

**Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais**



**Estudo das Interações Entre Compostos Orgânicos
Voláteis e Filmes Finos de Polipirrol**

Por

José Edson Gomes de Souza

Janeiro/2007

**Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais**

**Estudo das Interações Entre Compostos Orgânicos
Voláteis e Filmes Finos de Polipirrol**

Por

José Edson Gomes de Souza

**TESE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS, COMO
PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIA DE
MATERIAIS.**

Orientadores : Prof. Celso Pinto de Melo

Prof. Benício de Barros Neto

Janeiro/2007

Souza, José Edson Gomes de

Estudo da interação entre compostos orgânicos voláteis e filme finos de polipirrol/ José Edson Gomes de Souza. - Recife: O Autor, 2007.

xiv, 134 folhas : il., fig, tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2007.

Inclui bibliografia.

1. Ciência de materiais – Física da matéria condensada. 2. Polipirrol. 3. Ângulo de contato. 4. Sensor de voláteis. 5. Nariz eletrônico. I. Título.

530.4

CDD (22.ed)

FQ2007-03



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

JOSÉ EDSON GOMES DE SOUZA

***ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS E FILMES FINOS
DE POLIPIRROL***

A Banca Examinadora composta pelos Professores Celso Pinto de Melo (Presidente), Antonio Azevedo da Costa, Severino Alves Júnior, Maria Fernanda Pimentel todos da Universidade Federal de Pernambuco; Professor Paulo Sérgio de Paula Herrman Jr., da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA, considera o candidato:

APROVADO COM DISTINÇÃO APROVADO REPROVADO

Secretaria do Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos 24 dias do mês de janeiro de 2007.

Celso Pinto de Melo

PROF. CELSO PINTO DE MELO
PRESIDENTE

Antônio Azevedo da Costa

PROF. ANTONIO AZEVEDO DA COSTA
1º EXAMINADOR

Severino Alves Júnior

PROF. SEVERINO ALVES JÚNIOR

2º EXAMINADOR

Paulo Sérgio de Paula Herrmann Jr.

PROF. PAULO SÉRGIO DE PAULA HERRMANN JR.
3º EXAMINADOR

Maria Fernanda Pimentel

PROF. MARIA FERNANDA PIMENTEL

4º EXAMINADOR

AGRADECIMENTOS

- Aos professores Benício de Barros Neto e Celso Pinto de Melo pela competência, orientação e apoio.
- A todos os companheiros do PNC (ACT, HPO, George (MM), Clécio, Virgínia, Liliana, Elisangela, César,.....) pelas discussões e o ambiente de trabalho.
- A todos os alunos de iniciação científica que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.
- A Liliana Lira pela amizade e grande colaboração na preparação e caracterização das amostras.
- A Elisangela pela grande ajuda na realização dos testes de sensibilidade dos sensores.
- A todo pessoal do setor de apoio do DQF e DF.
- Aos amigos de Materiais pela agradável convivência.
- A UNICAP pela licença para a realização deste trabalho.
- Aos professores Reginaldo Lourenço e Antônio Hélder pelo apoio na UNICAP.
- A minha família (Adilza, Adson e Allyson) pelo incentivo e pela compreensão dos momentos que estive ausente.
- Aos meus pais (em memória) por tudo.

RESUMO

Dispositivos sensores baseados em polímeros condutores possuem potencial de aplicação em diferentes áreas, tais como controle sensorial de bebidas e alimentos, controle da qualidade de produtos (por exemplo, solventes, perfumaria), monitoramento ambiental e da presença de compostos orgânicos voláteis, e auxílio na diagnose de algumas doenças. Apesar disso, em cada um desses casos o mecanismo da interação do volátil com o polímero não está ainda esclarecido. Por essa razão, o estudo desenvolvido nesta tese teve como objetivo a caracterização das interações entre os vapores de compostos orgânicos voláteis e sensores formados por filmes finos de polipirrol. Os sensores foram preparados com base na técnica de crescimento livre em lâminas de vidro comum e de vidro condutor, onde o ajuste de diferentes parâmetros de controle (como as concentrações relativas monômero/dopante, do agente oxidante e o tempo de polimerização) permite o crescimento homogêneo do filme polimérico na superfície do substrato. Informações sobre a cinética e o tempo de adsorção dos sistemas estudados foram obtidas a partir do espectro UV-VIS-NIR. Por sua vez, a influência da natureza do dopante sobre a hidrofobicidade, a energia livre superficial e as componentes dispersiva e ácido-base foi avaliada através da medida do ângulo de contato da água, etieleno-glicol e diiodo-metano sobre amostras de filmes de polipirrol; a análise multivariada dos dados obtidos, mostra não apenas um contraste entre a hidrofobicidade e a componente básica da tensão superficial, mas também que para os dopantes alquilssulfônicos o caráter hidrofóbico aumenta com o tamanho da cadeia alifática, enquanto que, para os dopantes aromáticos, a hidrofobicidade cresce com o aumento do número de anéis aromáticos. Quando testada frente a vapores de diversos compostos orgânicos voláteis, a sensibilidade e seletividade dos sensores se mostraram dependentes não apenas das propriedades relacionadas com os compostos analisados, mas também das propriedades associadas aos filmes de polipirrol, as quais, por sua vez dependem do contra-íon utilizado como dopante. Blendas poliméricas preparadas pela técnica de polimerização da fase de vapor, de forma que os filmes fossem depositados diretamente sobre substratos de vidro condutor, apresentaram um comportamento promissor quando usados como sensores de compostos orgânicos voláteis, especialmente porque a resposta obtida no caso de algumas delas apresenta uma nítida distinção entre voláteis polares e apolares. Como resultado deste trabalho, é possível usar mais adequadamente o conhecimento das propriedades do sistema sensor, para otimizar o design de um arranjo de sensores que apresente não apenas uma melhor sensibilidade, como também uma seletividade ao ambiente químico a ser analisado.

Palavras chave: Polipirrol, Ângulo de contato, Energia superficial, Sensores químicos.

ABSTRACT

Conducting polymers can be used as active materials of sensing devices that find application in different areas, such as quality control of products in industries such as food and beverage, cosmetics and solvents, in the monitoring of air quality for environmental and safety purposes, and as an auxiliary tool in the diagnosis of diseases. In spite of this, as a general rule, the details of the prevailing interactions of the volatile compounds and the polymer are not well understood. For this reason, we have focused the work of this thesis on the characterization of the interactions between vapors of volatile organic compounds and thin films of polypyrrole. These films, that were the active components of the sensors, were prepared atop of common glass slides and conducting glass slabs via *in situ* polymerization, where several preparation parameters (such as the relative monomer/doping agents concentrations, the amount of oxidizing agent and the polymerization time) were controlled to assure an homogeneous growth of the polymeric film. UV-VIS-NIR spectra were used to obtain detailed information about the kinetics and the best amounts of time allotted for the polymerization of the different systems analyzed. We have also measured the contact angle of water, ethylene glycol and diiodomethane deposited on the surface of the polymeric films to evaluate how the use of different doping agents would influence their hydrophobicity and surface free energy (and its acid-base and dispersive components); a multivariate analysis of the data reveal not only a contrast between the hydrophobicity and the basic component of the surface tension, but also that the hydrophobic character increases with size of the aliphatic chain [number of aromatic rings] for the alkylsulphonic [aromatic] doping agents. The selectivity and sensitivity of the polymeric sensors when exposed to different volatile organic compounds (VOCs) have shown to be dependent not only of the properties of the analyzed VOC but also on the nature of the counter-ion used to dope the polypyrrole film. Polymeric blends prepared by vapor phase polymerization (with the films directly deposited on a conducting glass substrate) have exhibited a promising behavior as sensors of VOCs, especially because some of them present a sharp difference in their responses to polar and apolar compounds. As a final conclusion, we can say that as a result of this work it becomes possible to optimize the design of an arrangement of sensors such that both a better sensitivity and a better selectivity sensitivity to a given chemical environment can be achieved.

