância em função da frequência dos sensores em diferentes soluções (a), (b), (c), (d) e (e). O gráfico em detalhe foi inserido para melhor visualização (sem HCL).

Todos os sensores apresentaram maior variação da capacitância para a solução de HCl 50mM principalmente para baixas frequências. Em todos os casos houve uma diminuição no valor da capacitância com o aumento da frequência tendendo a um valor estacionário acima de 10kHz. O valor da capacitância depende da concentração da solução como pode ser visto comparando as curvas relacionadas à soluções de HCl (5 e 50mM) e NaCl (5 e 50mM), principalmente para os sensores 1 e 2 (Figura 52 (a) e (b)). Enquanto os sensores 3, 4 e 5 apresentaram resultados quantitativamente semelhante entre eles, no entanto não se mostraram mais seletivos quando comparados com os sensores 1 e 2. Observa-se também, na Figura 53 que o sensor 2 e o sensor 1, que contem maior conteúdo de POMA, apresentaram melhores resultados para uma frequência em 500 Hz. Nota-se que neste caso, os valores das capacitâncias são mais distintos para as diferentes soluções. Na Figura 54, representa-se os mesmo dados que os da Figura 53 sem o do HCl 50 mM que foi retirado para melhor visualização. Se compararmos

as respostas dos sensores 4 e 5, concluí-se que neste caso a sensibilidade não está sendo afetada significativamente pela espessura.

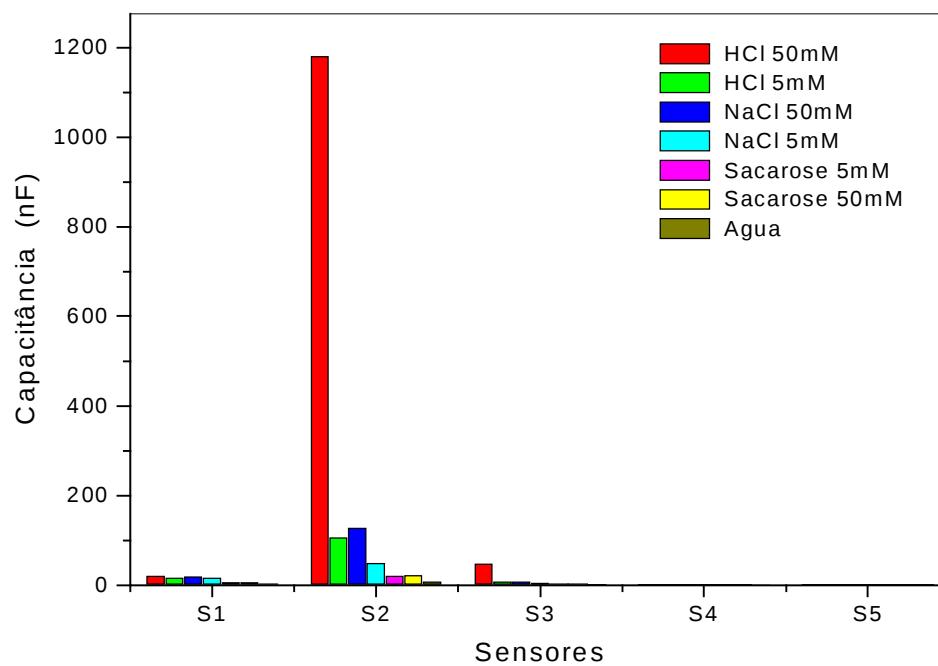


Figura 53 - Medidas de Capacitância em 500 Hz com diferentes concentração Molar de HCl, NaCl, Sacarose e Água em cada sensores.

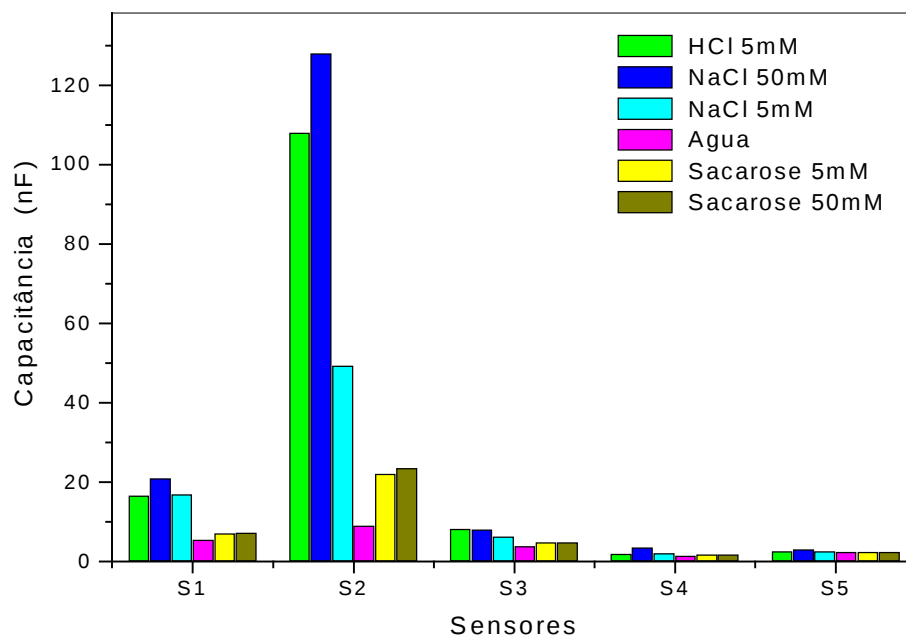
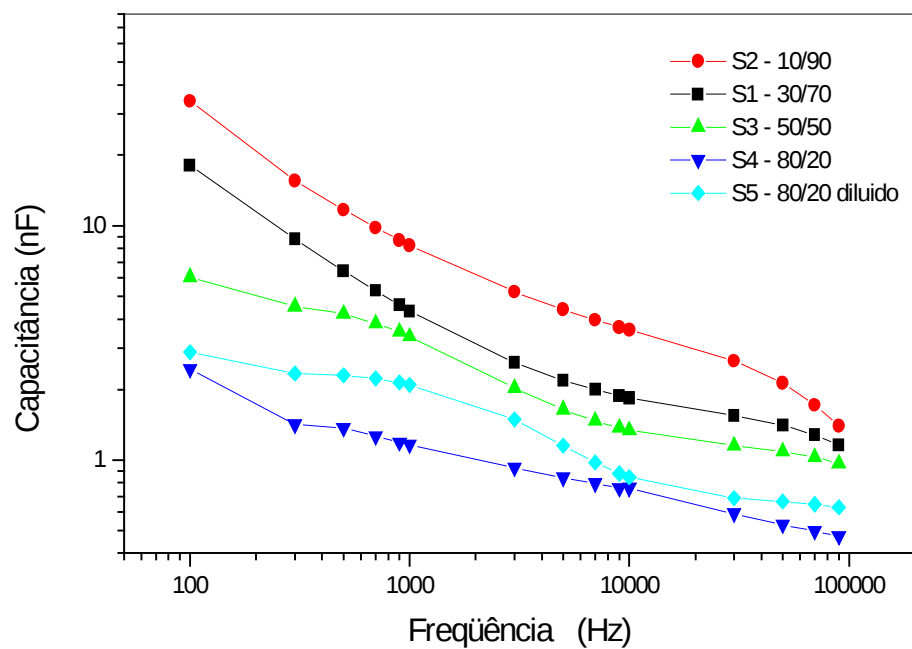
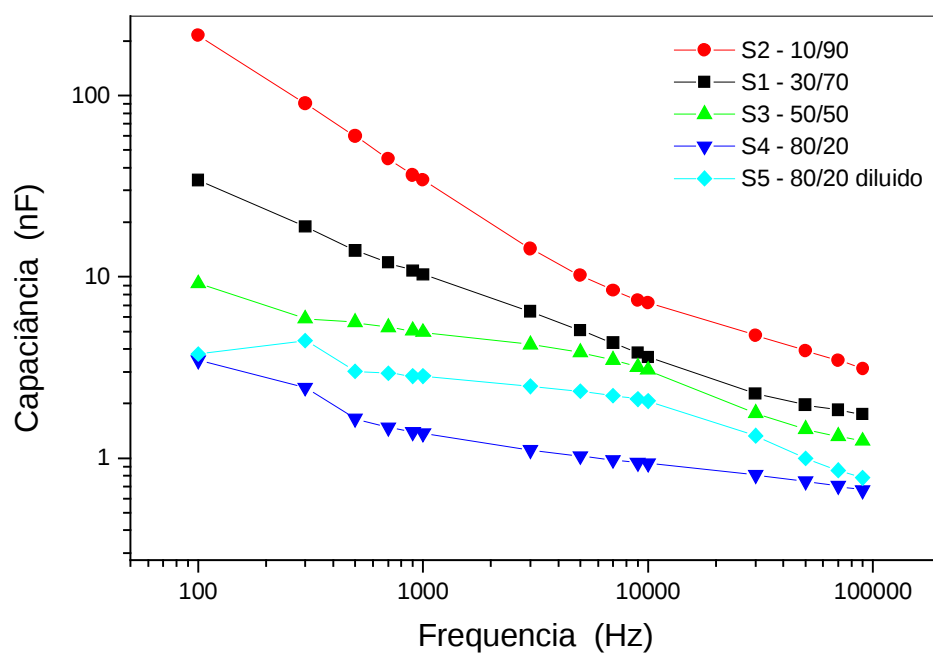