Keywords : Polypyrrole; Contact angle; Surface energy ; Chemical sensors

LISTA DE TABELAS

Capítulo	Tabela	Legenda	Página
2	1	Dopantes alquilsulfônicos utilizados.	28
	2	Dopantes com cadeia aromática.	29
	3	Condições de síntese otimizadas para cada um dos sistemas analisados.	38
	4	Relação entre os valores máximos de absorções das bandas “A” e “B”, ou seja, nível de dopagem, para os diferentes sistemas.	48
	5	Área sob o espectro UV-VIS em função do tempo de polimerização para todos os sistemas PPI/FeCl ₃ /X investigados.	51
	6	Velocidade de adsorção para todos os sistemas PPI/FeCl ₃ /X investigados.	51
	7	Constante de tempo para os sistemas investigados.	56
3	8	Dopantes utilizados na preparação dos filmes de PPI.	66
	9	Valores da tensão superficial e suas componentes dos líquidos usados na medida do ângulo de contato.	68
	10	Ângulo de contato (graus) de equilíbrio dos diferentes filmes de polipirrol analisados.	69
	11	Energia livre superficial (mJ/m ²) e suas componentes dispersiva e ácido-base dos sistemas estudados.	70
	12	Variância explicada e acumulada.	71
4	13	Resposta média em termos da diferença fracional da resistência dos sensores.	85
	14	Matriz original de dados em termos da diferença fracional da resistência dos sensores.	87
	15	Matriz original de dados em termos do logaritmo das respostas dos sensores.	88
	16	Variância explicada e acumulada	88
	17	Matriz de dados com as propriedades dos compostos orgânicos voláteis.	94
	18	Matriz de dados com o sinal dos sensores e as propriedades dos compostos orgânicos voláteis.	94
	19	Variância explicada e acumulada	92
	20	Matriz de dados com o sinal dos sensores para os compostos orgânicos e as propriedades superficiais dos filmes de polipirrol.	98
	21	Variância explicada e acumulada	99
5	22	Solubilidade dos Polímeros	109
	23	Resposta média dos sensores em termos da diferença fracional da resistência	116

LISTA DE FIGURAS

Capítulo	Figura	Legenda	Página
1	1	Parâmetros físicos que podem ser utilizados na detecção de gases por sensores de voláteis.	22
	2	Diagrama de um sensor condutivo.	23
	3	Sensor em balança de cristal de quartzo com revestimento de polímero condutor.	26
2	4	Preparação do substrato de ITO para funcionar como sensor: a) proteção de áreas condutoras com fita adesiva; b) corrosão da camada de ITO na faixa desprotegida; c) pronto para uso, após a retirada das fitas adesivas.	31
	5	Seqüência de banhos utilizada para a limpeza dos substratos.	32
	6	Montagem experimental da polimerização in situ.	33
	7	Fotos de diferentes filmes com dopantes alquilssulfonicos preparados durante o estudo da otimização das condições de síntese.	35
	8	Fotos de diferentes filmes com dopantes aromáticos preparados durante o estudo da otimização das condições de síntese.	36
	9	Micrografias dos sistemas PPI/MEAS (a) e PPI/ASA (b)	36
	10	Esquema de filtração para eliminação do excesso de material em suspensão	37
	11	Bandas de absorção na região UV-VIS/NIR para filme de PPI preparado por polimerização in situ.	40
	12	Espectros de absorção UV-VIS/NIR de filmes de PPI/FeCl ₃ /ASA depositados sobre lâminas de ITO e de vidro.	41
	13	Efeito da presença do dopante sobre o nível de dopagem dos filmes de polipirrol.	42
	14	Efeito da estrutura do dopante no nível de dopagem dos filmes de polipirrol.	42
	15	Espectros de absorção UV-VIS/NIR de filmes de PPI/FeCl ₃ /X dopados com diferentes íons X de estrutura planar	43
	16	Espectros de absorção UV-VIS/NIR de filmes de PPI/FeCl ₃ /X dopados com diferentes compostos benzenossulfônicos	44
	17	Espectros de absorção de filmes de PPI/FeCl ₃ /X dopados com uma série homóloga de alquil benzenossulfonatos de sódio, X.	44
	18	Espectros de absorção de filmes de PPI/FeCl ₃ /ASA	45
	19	Espectros de absorção de filmes de PPI/FeCl ₃ /Xn: (a) X ₁ = NBS, b) X ₂ = PTSAs e c) X ₃ = NAFTAS.	46

Capítulo	Figura	Legenda	Página
2	20	Espectros de absorção de filmes de PPI/FeCl ₃ /Xn: a) X ₁ = CBS, b) X ₂ = MEAS, c) X ₃ = HBS, d) X ₄ = OSA, e) X ₅ = PER e f) X ₆ = CAS	47
	21	Relação entre os máximos de absorção entre as bandas A e B nos espectros de diferentes filmes PPI/FeCl ₃ /X.	48
	22	Área sob os espectros UV-VIS para diferentes PPI/FeCl ₃ /X, em função do tempo de polimerização.	49
	23	Velocidade de adsorção de diferentes filmes de PPI/FeCl ₃ /X, sobre um substrato de vidro.	50
	24	Evolução como função do tempo de adsorção do espectro de absorção de filmes de PPI/FeCl ₃ /ASA .	52
	25	Evolução como função do tempo de adsorção do espectro de absorção de filmes PPI/FeCl ₃ /PER (a), MEAS (b), OSA (c) e PTS (d).	53
	26	Área calculada sob o espectro UV-VIS em função do tempo de adsorção para os filmes PPI/FeCl ₃ /X, onde X = (MEAS, PER, OSA e PTS).	53
	27	Mudança na velocidade de adsorção para o sistema PPI/FeCl ₃ /ASA.	54
	28	Crescimento do filme PPI/FeCl ₃ /ASA durante a primeira etapa do processo de adsorção.	55
	29	Crescimento do filme para o sistema PPI/FeCl ₃ /ASA durante a segunda etapa do processo de adsorção.	55
3	30	Desequilíbrio de forças intermoleculares (representadas pelas setas) entre as moléculas na interface líquido-vapor e no interior do líquido.	59
	31	Desequilíbrio de forças intermoleculares (representadas pelas setas) entre as moléculas na interface sólido-gás e no interior do sólido.	60
	32	Molhamento de uma superfície sólida por um líquido.	61
	33	Modelo representativo do trabalho de adesão.	63
	34	Exemplos representativos de filmes de polipirrol em substratos de vidro comum utilizados para a medida de ângulo de contato.	66
	35	Medidor de ângulo de contato (CAM 101-KSV).	67
	36	Tela representativa do instrumento CAM, KSV usado para a determinação do ângulo de contato através da análise da forma da gota.	68
	37	Gráfico para as duas primeiras componentes principais: (a) para os pesos e (b) para os escores.	72
	38	Hidrofobicidade de filmes de polipirrol para série de dopantes alquilsulfônicos.	73
	39	Hidrofobicidade de filmes de polipirrol para a série de dopantes aromáticos.	74