Figura 54 - Medidas de Capacitância em 500 Hz com diferentes concentração Molar de HCl, NaCl, Sacarose e Água em cada sensores. Sem o HCl 50 mM, para melhor visualização.

A espessura pode ser qualitativamente avaliada por meio da intensidade da curva de absorbância apresentada na Figura 51. Como os dois sensores têm a mesma composição (80/20), o sensor 4 é o mais espesso por apresentar maior intensidade de absorção na região de 600 nm. O que se pode observar é que a sensibilidade dos sensores esta fortemente relacionada à quantidade de POMA na blenda, como pode ser visto na Figura 55 representativa, o gráfico de capacitância dos 5 sensores em função da frequência em água pura e NaCl 5 mM. Observa-se que o aumento do valor de capacitância aumenta com a quantidade de POMA nas blendas.



(a)



(b)

Figura 55 - Gráfico de capacitância em função da frequência dos 5 sensores em (a) água pura e (b) NaCl 5mM.

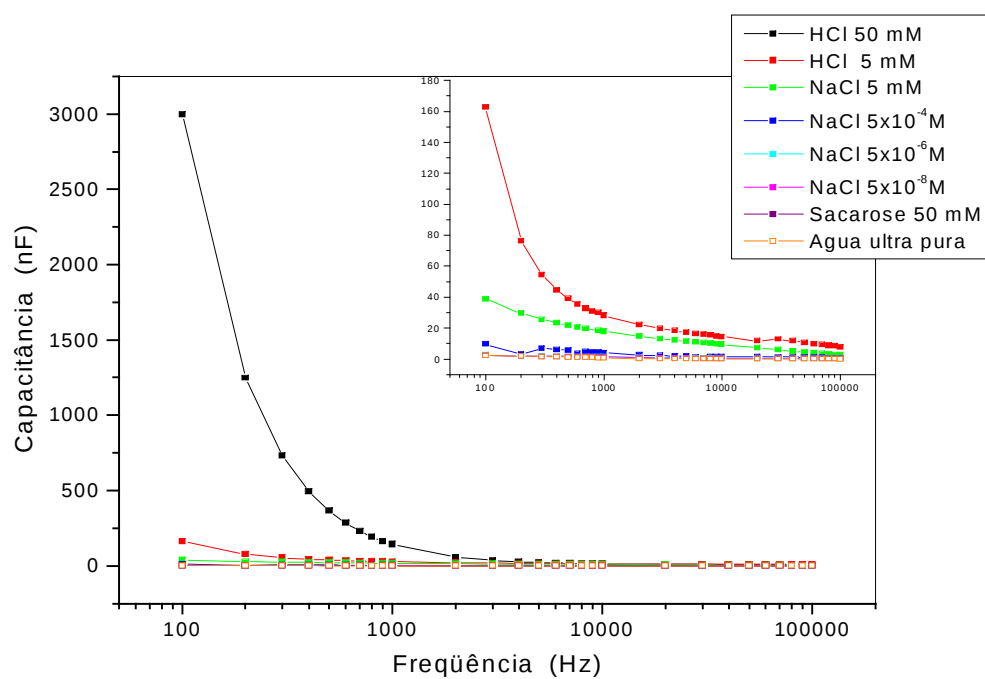
4.7.2.2 – Resultado de PC2

Para as blendas de PUR/POMA 10/90, 30/70 e a POMA pura com PC2, foram analisados em substâncias de HCl 50 e 5 mM, NaCl 5×10^{-3} , 5×10^{-4} , 5×10^{-6} , 5×10^{-8} M, Sacarose 50 mM e água pura (Milli-Q), usando o mesmo procedimento seguido para as blendas PC1. Na Tabela 7 estão especificadas as blendas com as respectivas rotações utilizadas no seu preparo.

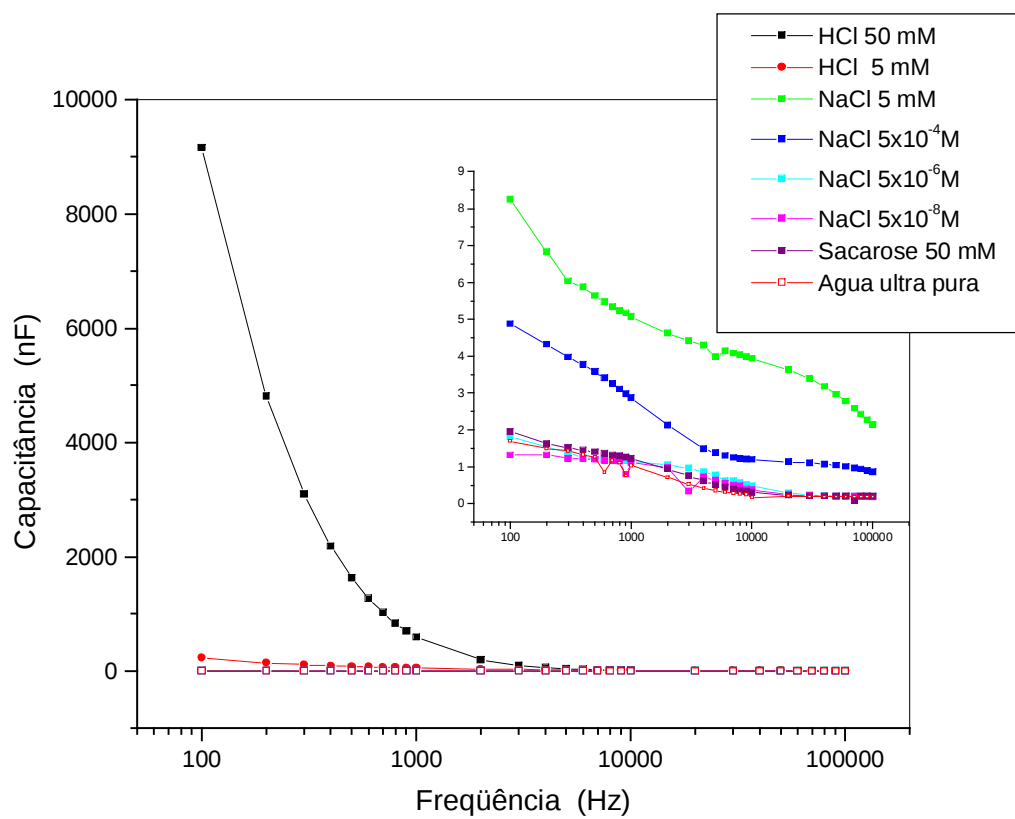
Tabela 7 - Especificação dos sensores em relação ao conteúdo de POMA na blenda suas respectivas rotações.