	40	A componente básica da energia livre superficial dos filmes de polipirrol para a série de dopantes alquilsulfônicos(a), e a série de dopantes aromáticos(b).	74
	41	Energia livre superficial dos filmes de polipirrol analisados.	75

4	42	Curva I x V para os diferentes sensores (filmes de polipirrol dopado) depositados sobre ITO	83
	43	Foto do dispositivo de testes da sensibilidade dos sensores.	84
	44	Diferença Fracional dos sensores frente aos compostos orgânicos voláteis analisados após 10 minutos de exposição.	85
	45	Diferença Fracional dos sensores frente aos compostos orgânicos voláteis polares examinados após 10 minutos de exposição estática ao seu vapor.	86
	46	Diferença Fracional dos sensores frente aos compostos orgânicos apolares após 10 minutos de exposição estática ao seu vapor.	86
	47	Gráfico dos pesos (a) e dos escores (b) para as duas primeiras componentes principais.	89
	48	Gráfico de escores (a) e pesos (b) para as duas primeiras componentes principais.	93
	49	Pesos e escores para a primeira componente principal.	95
	50	Pesos e escores para a segunda componente principal.	96
	51	Gráfico de pesos (a) e escores (b) para as duas primeiras componentes principais.	100
	52	Pesos e escores para a primeira componente principal.	101
	53	Pesos e escores para a segunda componente principal.	102

5	54	Representação esquemática do dispositivo de testes da sensibilidade dos sensores.	108
	55	Matriz polimérica depositada em lâmina de microscopia (a) e ITO (b).	110
	56	a) Esquema para preparação de uma blenda através da Polimerização da fase de vapor, (b) Fotografia de uma blenda PPI em ITO.	110
	57	Matriz polimérica de PMMA/FeCl ₃ (a) e Blenda PPI-PMMA em ITO (b).	111
	58	Matriz de PCP.	112
	59	(a) Matriz polimérica do PCP (b) Blenda de PPI-PCP.	113
	60	(a) Matriz polimérica do PEO (b) Blenda de PPI-PEO.	113
	61	Curva I x V para o sistema PPI/PVA.	114
	62	Espectro UV-VIS-NIR da blenda PPI/PVAC, matriz PVAC e de um filme de PPI/PTSA.	114
	63	Espectro FT-IR de PPI/PVAC depositado sobre ITO.	115

	64	Sensibilidade dos sensores PCP/PPI e PEO/PPI frente	116
--	----	---	-----

		aos COV após 10 minutos de exposição.	
	65	Sensibilidade dos sensores PMMA/PPI, PVA/PPI e PVAC/PPI frente aos COV após 10 minutos de exposição.	118
	66	Reprodutibilidade das respostas das blendas para duas medidas na presença dos COV após 10 minutos de exposição.	119
	67	Diferença fracional da resistência do arranjo de sensores frente a compostos polares e apolares típicos após 10 minutos de exposição.	120
	68	Análise de componentes principais para amostras analisadas: (a) gráfico dos pesos (b) gráficos dos escores.	122
	69	Comparação das respostas frente aos compostos apolares das blendas PPVA/PPI, PMMA/PPI e PVAC/PPPI com os sensores formados por filmes de PPI com diferentes dopantes.	123

LISTA DE ABREVIACÕES

Abreviatura	Significado
MEAS	Metanossulfonato de sódio
ETAS	Etanossulfonato de sódio
PROPAS	1-propanossulfonato de sódio
PEAS	1-Pantanossulfonato de sódio
HEXAS	1-Hexanossulfonato de sódio
HEPTAS	1-Heptanossulfonato de sódio
OSA	1-octanossulfonato de sódio
PTSA	p-toluenossulfonato de sódio
CBS	4-cloro-benzenossulfonato de sódio
NBS	3- nitrobenzenossulfonato de sódio
HBS	4-hidroxibenzenossulfonato de sódio, dihidratado
OBS	4-octilbenzenossulfonato de sódio
ASA	Antraquinona Sulfonato de sódio
NAFTAS	1-naftalenossulfonato de sódio
SULFO	Ácido Sulfossalicílico
PER	Perclorato de Lítio
CAS	Ácido Canforsulfônico
PVF	Poli (4 – Vinilfenol)
PVD	Polividona 25
PFV	Poli (fluoreto de Vinilideno)
PCP	Policaprolactona
PMMA	Poli (metil- metacrilato)
PVAC	Poli (vinil acetato)
PSF	Polissulfona
PEO	Poli (óxido de etileno)
PET	Poli (etileno tereftalato)
PC	Poli (bisfenol A carbonato)
PSS	Poli (estireno-sulfonato de sódio)
PVA	Poli (vinil álcool)
THF	Tetra-hidrofurano
DMSO	Dimetilsulfóxido

SUMÁRIO

Capítulo

Página

I	Polipirrol: Conceitos Básicos e Aplicações	13
	1.1. Introdução	
	1.2. Polipirrol: Conceitos básicos e aplicações	
	1.3. Aplicações Tecnológicas	
	1.4. Tecnologia disponível para a construção de sensores de voláteis	
	1.5. Conclusões	
II	Preparação de Filmes Finos de Polipirrol através da Polimerização In Situ.	27
	2.1. Introdução	
	2.2. Experimental	
	2.3. Otimização da cinética de adsorção de filmes através do espectro UV-VIS.	
	2.4. Conclusões	
III	Determinação das Propriedades Superficiais de Filmes Finos de Polipirrol	58
	3.1. Introdução	
	3.2. Ângulo de contato e energia superficial	
	3.3. Experimental	
	3.4. Resultados	
	3.5. Conclusões	
IV.	Sensibilidade e Seletividade Frente a Compostos Orgânicos Voláteis	77
	4.1. Introdução	
	4.2. Reconhecimento de Padrões	
	4.3. Caracterização Elétrica	
	4.4 . Sensibilidade e Seletividade frente a Compostos Orgânicos Voláteis	
	4.5. Correlacionado as propriedades dos voláteis e propriedades superficiais do polipirrol com a sensibilidade dos sensores “Em busca de variáveis latentes”.	
	4.6. Conclusões	
V	Blendas e Compósitos de Polímeros Condutores: Novos Materiais para Sensores de Voláteis	105
	5.1. Introdução	
	5.2. Materiais e Métodos	
	5.3. Discussão e Resultados	
	5.4. Conclusões	
	Conclusões e Perspectivas	125
	Referencia Bibliográficas	128

CAPÍTULO I

POLIPIRROL: CONCEITOS BÁSICOS E APLICAÇÕES

1.1 - Introdução

Dentro da área de sensores, o desenvolvimento de dispositivos baseados no uso de polímeros condutores apresenta um grande potencial de aplicação nos mais diversos campos, tais como: *i*) em dispositivos sensores de compostos orgânicos voláteis (Schoch et al., 1995, Partridge et al., 1996, Hernández et al., 1998, Hodgins, D., 1995, de Melo et al., 2001, de Souza et al., 2002, Barisci et al, 2002). *ii*) na área de controle sensorial de bebidas (Di Natale et al, 1996, de Melo et al., 1999, Arshak et al, 2004), alimentos (Bourrounet et al, 1995, Funazaki et al, 1995, Arshak et al, 2004) e controle de qualidade de produto final (Hodgins, D., 1995, Ameer e Adelaju, 2005) e *iii*) monitoramento ambiental e controle da qualidade de solventes (de Souza et al., 2003, Arshak et al, 2004, Ho et al, 2005, Baby et al, 2000).