Sensor	Blenda ou filme (PUR/POMA)	Rotação (rpm)
Sensor 1 – SS1	10/90	4000
Sensor 2 – SS2	Pré-polímero/Poma 70/30	3500
Sensor 3 – SS3	10/90	3500
Sensor 4 – SS4	30/70	4874
Sensor 5 – SS5	10/90	2500
Sensor 6 – SS6	Poma	3500
Sensor 7 – SS7	30/70	4000
Sensor 8 – SS8	30/70	2500
Sensor 9 – SS9	30/70	3500
Sensor 10 – SS10	Poma	4000

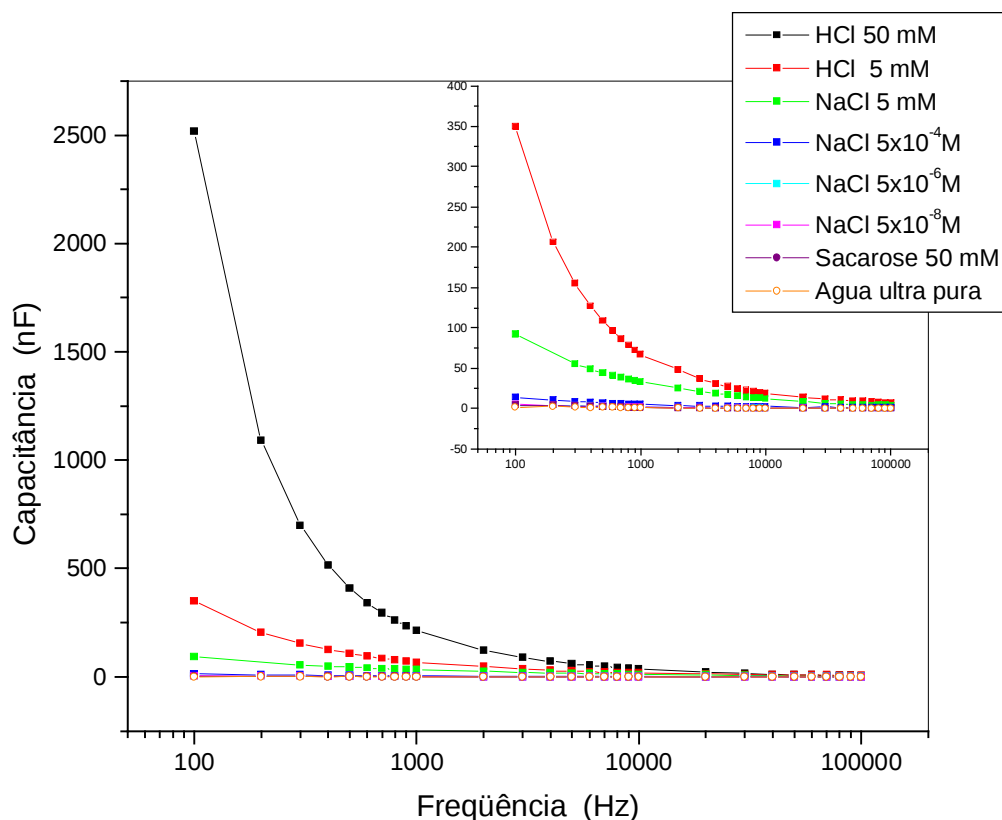
Na Figura 56 apresenta-se o gráfico de capacitância em função da frequência para o sensor 1, o sensor 7 e o sensor 10, que são as blendas PUR/POMA 10/90 e 30/70 e o filme POMA pura em rotação de 4000 rpm, respectivamente, para todas as substâncias analisadas.



(a) Sensor 1 (10/90)



(b) Sensor 7 (30/70)



(c) Sensor 10 (POMA)

Figura 56- Gráficos da Capacitância em função da frequência dos (a) sensor 1, (b) sensor 7 e (c) sensor 10. Medidos em HCl 5 e 50 mM, NaCl 5x10⁻³, 5x10⁻⁴, 5x10⁻⁶ e 5x10⁻⁸ M, Sacarose 50 mM e Água ultra pura. Gráfico no detalhe para visualização.

Todos os sensores obtiveram maior capacitância para HCl 50 mM em relação as capacitâncias nas substâncias NaCl 5x10⁻⁸ M, água pura e Sacarose 50 mM. Nota-se também que entre as substâncias NaCl 5x10⁻⁸ M, água pura e Sacarose 50 mM não houve uma diferenciação considerável.

O sensor com maior quantidade de POMA e de maior rotação (4000 rpm) o S10 possui maior capacitância para a solução de NaCl 5 mM, comparado com o sensor SS6 (POMA) rotação de 3500 rpm e de mesma quantidade de POMA, Figura 57. Foram observados, que os sensores SS3 e SS4 obtiveram semelhanças

nos valores de capacitância, onde o SS3 é a blenda 10/90 de rotação 3500 rpm e o SS4 blenda 30/70 de rotação 4874 rpm.

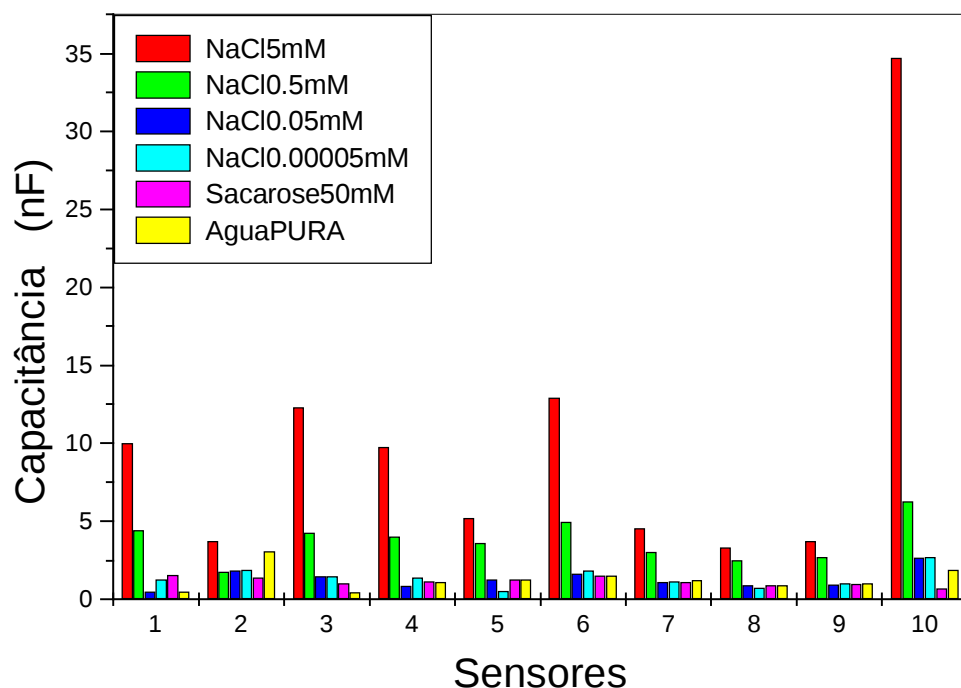
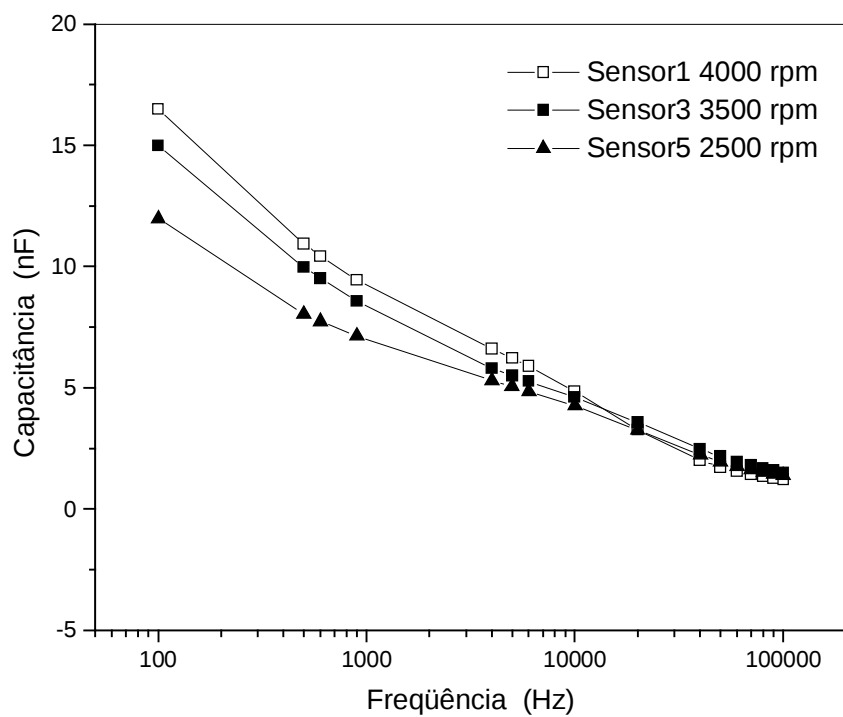
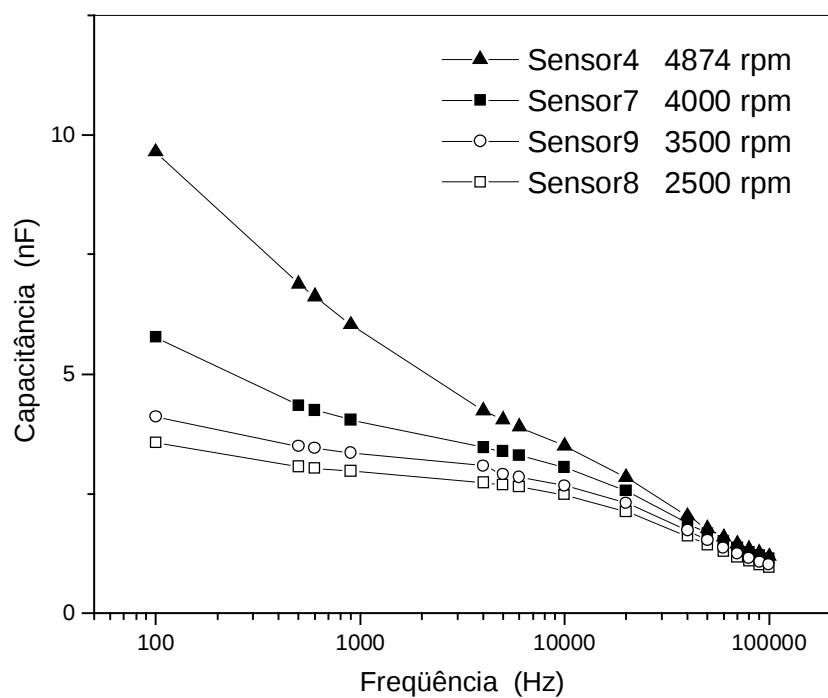