Apesar da existência de um grande número de trabalhos discutindo diferentes aplicações de polímeros condutores, o mecanismo da interação do volátil com o polímero não está ainda esclarecido. Enquanto um trabalho pioneiro (Josowicz e Janata, 1986) propõe que a interação do vapor do metanol com filmes de polipirrol baseia-se na mudança da função trabalho dos filmes de polipirrol, mais recentemente (Blackwood e Tan, 2000) sugere um papel relevante para a formação de pontes de hidrogênio entre o analito e a polianilina.

Em geral, é aceito que a resposta do sensor depende de parâmetros (Gardner e Bartlett, 1994, Jososwicz e Janata, 2003, Harsanyi, G., 2000) como: *i*) a natureza do volátil, *ii*) a cinética da reação entre o material ativo e o volátil, *iii*) a difusão do volátil dentro do polímero (material ativo), *iv*) a natureza do material sensitivo (estrutura física, morfologia, porosidade) e *v*) condições ambientais (pressão, temperatura, umidade).

A nossa pesquisa teve como objetivo a caracterização das interações entre os vapores de compostos orgânicos voláteis e sensores formados por filmes finos de polipirrol. Em seu desenrolar investigamos como a sensibilidade dos sensores se correlaciona com: *i*) as propriedades dos compostos orgânicos voláteis analisados, *ii*) a estrutura do contra-íon utilizado como dopante e a sua influência sobre a morfologia e na densidade de empacotamento do polímero resultante, o que interfere no controle da difusão do volátil dentro da cadeia polimérica, e por conseguinte determina a sensibilidade do sensor, e *iii*) as propriedades superficiais dos filmes de polipirrol, tais como, a hidrofobicidade e a energia livre superficial.

Para o desenvolvimento deste trabalho foram realizadas as seguintes etapas: *i*) preparação e otimização da deposição de filmes finos de polímeros condutores sobre substratos de vidro comum (lâminas) e vidro condutor (ITO), através da técnica de crescimento livre, *ii*) caracterização ótica e elétrica dos filmes obtidos, *iii*) investigação da superfície dos filmes obtidos, através da técnica de medida do ângulo de contato, da determinação da energia livre superficial e do caráter ácido-base dos filmes de polipirrol, e *iv*) a avaliação da sensibilidade e seletividade dos filmes obtidos frente a voláteis orgânicos.

Ao final do trabalho obtivemos informações significativas a respeito da sensibilidade e seletividade dos filmes em função da otimização da superfície de polímeros condutores e uma descrição das principais propriedades envolvidas na interação de voláteis orgânicos e gases com polímeros condutores.

Neste capítulo inicial descrevemos os conceitos básicos a respeito dos polímeros condutores, com ênfase especial no polipirrol, os métodos usuais de síntese de polímeros condutores e as principais aplicações tecnológicas desses materiais, discutindo especificamente sua utilização como sensor da presença de gases e compostos orgânicos voláteis.

No Cap. 2 é feita a descrição das técnicas de preparação e otimização das condições de síntese dos filmes de polipirrol através da técnica de polimerização *in situ*, e também realizamos uma análise da morfologia para alguns dos sistemas investigados através da microscopia eletrônica de varredura. Descrevemos ainda a realização da caracterização ótica através da espectroscopia no ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-VIS-NIR) dos sistemas investigados, bem como, um estudo da cinética de adsorção do filme ao substrato.

Por sua vez, no Cap. 3 são apresentados os resultados da determinação do ângulo de contato dos sistemas investigados com relação à água, etileno-glicol e diiodo-metano. Foram também calculadas a energia livre superficial dos filmes de polipirrol e as suas componentes dispersiva e ácido-base.

Já no Cap. 4 mostramos os resultados obtidos nos testes de sensibilidade de doze sensores baseados em filmes de polipirrol preparados com diferentes sistemas dopantes, frente a sete compostos orgânicos voláteis (metanol, etanol, propanol-2, tetracloreto de carbono, benzeno, acetato de etila, e n-hexano), onde, além da avaliação da sensibilidade, estabelecemos correlações entre as intensidades dos sinais dos sensores com as propriedades dos voláteis analisados e as propriedades superficiais dos sensores utilizados.

Finalmente, no Cap. 5 estudamos a interação dos polímeros condutores com polímeros convencionais para a preparação de blendas poliméricas através da técnica da polimerização da fase de vapor e sua posterior utilização como sensores de compostos orgânicos voláteis.

1.2 – Polipirrol: Conceitos básicos e aplicações

1.2.1 - Introdução

Depois de passados aproximadamente 70 anos de intensa atividade da indústria de polímeros, os polímeros convencionais (ou seja, isolantes por causa de sua alta resistência elétrica), por seu peso, boa processabilidade à baixas temperaturas e facilidade de modificação química, são conhecidos e amplamente utilizados como substitutos de materiais estruturais, tais como madeira, cerâmica e metais. No entanto, encontrar simultaneamente em um mesmo material propriedades dos polímeros convencionais e de condutividade elétrica é um fenômeno relativamente recente.

A descoberta em 1977 por Shirakawa (citado em Diaz *et al*, 1986) de que o poliacetileno poderia ser p-dopado (parcialmente oxidado) ou n-dopado (parcialmente reduzido) por métodos químicos, tendo assim a sua condutividade aumentada, abriu uma importante área de investigação para químicos e físicos, e novas possibilidades para a tecnologia em geral. Polímeros intrinsecamente condutores são diferentes dos compósitos condutores obtidos por mistura física de polímeros convencionais com materiais condutivos, tal como carbono em pó.

No estágio atual, polímeros condutores já encontram aplicações como componentes ativos em baterias (Roth *et al.*, 1993, Harsanyi, G., 2000), biossensores (Macdiarmid, A.G., 1997, Hamilton *et al*, 2006), dispositivos eletroluminescentes (Roth, S, 1995, Harsanyi, G., 2000), revestimento anticorrosivo (Roth, S, 1995, Makela *et al.*, 1997), blindagem eletromagnética (Roth, S, 1995, Makela *et al.*, 1997), sensores de gás (Arshak *et al*, 2004,

Bartlett et al, 1989, de Melo et al., 1999, de Souza et al, 2003), membranas separadora de gás (Roth, 1995), e tecidos condutores (Kuhn et al., 1993).

No entanto, como detalhes fundamentais sobre a química e a física microscópica desses materiais não são ainda totalmente entendidos, projetar um polímero condutor com uma condutividade elétrica desejada é algo que só pode ser considerado dentro de limites bem restritos. Embora pouco se conheça sobre a natureza última dos mecanismos de condução em polímeros condutores, sabe-se que existe forte dependência das características elétricas desses materiais em relação a suas condições de síntese (Satoh, M., et al., 1985, Satoh, M., et al., 1986, Park, S. M., et al., 1990,).