Figura 57 - Gráfico em barras para diferenciação das soluções em uma frequência de 500 Hz com diferentes concentrações: NaCl, Sacarose e Água, para cada sensor.

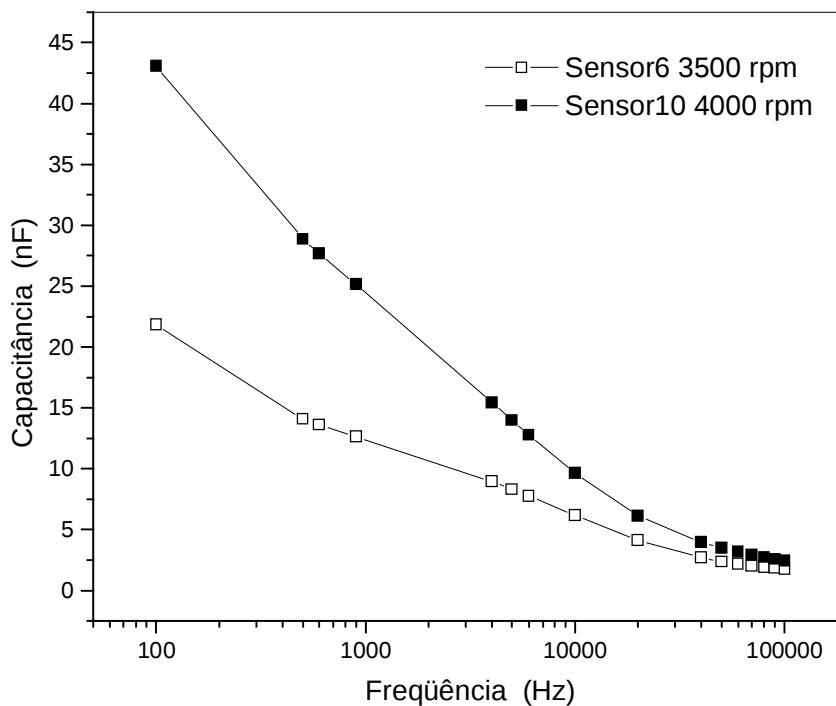
Para verificar a influência da rotação nos filmes finos dos sensores, foram feitas medidas de capacitância em função da frequência com os sensores de diferentes espessuras. Os resultados obtidos indicaram uma relação entre a intensidade de capacitância com a rotação. Na Figura 58, apresentam-se as curvas das blendas PUR/POMA 10/90 e 30/70 e POMA pura em função das rotações, em uma solução de HCl 5 mM. Verifica-se que com o aumento da rotação, aumenta a capacitância para as blendas 10/90 e 30/70, Figura 58 (a) e (b) respectivamente, e para a POMA Figura 58(c).



(a) blenda 10/90



(b) blenda 30/70



(c) POMA

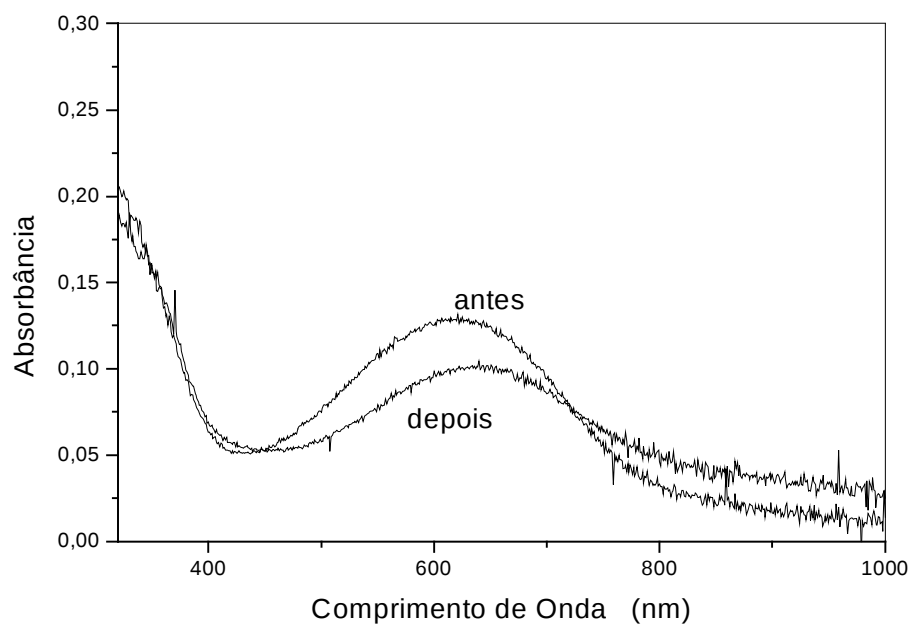
Figura 58 - Gráficos de Capacitância em função da frequência das blendas PUR/POMA: (a) 10/90, (b) 30/70 e filme (c) POMA. Medições em HCl 5mM com variação da rotação.

4.7.2.3 – Reprodutibilidade dos sensores PC1 e PC2 - Análise

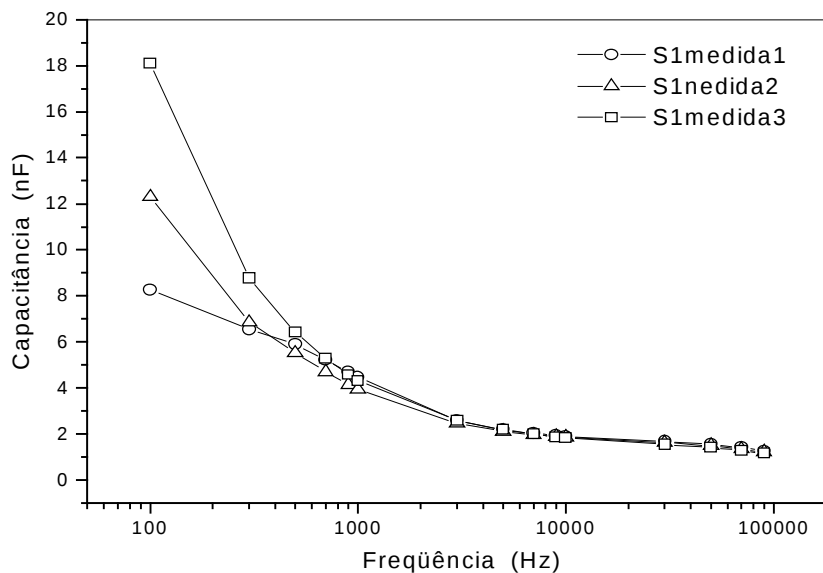
comparativa

A seguir foram feitos testes de reprodutibilidade dos sensores PC1 de POMA quanto a sensibilidade por meio de repetição das medições de capacitância feitos em intervalos de 12 horas. Não foram observadas as reprodutibilidades nas medidas, isto é, após a lavagem dos sensores, as blendas ainda estavam dopadas. Observa-se, por exemplo para o sensor S1 (blenda 10/90), Figura 59 (a), que a banda em 600 nm, deslocou-se para a de maior comprimento de onda, indicando a ocorrência de protonação. Ou seja, as blendas não ficaram totalmente desdopadas com a água destilada, fazendo com que as medidas de capacitância em função da frequência, tivessem diferenças na capacitância de uma medida para outra, Figura