1.2.2 – Histórico

O pirrol foi polimerizado primeiramente em 1916 (citado em Diaz *et al*, 1986) pela oxidação do pirrol com água oxigenada (H_2O_2) originando como produto um pó amorfo conhecido com “pyrrol black”. Entretanto, pela dificuldade de processamento, houve pouco interesse por este material, até que a primeira eletropolimerização foi realizada em 1968 por Dall’Olio e colaboradores (citado em Diaz *et al*, 1986), que obtiveram um precipitado insolúvel também denominado “pyrrol black”, através da oxidação eletroquímica do pirrol em solução de ácido sulfúrico. A análise elementar revelou que o “pyrrol black” era formado por 76% de “polipirrol” e o restante por íons sulfato. A condutividade medida foi de 8 S.cm^{-1} e a análise de ressonância paramagnética eletrônica indicavam uma abundância de spins livres.

Em 1979 Diaz e colaboradores sintetizaram eletroquimicamente o pirrol, obtendo um filme de polipirrol depositado na superfície de um eletrodo de platina. O filme podia ser destacado da superfície do eletrodo e facilmente manuseado, era estável ao ar e apresentava uma alta condutividade elétrica (100 S.cm^{-1}). A possibilidade de manusear o filme auto-

suportado permitiu a realização de uma variedade de estudos a respeito do polipirrol impossíveis de serem realizados com o “Pirrol Black”.

1.2.3. - Métodos de Síntese

Os principais métodos utilizados na síntese do polipirrol são as polimerizações química e a eletroquímica. Enquanto os métodos químicos apresentam baixo custo, além de uma produtividade maior (Armes, 1987, Miyata *et al*, 1989), os materiais preparados pelo método eletroquímico apresentam em geral melhores propriedades condutoras. Embora uma alternativa para a síntese eletroquímica contínua tenha sido desenvolvida (Wallace *et al*, 1997), a produção de grandes quantidades de polímero por este método permanece difícil.

1.3 – Aplicações Tecnológicas

As aplicações dos polímeros condutores são baseadas: *i*) nas propriedades elétricas do estado dopado, *ii*) nas propriedades eletrônicas do estado neutro semicondutor, e *iii*) na reversibilidade eletroquímica da transição entre os estados dopado e neutro.

Os polímeros condutores encontram aplicações tecnológicas em diversas áreas, com uma grande expectativa de expansão em alguns campos bem definidos. A seguir descreveremos algumas das principais aplicações para o polipirrol:

1.3.1 - Plásticos Antiestáticos

Há um grande interesse em polímeros que apresentem comportamento antiestático. A indústria de componentes eletrônicos necessita de plásticos antiestáticos para uso na embalagem de seus componentes, sensíveis à descarga elétrica. Embora outros materiais possam ser utilizados, eles não são transparentes. Nas indústrias de papel, têxtil e de fotografia, o perigo de fogo, choque ou explosão pode ser reduzido ou evitado pelo uso de plásticos antiestáticos (Epstein *et al*, 1997, Roth *et al*, 1993, Roth, 1995).

1.3.2 - Blindagem Eletromagnética

Polipirrol e outros polímeros condutores podem ser utilizados na blindagem da radiação eletromagnética, tendo em vista que a condutividade elétrica de um material afeta sua capacidade de atuar sobre a transmissão, reflexão e absorção de radiação. Filmes com alto nível de dopagem são altamente refletores, enquanto os filmes levemente dopados apresentam alta transmitância e os filmes com condutividade intermediária possuem alta capacidade de absorção (Epstein *et al*, 1997, Roth *et al*, 1993, Roth, 1995).

1.3.3 - Tecidos Condutivos

Existem muitas situações nas quais as propriedades físicas de um tecido podem ser utilizadas de maneira associada com as propriedades elétricas e de blindagem do polipirrol. Um exemplo é o seu uso, em aplicações militares importantes (tais como camuflagem de equipamentos), em que tecidos condutores evitam detecção por radar. (Gregory *et al*, 1989, Kuhn *et al*, 1993).

1.3.4 - Atuadores Eletromecânicos

As reações eletroquímicas de oxidação e redução (dopagem/desdopagem) são acompanhadas por uma mudança de volume do polímero condutor, permitindo a sua utilização em dispositivos nos quais a aplicação de uma pequena diferença de potencial (~1-2V) pode resultar em uma grande curvatura do dispositivo. Esse efeito pode ser usado na fabricação de micropinças, dispositivos essenciais em certas operações microcirúrgicas (Otero *et al*, 1993).

1.3.5 - Sistema Eletroquímico Controlador de Drogas

Durante a redução eletroquímica do polipirrol pode ocorrer a liberação do ânion da cadeia polimérica. Se o ânion for uma substância que contenha o princípio ativo de um fármaco, então a redução eletroquímica controlada conduz à liberação controlada da droga. Por exemplo, o íon glutamato, que é de interesse em neurociências, pode ser liberado a partir do polipirrol previamente dopado com o ânion glutamato. O uso de polímeros condutores neste tipo de aplicação apresenta um grande potencial tecnológico (Epstein *et al.* 1997).

1.3.6 - Eletrodeposição

O recobrimento da superfície de um material isolante por um filme metálico é importante na fabricação de dispositivos eletrônicos. A possibilidade da utilização de polipirrol como pré-recobrimento na metalização de isolantes pode minimizar problemas no uso de reagentes tóxicos e reduzir o custo de fabricação de placas de circuitos impressos.

O recobrimento é obtido pela polimerização direta do pirrol (fase gasosa) sobre o substrato impregnado pelo oxidante. A camada de polipirrol é então utilizada como eletrodo para eletrodeposição do cobre. Filmes de polipirrol aderem bem à superfície do plástico e, como o polímero é rugoso, o cobre também apresenta uma boa adesão na superfície do polímero. Empresas alemãs (Schering e Blarberg) têm desenvolvido essa tecnologia com fins comerciais. A Toyota pretende utilizar esse processo para cobrir superfícies plásticas de automóveis com metais (Rodriguez *et al.* 1997).

1.3.7 - Outras Aplicações

Existe ainda uma série de diversas outras aplicações tecnológicas possíveis, tais como uso em membranas separadoras de gás (Roth, 1995, MacDiarmid, 1997), sensores e

biossensores (Bartlett, 1989, Roth, 1995, MacDiarmid, 1997), capacitores (Roth, 1995, MacDiarmid, 1997, Epstein, 1997) e baterias (Roth, 1995, MacDiarmid, 1997).

1.4 – Tecnologia disponível para a construção de sensores de voláteis

A área de sensores é extremamente ampla e ativa. Na revisão publicada na Analytical Chemistry (Janata et al., 1998) foram encontradas 8.278 referências sobre o tema. As mais importantes tendências atuais parecem corresponder ao uso de arranjos de sensores químicos e à introdução de sensores de ordem superior. No primeiro caso, um conjunto de diferentes unidades sensoras é usado, todas operando com base em um único princípio de transdução, no que passa a ser chamado um sensor de ordem zero. Já nos sensores de ordem superior, mais de um princípio de transdução seletiva é utilizado em cada unidade sensora. Em ambos os casos há um aumento no número de parâmetros registrados para a substância a ser analisada e, portanto, do conteúdo da informação (Janata et al., 1998).

Os sensores de voláteis funcionam como transdutores, convertendo em sinais elétricos (na sua maioria dos casos), as respostas da interação de um material ativo (ou sensível) com moléculas odoríferas. A Fig. 1 mostra os parâmetros físicos que podem ser usados nos sensores de voláteis.

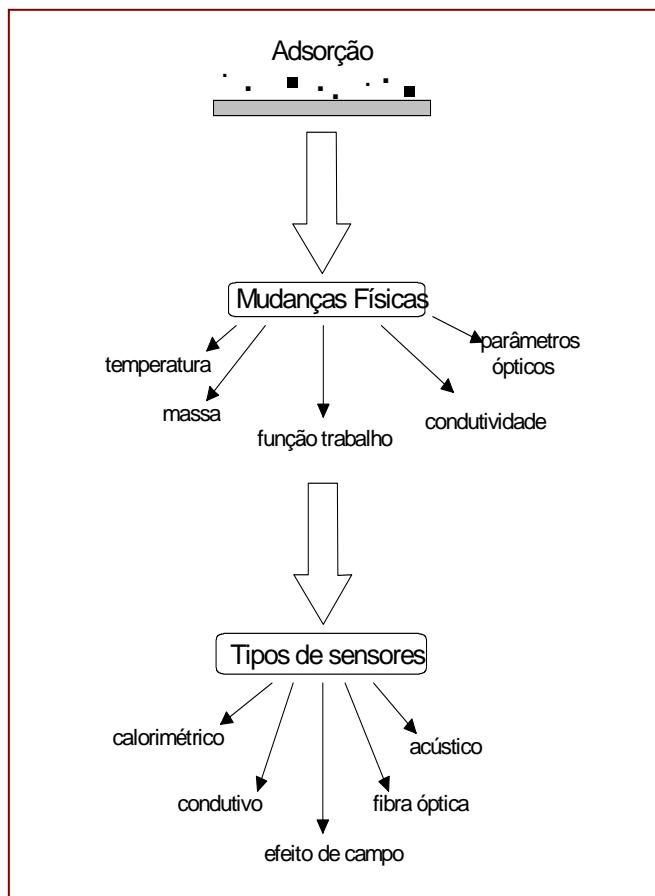


Figura 1 - Parâmetros físicos que podem ser utilizados na detecção de gases por sensores de voláteis.

De acordo com as propriedades físicas medidas, podemos classificar os sensores como condutivos, piezelétricos, MOSFETs (do inglês Metal-Oxide-Silicon Field-Effect Transistor, ou seja, transistor por efeito de campo à base de metal-óxido de silício), ópticos e espectrométricos. Discutiremos brevemente os dois primeiros tipos de sensores, por serem eles os mais utilizados.

1.4.1 - Sensores Condutivos

Os sensores desse tipo convertem em um sinal elétrico a resposta associada a uma interação do composto volátil com o material ativo (como uma mudança na sua condutividade). Na Fig. 2 (dos Santos, 1999) é mostrado o esquema geral de um sensor condutivo. Os eletrodos sobre os quais o material ativo está depositado são usados para a medida da sua resistência elétrica.

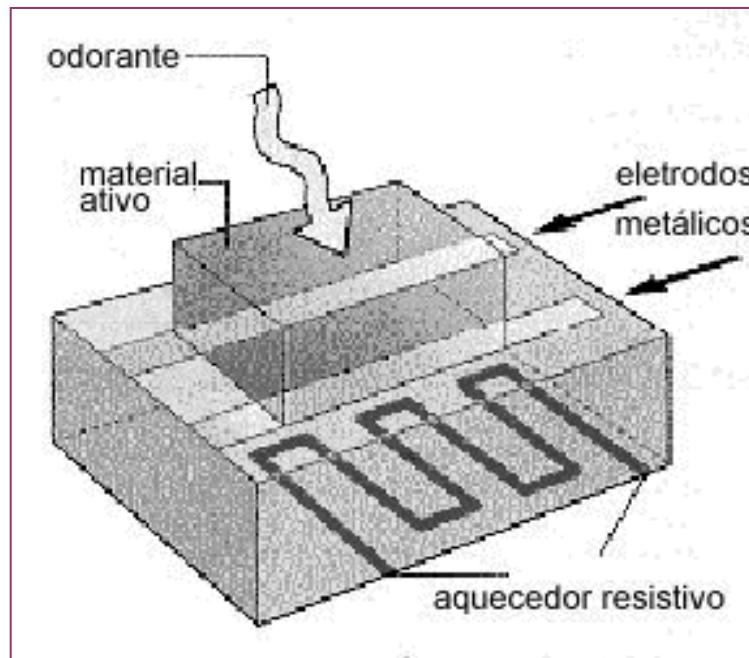


Figura 2 - Diagrama de um sensor condutivo.

Como materiais ativos geralmente são utilizados óxidos metálicos ou polímeros condutores, sendo que o aquecedor resistivo é utilizado apenas nos sensores baseados nos óxidos metálicos. A seguir descreveremos, de maneira breve, os tipos de sensores condutivos.

a) Sensores Baseados em Óxidos Metálicos Semicondutores

Esses sensores são fabricados a partir de óxidos de estanho, zinco, titânio, tungstênio e irídio, dopados com um metal nobre catalítico (como platina ou paládio), e apresentam melhor sensibilidade quando operam a altas temperaturas (entre 200 °C e 400 °C). A dissipação térmica traz alguns problemas ao projeto do dispositivo, e a potência elétrica dissipada provoca um maior consumo de energia. Esses dispositivos, que têm sido os mais usados sob forma de arranjo de sensores, apresentam sensibilidade na faixa de 5 a 500 ppm (partes por milhão), e são sensíveis à umidade, podendo ainda ser envenenados (isto é, tornam-se inoperantes através de uma reação química irreversível) por compostos de enxofre. Persaud e

Dodd (1982) utilizaram pela primeira vez um arranjo de sensores à base de óxidos semicondutores para imitar a olfação humana na detecção de compostos orgânicos voláteis.

b) Sensores Baseados em Polímeros Condutores

Os sensores de voláteis baseados em filmes de polímeros condutores apresentam algumas vantagens específicas, uma vez que: a) existe uma maior variedade de polímeros disponíveis (como, por exemplo, as famílias de derivados substituídos do polipirrol, do politiofeno e da polianilina); b) esses filmes podem ser sintetizados diretamente a partir do monômero via polimerização eletroquímica ou química e sob condições controladas; c) podem ser operados à temperatura ambiente, e d) oferecem maior variedade de preparação de sensores quimicamente diferentes em função do dopante utilizado e do grau de dopagem.

Os sensores à base de polímeros condutores exibem ainda uma alta sensibilidade (entre 10 e 100 ppm) a uma grande gama de compostos orgânicos voláteis e seu tempo de resposta é inversamente proporcional à sua espessura. Por operarem à temperatura ambiente, apresentam também menor dissipação de calor e consumo de energia, sendo portanto mais adequados para o desenvolvimento de instrumentos portáteis. Deve ser notado ainda que, por natureza, os polímeros são mecanicamente flexíveis, o que pode ampliar as opções tecnológicas para a construção de sensores (Kaplan et al, 1998).