59 (b). Nota-se que para baixas e médias frequências (respostas das regiões da dupla camada blenda/solução $10 - 10^2$ Hz e região da blenda $10^3 - 10^4$ Hz, respectivamente) de uma mesma substância, as blendas tiveram grandes variações na intensidade de capacitância.



(a)



(b)

Figura 59 - Gráficos do sensor 1 (a) Uv-Vis-NIR antes e depois das três medidas consecutivas e (b) em água em 2 medidas consecutivas.

Assim neste caso, as blendas com concentração de PC1 de POMA, tiveram boas sensibilidades em substâncias diferentes, no entanto apresentaram grandes variações nas intensidades nos testes de reprodutibilidade.

Para verificar a reprodutibilidade dos sensores PC2, foram feitas medidas de capacitância em função do tempo, para os sensores SS1 (10/90), SS7 (30/70) e S10 (POMA) em rotação de 4000 rpm, na frequência constante de 10 kHz, utilizando o seguinte procedimento de medida: as capacitâncias dos sensores, foram medidos no ar por 20 min e em seguida medidas em água pura por mais 20 min, depois deste tempo, colocou-se em uma solução pré-estabelecida HCl 5 mM por 30 min. Este procedimento é repetido, entre água e solução, por 10 vezes. Na Figura 60, apresenta-se a reprodutibilidade de cada sensor. Observa-se que para os sensores SS1 e S10, que são sensores com blenda 10/90 e com POMA pura, aumenta a capacitância com o aumento do tempo e depois tende a tornar-se

constante. Isto se deve ao fato da lavagem dos sensores não ser suficiente para desdopa-lo. Entretanto, o sensor com a blenda 30/70, (sensor SS7), a resposta de sua capacitância foi constante, em função de número de medidas (feitas na sequência). Isto demonstra que, o sensor com maior quantidade de PUR, é mais reprodutível.

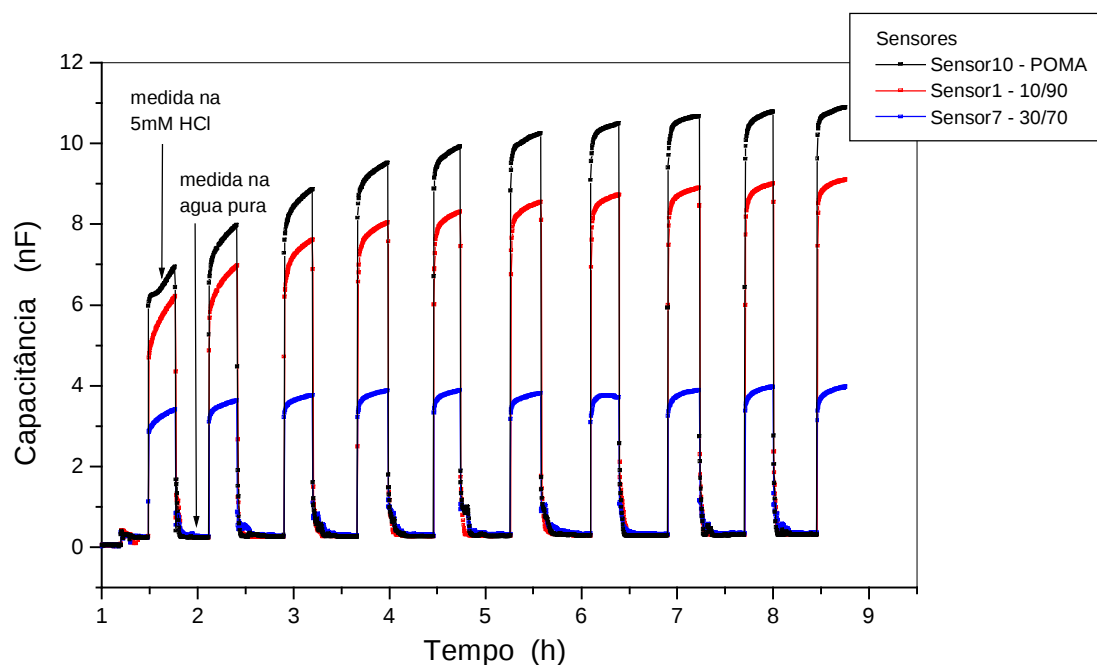
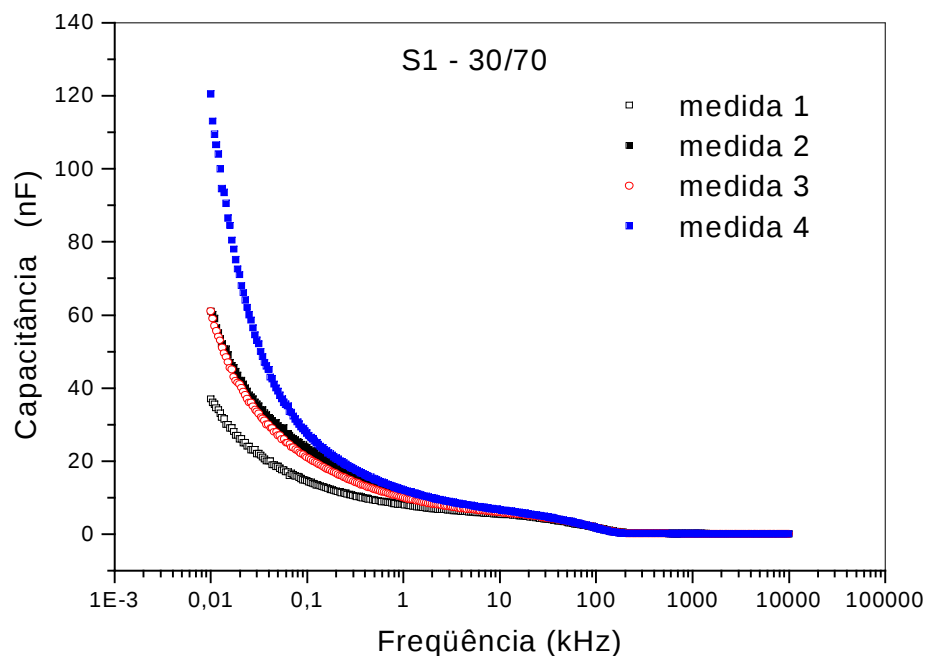


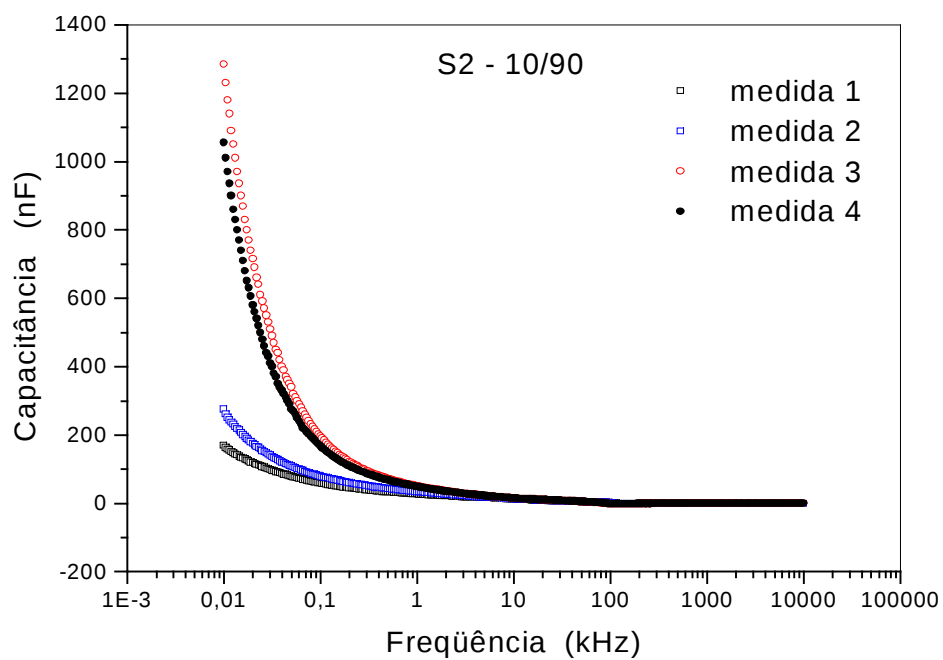
Figura 60 – Gráficos Capacitância em função da frequência de todos os sensores, analisados em água ultra pura e HCl 5mM.

Para melhor verificar a reprodutibilidade entre os sensores de PC1 e PC2, foram feitas medidas de capacitância em função da frequência, para uma única substância, HCl 5 mM. Foram observadas, para os sensores S1 e S2 blendas 30/70 e 10/90, respectivamente, diferenças de capacitância em baixa e media frequência ($10 - 10^3$ Hz) em 4 medidas consecutivas, Figura 61. Entretanto, na Figura 62, os sensores SS3 e SS9 blendas 10/90 e 30/70, respectivamente, tiveram nas medidas de capacitância, pequenas variações, comparado aos sensores S1 e S2. Deste

resultado pode-se concluir que a concentração de PC2 na blenda é mais reprodutível que a de PC1.

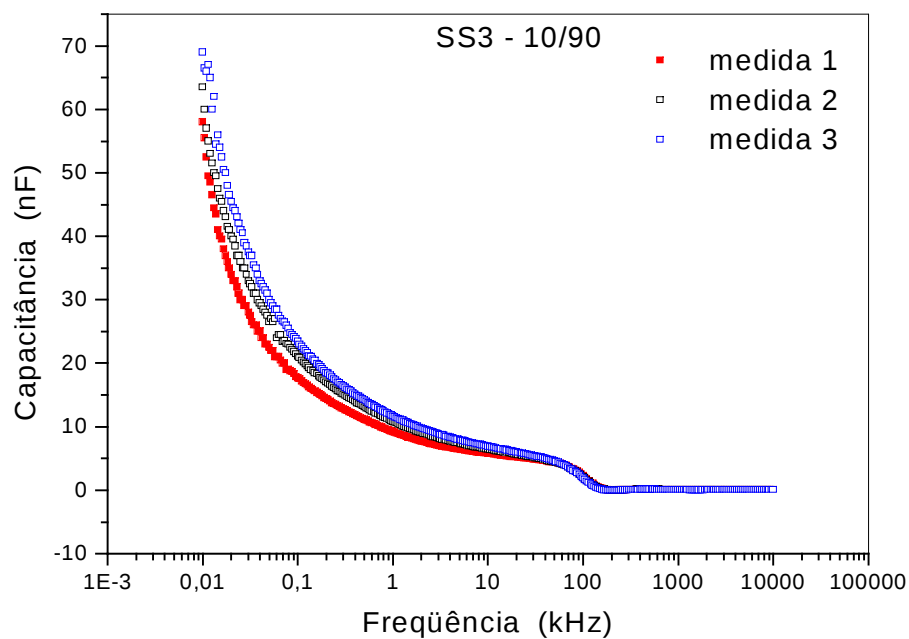


(a)

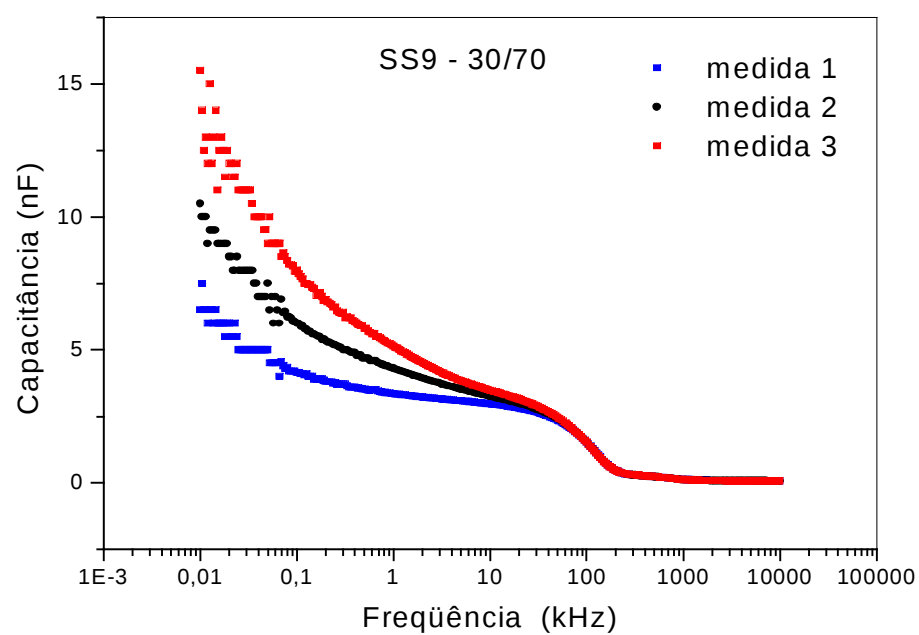


(b)

Figura 61 - Gráfico de capacitância em função da frequência, para os sensores, (a) S1 – 30/70 e (b) S2 – 10/90, em blendas de PC1.



(a)



(b)

Figura 62 - Gráfico de capacitância em função da frequência, para os sensores, (a) SS3 – 10/90 e (b) SS9 – 30/70, em blindas de PC2.

CAPITULO 5

5 –CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados nessa dissertação, para os filmes e blendas, verificou-se que a escolha adequada do solvente influencia na obtenção na qualidade dos filmes. Da técnica de FTIR e DSC se observou que o solvente NMP reage rapidamente com o pré-polímero, fazendo com que o polioli, após a mistura das soluções, fique disperso na matriz polimérica.

As análises de infravermelho das blendas indicaram reações químicas do grupo isocianato, com grupo amina da POMA. Nos espectros foi observada diminuição de intensidade de absorbância em função do tempo, para a banda N-H da POMA. O deslocamento da T_g das blendas para mais baixa temperatura à medida que aumenta a quantidade de POMA na blenda, indica que a POMA aumenta a distancia entre as cadeias de PUR e também para o grupo isocianato do pré-polímero, indicando a ocorrência de ligações químicas entre os polímeros. As análises morfológicas das blendas, por meio da técnica de raios X, mostraram que a POMA forma uma fase amorfa na blenda.

Os resultados de Uv-vis-NIR, de absorbância em função do tempo, para a blenda, indicaram tempos diferentes de dopagem (protonação) da POMA pura em diferentes dopantes, sendo que este tempo está relacionado com o tamanho e/ou peso molecular dos dopantes, ou seja, a protonação é mais rápida para o ácido de menor peso molecular. O tempo e a eficiência de dopagem são melhorados quando as blendas são dopadas em soluções onde o ácido é dissolvido em DMF. O valor

da condutividade elétrica para as blendas 80/20 dopadas em solução de DMF aumenta em tempo pequeno, em relação à blenda 80/20 dopadas em solução aquosa. Este fato se deve porque o PUR “incha” em solvente DMF, facilitando a dopagem da POMA na blenda.

Os sensores foram obtidos pela deposição das blendas, pela técnica de spin-coating, sobre substratos de vidro contendo eletrodos interdigitalizados. Os espectros UV-Vis-NIR dos filmes formados nos substratos mostraram característicos da POMA no estado não dopado. Os sensores com a blenda distinguiram soluções de Salgado (NaCl) e Azedo (HCl) em diferentes concentrações. A blenda PC2 contendo maiores conteúdos de POMA e de menores espessuras foram os mais sensíveis, distinguindo soluções de até 0,5 mM de NaCl. Quanto à estabilidade, resultados mostraram que os sensores com maior quantidade de PUR apresentaram maior estabilidade.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A técnica de TSDC poderá ser usada para um estudo mais detalhado da região da transição vítrea das blendas de PUR/POMA.