Por outro lado, como desvantagens deve ser apontado que esses sensores são bastantes sensíveis à umidade, e que também pode ocorrer seu envenenamento por alguns voláteis. Além disto, existem problemas de reproduzibilidade na preparação dos sensores (como, por exemplo, devido à falta de controle do crescimento do filme no “gap” entre os eletrodos) (Partridge et al, 1996).

Historicamente, a primeira investigação a respeito da interação de polímeros condutores com solventes orgânicos foi realizada em 1987 (Janata et al, 1987), e, logo em seguida,

Gustafsson et al (1989) realizaram experimentos com o polipirrol visando utilizá-lo como sensor de amônia. Logo depois, Bartlett e colaboradores publicam uma série de três artigos testando a sensibilidade de filmes de polipirrol a vários solventes orgânicos (Bartlett et al, 1989). Esse mesmo grupo publicou posteriormente um trabalho em que um arranjo de 12 sensores era utilizado para avaliação de odores de cervejas (Perce et al, 1993). Mesmo assim, uma parcela significativa dos trabalhos relacionados ao desenvolvimento de sensores de aroma ainda se baseia na exploração das propriedades de óxidos semicondutores.

1.4.2 - Sensores Piezelétricos

A família de sensores piezelétricos também é composta por dois membros: microbalança de cristal de quartzo (QMC) e onda acústica de superfície (SAW). Em geral, esses sensores podem medir temperatura, mudança de massa, pressão, força e aceleração, mas para uso como narizes eletrônicos eles são configurados como dispositivos sensíveis à mudança de massa.

a) Microbalança de Cristal de Quartzo (QMC)

A alteração na freqüência natural de vibração de um cristal de quartzo é detectada como uma mudança na massa total das peças vibrantes do dispositivo, que é conhecido como microbalança de cristal de quartzo. Quando excitado com um sinal de tensão elétrica alternada, o dispositivo ressoa a uma determinada freqüência (geralmente na faixa de 10 MHz a 30 MHz). Ele consiste em um disco com alguns milímetros de diâmetro, posicionado entre dois eletrodos metálicos circulares, em uma configuração semelhante à de um capacitor. (Fig. 3) (dos Santos, 1999).

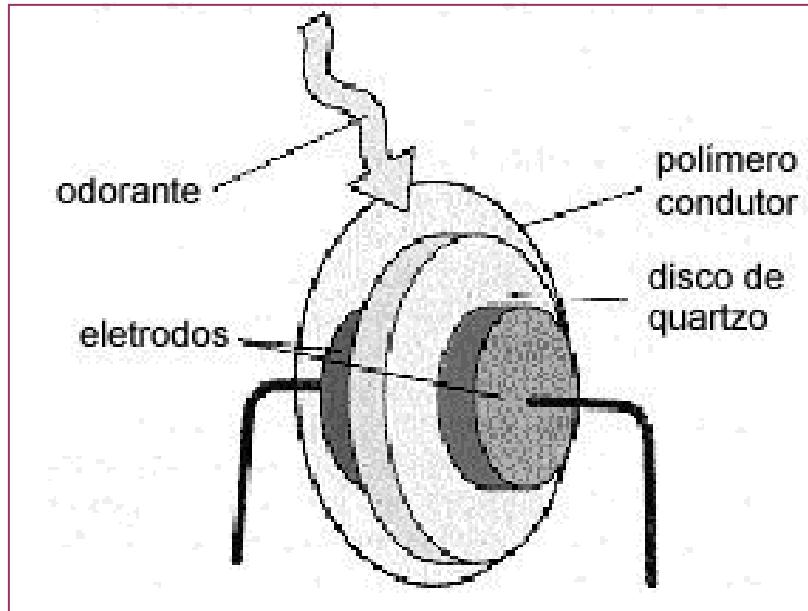


Figura 3 – Sensor em balança de cristal de quartzo com revestimento de polímero condutor.

Uma camada polimérica revestindo o disco maior ligado ao cristal serve como elemento sensor. Quando um gás é adsorvido na superfície do polímero ocorre a mudança da massa vibrante, o que provoca uma diminuição na freqüência de ressonância. Na medida da mudança de massa, esse tipo de sensor apresenta uma resolução que chega a 1 picograma, o que permite o seu uso para a detecção de traços de compostos explosivos e de outros compostos perigosos. Se o polímero utilizado for condutor, além da mudança da massa podemos detectar também a variação da condutividade do filme polimérico (Kaplan et al, 1998).

1.5 - Conclusões

Neste capítulo, tivemos como objetivo apresentar os conceitos básicos a respeito de polímeros condutores, em particular o polipirrol, bem como o potencial de aplicação desses materiais em diversas áreas tecnológicas (sensores de voláteis em particular). Descrevemos também as etapas desenvolvidas na nossa pesquisa e uma visão geral do trabalho realizado.

CAPÍTULO II

PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS DE POLIPIRROL ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO IN SITU

2.1 - Introdução

É possível obter filmes finos de polímeros intrinsecamente condutores a partir de soluções aquosas, sem a necessidade da utilização de equipamentos específicos ou dos solventes tóxicos geralmente usados no processo de “spin-coating”. Através de um processo simples, denominado deposição *in situ* (Gregory et al., 1989, Avlyanov et al., 1997, Fou e Rubner, 1995, Shen e Wan, 1998). Para isso, no entanto, se faz importante o conhecimento mais detalhado do processo de deposição dos filmes formados, tanto para a otimização de sua adesão ao substrato, de sua condutividade e transparência, quanto para aumentar a possibilidade de uso de polímeros condutores em diferentes tipos de dispositivos.

A polimerização *in situ* ocorre através de uma reação química cuja velocidade é controlada pelas concentrações do monômero e do dopante, pela natureza deste último e pelo tratamento dado à superfície do substrato (Avlyanov et al., 1997, Fou e Rubner, 1995). A cadeia polimérica se forma *in situ*, isto é, diretamente sobre o substrato, a partir de uma solução diluída contendo o monômero e um oxidante. Após alcançar um peso molecular crítico, ou originar grandes agregados, o polímero que se forma na solução é gradualmente adsorvido na superfície do substrato (Fou e Rubner, 1995). Esse processo de adsorção é de natureza complexa e resulta da competição entre as interações polímero/substrato, polímero/solvente e substrato/solvente. Além disso, no substrato as moléculas do polímero podem adotar conformações completamente diferentes das conformações na solução (Raposo e Oliveira Jr., 1998). Para que num processo de adsorção em uma interface sólido-líquido ocorra a deposição de uma camada ultrafina e uniforme na interface líquido-sólido, a

velocidade de polimerização deve ser lenta, de modo a evitar uma rápida precipitação do polímero.

Neste capítulo descrevemos a polimerização *in situ* para estudarmos o processo de deposição de filmes finos de polipirrol em substratos de vidro comum (lâminas para microscopia) e em vidro condutor (lâminas de vidro recobertas por uma fina camada de ITO - óxido de índio e estanho).