E verificar a topologia das blendas feitas pelo *spin-coating*, através da técnica de AFM. Esta técnica poderá nos mostrar a topologia dos filmes antes e depois das medidas em substancia, se ocorre alguma alteração na superfície dos filmes.

Determinar um método eficiente de lavagem dos sensores, pois, afetam na reprodutibilidade das medidas em diferentes substancia.

Medida de AC em sensores para diferente composição de sais e metais pesados como Pb^{+2} , Cr^{+3} e Cd^{+} em análise de água potável e detecção de radiação por raios X.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ MARIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S.; *Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras*. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n.2, p.204-215,1999.
- ² MATTOSO, L. H. C.; *Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades*. **Química Nova**, São Paulo, v.19, n.4, p.388-399, 1996.
- ³ HEEGER, A. J.; *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials*, **Syntetic Metals**, Lausane, v.125, p.23-42, 2002.
- ⁴ PUD, A; OGURTSOV; KORZHENKO, A.; SHAPOVAL, G.; *Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends an composites with organic polymers*, **Progress in polymer science**, v. 28, p.1701-53, 2003.
- ⁵ SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. R.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; *Eletrical conductivity in doped polyacetylene*, **Physical Review Letters**, v.39, n.17, p.1098-1101, 1977.
- ⁶ MATTOSO, L. H. C.; *Plásticos que conduzem eletricidade: ficção ou realidade*, **Polímeros: Ciência e Tecnologia** p.6-10, 1996.
- ⁷ SANTOS, D. P.; *Preparação e caracterização de compósitos de polianilina com borracha natural proveniente do látex da mangabeira (Hancornia speciosa)*, Ilha Solteira; 2003,57p Tese (Mestrado), Universidade Estadual Paulista.
- ⁸ HAN, G.; SHI, G.; *Conducting polymer eletrochemical actuator made of high-strength three-layered composite films of polythiophene and polypyrrole*. **Sensor and Actuators B**, v.99, p. 525-531, 2004
- ⁹ KWON, J. D.; KIM, P.; KEUM, J. H.; KIM, J. S.; *Polypyrrole/titania hybrids:synthetic variation and test for the photovoltaic materials*, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.83, p.311-321, 2004.

- ¹⁰ KUMAR, S.; KUMAR, S.; CHAKARVARTI, S.K.; *Non-galvanic synthesis of nanowalled polypyrrole microtubules in ion track membranes*, **Physics Letters A**, v.327, p.198-201, 2004.
- ¹¹ NOH, K. A.; KIM, D.-W.; JIN, C.- S.; SHIN, K.- H.; KIM, J. H., KO, J. M.; *Synthesis and pseudo-capacitance of chemically-prepared polypyrrole powder*, **Jornal of Power Soursers**, Chine, v.124, p593–595, 2003.
- ¹² JUN, H.- K.; HOH, Y.-S.; LEE, B.- S.; LEE, S.- T.; LIM, J.- O. ; LEE, D.- D.; HUH. J.- S. ; *Electrical properties of polypyrrole gas sensors fabricated under various retreatment conditions*, **Sensor and Actuators: B- Chemical**, v 96, p.576–581, 2003.
- ¹³ DEBARNOT, D. N.;EPAILLARD, F. P.; *Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors*, **Analytica Chimica Acta**, v.475, p.1-15,2003
- ¹⁴ PACHECO, A. P. L.; ARAÚJO, E. S.; AZEVEDO, W. M.; *Polyaniline/poly acid acrylic thin film composites: a new gamma radiation detector*, **Materials Characterization**, v.50, p245-248, 2003.
- ¹⁵ CORDEIRO, M. A. M.; *Síntese, cinética e blenda de poli(o-metilanilina)*, São Carlos, 1999, 145p, Tese (Doutorado), Universidade Federal de São Carlos.
- ¹⁶ STRIXINO, F. T-.; PEREIRA, E. C. ; MELLO, S. V.; JR, O. N. O.; *Self-Doping Effect in Poly(o-methoxyaniline)/ Poly(3-thiopheneacetic acid) Layer-by-Layer Films Langmuir*, , v.20,p.3740-3745, 2004.
- ¹⁷ VALASKI, R. , LESSMANN, R ; ROMAN, L. S.; HÜMMELGEN, I. A.; MELLO, R. M.Q.; MICARONI, L. ; *Poly(3-methylthiophene)-based photovoltaic devices prepared onto tin-oxide/sulfonated-polyaniline electrodes*, **Electrochemistry Communications**, V 6 p.357–360, 2004
- ¹⁸ MANO, E; *Introdução a polímeros*, editora Edgard Blücher, Segunda edição. ,1999.
- ¹⁹ JUNIOR C, D. W.; *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*; editora LTC, Quinta Edição, 2002.

- ²⁰ ANDRADE, F.A.; *Preparação e caracterização elétrica de filmes de poliuretano derivado do óleo de mamona*, Ilha Solteira, 2002, 42p, Tese (Mestrado), Universidade Estadual Paulista.
- ²¹ CHO, S. D.; LEE, J. Y.; HYUN, J. G.; PAIK, K. W.; *Study on epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films (ECFs) for organic substrate applications*. **Materials Science and Engineering B**, v.110, p.233–239, 2004.
- ²² SIVAKKUMA, S. R.; SARASWATHI, R.; Performance evaluation of poly(N-methylaniline) and polyisothianaphthene in charge-storage devices. **Journal of Power Sources**, v.137, p.322–328, 2004.
- ²³ Ormecon GmbH, Alemanha, **Empresa que especializada produtos com Polímeros condutores e Nanotecnologia**, on line, 2005. Disponível em <http://www.ormecon.com/>. Acesso em 6 de Março. 2005.
- ²⁴ Zipperling, Alemanha, **Empresa especializados produtos com Polímeros condutores**, on line, 2005. Disponível em <http://www.zipperling.de/>. Acesso em 6 de Março. 2005.
- ²⁵ Invint, Scotland, **Empresa especializada em dispositivos eletrônico com Polímeros condutores**, on line 2005, Disponível em <http://www.invint.com/ink.html>. Acesso em 6 de Março. 2005.
- ²⁶ Eeony, Belmont Way Pinole/USA, **Empresa especializada em tintas, adesivos e cabos a base de polímeros condutores**. On line, 2005 Disponível em <http://www.eeonyx.com/prodde.html>. Acesso em 6 de Março. 2005.
- ²⁷ Uniax, Santa Bárbara/USA, **Empresa subsidiária da Dupont especializada em display com polímeros condutores**. On line, 2005. Disponível em <http://www.ilight.com/>. Acesso em 6 de Março. 2005.
- ²⁸ CHIANG, C. K.; GAU, S. C.; JUNIOR, C. R. F.; PARK, Y. W.; MACDIARMID, A. G.; HEEGER, A. J.; *Polyacetylene, (CH)_x: n-type and p-type doping and compensation*. **Appl. Phys. Lett.**, v.33, n.1, p.18-20, 1978.
- ²⁹ MALMONGE, J. A. , CAMPOLI, C. S. , MALMONGE, L. F. , KANDA, D. H. F.; MATTOSO, L. H. C.; CHIERICE, G. O. ; *Effect of the doping medium on*

blends of polyurethane and polyaniline, **Synthetic Metals**, Lausane, v.119, p. 87-88, 2001.

- ³⁰ MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. ; *Secondary doping in polyaniline*, **Synthetic Metals**, Lausane, v. 69, p. 85-92, 1995
- ³¹ MATTOSO, L. H. C. ; *Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados*, São Carlos; 1993,132p Tese (Doutorado), Universidade Federal de São Carlos
- ³² GONÇALVES, D.; SANTOS, D. S. ; MATTOSO, L. H. C.; KARASZ, F. E.; AKCELRUD, L.; FARIA, R. M. ;*Poly(o-methoxyaniline): solubility, deprotonation-protonation process in solution na cast films*. **Synthetic metals**, Lausane , v.90, p.5-11, 1997.
- ³³ PLEPIS, A. M. G.; *Caracterização térmica e viscoelastica de resinas de óleo de mamona*, São Carlos, 1991,155p, Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo.
- ³⁴ RODRIGUES, P. C.; AKCELRUD, L.; *Networks and blends of polyaniline and polyurethane: correlations between composition and thermal, dynamic mechanical and electrical properties*, **Polymer**, Oxford, v.44, p.6891-6899, 2003
- ³⁵ api, Arlington/USA, **Alliance for the Polyurethanes Industry**, On line, 2005, Disponível em <http://www.polyurethane.org> Acesso em 6 de Março. 2005.
- ³⁶ NETO, S. C; *Caracterização físico-químicas de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseo*, São Carlos, 1997, 127p, Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo
- ³⁷ Poliuretano, VILAR, W.; Lagoa/Rio de Janeiro, **Química e Tecnologia dos Polímeros**. On line, 2005. Disponível em <http://www.poliuretanos.com.br> Acesso em 6 de Março. 2005.
- ³⁸ DEMHARTER, A. *Polyurethane rigid foam, a proven thermal insulating material for applications between +130°C and -196°C*, **Cryogenics**, 38, p.113-117, 1998.

- ³⁹ DIAS, F. M. ; LAHR, F. A. R.; Anais do **16º Congresso Brasileiro Engenharia e Ciência dos Materiais**, Porto Alegre, RS, 28-2 Dezembro de 2004).
- ⁴⁰ CALIXTO, R. F. E.; *Implante de um Flocurado resina derivado do óleo de mamona (Ricinus communis) em alvéolo de rato imediatamente após extração dental. Avaliações histológicas e histométrica da biocompatibilidade e da cronologia do reparo ósseo*, Ribeirão Preto, 72p, Tese (mestrado), Universidade de São Paulo
- ⁴¹ Aboissa, Óleos Vegetais, São Paulo/SP, **Empresa especializada em mercado de óleos vegetais**, On line, 2005. Disponível em <http://www.aboissa.com.br/mamona>. Acesso em 6 de Março. 2005.
- ⁴² Conab, Companhia de Abastecimento, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, **Órgão do governo federal responsável pela agricultura abastecimento e pecuária no Brasil**. On line, 2005. Disponível em <http://www.conab.gov.br/mamona> Acesso em 6 de Março. 2005.
- ⁴³ SILVIA, R. V.; *Compósito de resina de poliuretano derivado do óleo de mamona e fibras vegetais*, São Carlos, 2003, 137p, Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo.
- ⁴⁴ CONSOLIN F, N.; *Desenvolvimento de novos materiais pra detecção de pesticidas*, São Carlos, 2003, 148p, Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo.
- ⁴⁵ FIRMINO, A.; *Desenvolvimento de materiais para aplicação em sensores gustativos de café*, São Carlos; 2000,132p Tese (Mestrado), Universidade de São Paulo
- ⁴⁶ ADHIKARI, B., MAJUMBAR, S., Polymers in sensor applications,. **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 699-766, 2004.
- ⁴⁷ SHARMA, S. K., SINGHAL, R., MALHOTA, B. D., SEHGAL, N. , KUMAR, A., *Langmuir-Blodgett film based biosensor for estimation of galactose in milk*. Eletrochimica Acta, v. 49, p. 2479-2485, 2004.
- ⁴⁸ SHARMA, S. K., SINGHAL, R., MALHOTA, B. D., SEHGAL, N. , KUMAR, A., *Langmuir-Blodgett film based biosensor for estimation of galactose in milk*. Eletrochimica Acta, v. 49, p. 2479-2485, 2004.

- ⁴⁹ RIUL Jr. A.; SOTO, A.M. G.; MELLO, S.V.; BONE, S.; TAYLOR, D.M.; MATTOSO, L.H.C.; *An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline*; **Synthetic Metals**, Lausane , v.132, p.109–116, 2003.
- ⁵⁰ VADGAMA, P. e WARRINER, K., *Sensor employing impedance measurements*, Patente (Word Intellectual Property Organization), WO 98/19153, 1996.
- ⁵¹ MALMONGE, J. A.; *Preparação, caracterização e estudo do mecanismo de trasporte de cargas em blendas do copolimero P(VDF-TrFE) com poli(o-metoxianilina)*, São Carlos, 1997,86p, Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo.
- ⁵² NASCIMENTO, M. L. F.; *Condutividade elétrica de vidros boratos, Silicatos e Silico-Sulfato, de Íons Alcalinos*, São Paulo, 2000, 207p, Tese (Mestrado), Universidade de São Paulo.
- ⁵³ BIANCHI, R. F.; *Estudos das propriedade eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*, São Carlos, 2002, 159p, Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo.
- ⁵⁴ APETREI, M.L. C.; MÉNDEZ, R-.; PARRA, V.; GUTIERREZ, F.; SAJA, J.A. DE; *Array of voltametric sensors for the discrimination of bitter solutions*; **Sensors and Actuators B**, v.103, p.145–152, 2004.
- ⁵⁵ RIUL, A. JR., SOUSA, H. C., MALMEGRIM, R. R., SANTOS, D. S. JR., CARVALHO, A. C. P. L. F., FONSECA, F. J., OLIVEIRA, O. N. JR., MATTOSO, L. H. C.; *Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks*; **Sensors and Actuators B**,v.98, p.77–82, 2004.
- ⁵⁶ TAYLOR, D.M., MACDONALD, A.G., *AC admittance of the metal-insulator-electrolyte interface*, **J. Phys. D: Apply. Phys.** , v20, 1987.
- ⁵⁷ RIUL, Jr A., MALMEGRIM, R.R., FONSECA, F.J., MATTOSO, L.H.C.; *An artificial taste sensor based on conducting polymers*; **Biosensors and Bioelectronics**, v.18, p.1365 - 69, 2003.
- ⁵⁸ SMITS, F. M.; *Measurement of sheet resist with the four-point probe*, **The bell System Tech. J.**, v.20, p.712, 1957.

- ⁵⁹ MATTOSO, L. H. C., MALMONGE, L. F.; *Morphology variation as a function of composition for blends of PVDF and a polyaniline derivative*, **Polymer**, Oxford, v.40 p513-518, 1999.
- ⁶⁰ MALMONGE, L.F. ; MATTOSO, L.H.C. ; *Thermal analysis of conductive blends of PVDF and poly(o-methoxyaniline)*, **Polymer**, Oxford, v.41, p.8387–91,2000.
- ⁶¹ SMITH, B., *Infrared spectral interpretation: a systematic Approach*, CRC Press LLC,ISBN0-8493-2463-7, p. 187-190, 1999.
- ⁶² SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C., *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 3^a ed., p. 65-74, 1979.
- ⁶³ NJUGUNA, J. ; PIELICHOWSKI, K. ; *Review Recent developments in polyurethane-based conducting composites*. **Journal of Materials Science**, v.39, p.4081-94, 2004.
- ⁶⁴ SOUZA, M. C. L., *Preparação e caracterização de compósito de polianilina com Poliuretana derivada do óleo de mamona*. Ilha Solteira, 66p, Tese (mestrado), Universidade Estadual Paulista, 2002.
- ⁶⁵ OTTENBRITE, R. M.; UTRACKI, L. A.; INOUE, S., *Current Topics in Polymer Science*, ISBN 3-446-14856-6, p. 187-213, 1987
- ⁶⁶ HÖHNE, G.; HEMMINGER, W., FLAMMERSHEIM, H. –J.; *Differential Scanning Calorimetry*, ISBN 3-540-59012-9, p. 81-103, 1996.
- ⁶⁷ Manual de operação do DSC 2920, *TA instruments*, (do Departamento de Física e Química da UNESP – Ilha Solteira).
- ⁶⁸ PIZA, M. A.; CONSTANTINO, C. J. L.; VENANCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C.; *Interaction mechanism of Poly (o-ethoxyaniline) and collagen blends*, **Polymer**, Oxford, v. 44, p. 5663-70, 2003.
- ⁶⁹ ALBUQUERQUE, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; BALOGH, D. T., FARIA, R. M., MASTERS, J. G.; MACDIARMID, A. G. *A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines*, **Synthetic Metals**, v.113, p.19-22, 2000.

- ⁷⁰ TOKO, K. *Taste sensor*, **Sensors and Actuators B- Chemical**, v.64 p.205–215, 2000.