2.2 - Experimental

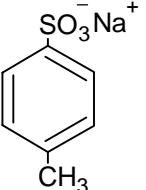
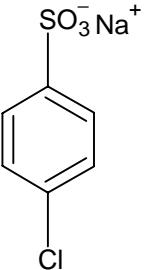
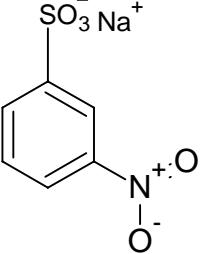
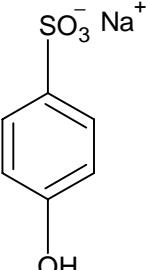
2.2.1 - Materiais e Métodos

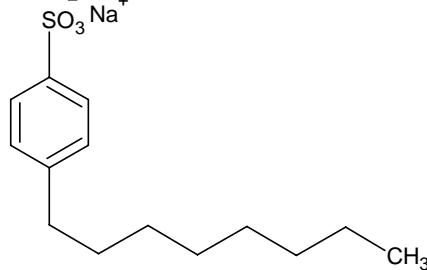
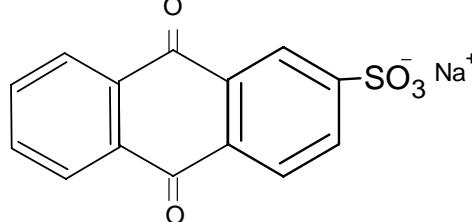
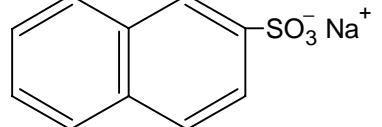
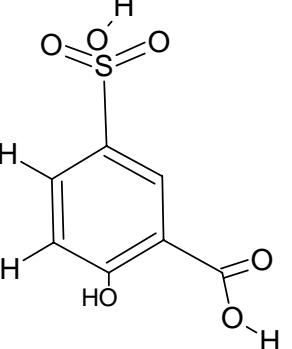
Para a preparação dos filmes foi usado como monômero o pirrol recém-destilado, que antes da utilização foi armazenado em ambiente escuro e sob refrigeração. Como oxidante, usamos o cloreto férrico anidro e como dopantes foram utilizados os reagentes mostrados nas Tabelas 1 e 2. Todos os reagentes empregados foram de grau analítico, utilizados como recebidos, e, com exceção do ácido p-toluenossulfônico (Merck, Alemanha), foram fabricados pela Aldrich (EUA). As soluções utilizadas foram preparadas com o uso de água desionizada (Nanopure, EUA).

Tabela 1: Dopantes alquilsulfônicos utilizados

	Contra-íon (Dopante)	Sigla	Estrutura
01	Metanossulfonato de sódio	MEAS	$\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
02	Etanossulfonato de sódio	ETAS	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
03	1-Propanossulfonato de sódio	PROPAS	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
04	1-Pantanossulfonato de sódio	PEAS	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
05	1-Hexanossulfonato de sódio	HEXAS	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
06	1-Heptanossulfonato de sódio	HEPTAS	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
07	1-Octanossulfonato de sódio	OSA	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
08	Ácido Canforsulfônico	CAS	

Tabela 2: Dopantes com cadeia aromática

	Contra-íon (Dopante)	Sigla	Estrutura
09	p-Toluenossulfonato de sódio	PTSA	
10	4-Cloro-benzenossulfonato de sódio	CBS	
11	3- Nitrobenzenossulfonato de sódio	NBS	
12	4-Hidroxibenzenossulfonato de sódio, dihidratado	HBS	

	Contra-íon (Dopante)	Sigla	Estrutura
13	4-Octilbenzenossulfonato de sódio	OBS	
14	Antraquinona Sulfonato de sódio	ASA	
15	1-Naftalenossulfonato de sódio	NAFTAS	
16	Ácido Sulfossilicílico	SULFO	

* Utilizamos como contra-íon inorgânico o perclorato de lítio.

2.2.2 - Preparação do Substrato

Quando substratos de vidro comum (por exemplo, lâminas para microscopia) são usados para a deposição de filmes não se faz necessário nenhum tratamento especial além de um cuidadoso procedimento de limpeza. No entanto, para que possam vir a ser utilizados como sensores, os filmes devem ser depositados sobre um substrato (ITO) que permita a monitoração de sua condutividade durante a exposição aos voláteis. Para isso, os substratos de ITO foram inicialmente recobertos com dois pedaços de fita adesiva lateralmente separados por uma distância de 1 mm, de modo a deixar exposta uma pequena faixa do óxido metálico (Fig. 4). (As dimensões do substrato foram da ordem de 2 cm x 1 cm para o ITO e de 2 cm x 2,5 cm para o vidro comum). Com o objetivo de corroer a camada de ITO exposta, mergulhamos então o substrato em uma solução de HCl (conc.) por 2 minutos, após o que ele foi lavado com bastante água desionizada para retirar o excesso de ácido.

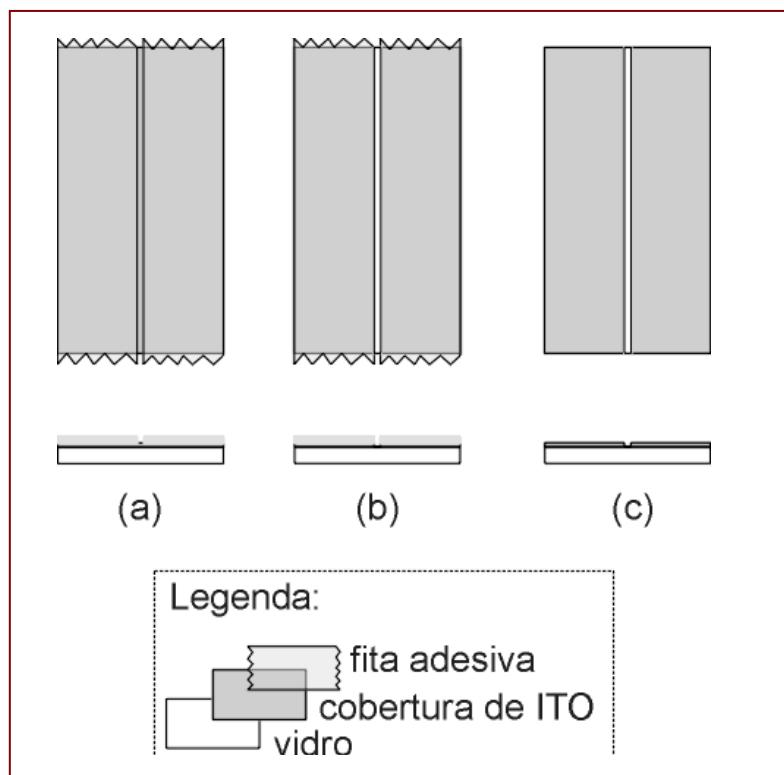


Figura 4 - Preparação do substrato de ITO para funcionar como sensor: a) proteção de áreas condutoras com fita adesiva; b) corrosão da camada de ITO na faixa desprotegida; c) substrato pronto para uso, após a retirada das fitas adesivas.

2.2.3 - Limpeza do Substrato

Para obter uma boa adsorção dos filmes sobre substrato é necessário que este seja inicialmente limpo, e tenha sua superfície tratada de modo a apresentar caráter hidrofóbico ou hidrofílico. De uma maneira geral, um tratamento hidrofóbico dá origem a filmes mais condutores, enquanto um tratamento hidrofílico produz filmes com uma maior adesão ao substrato (Avlyanov et al., 1997, Huang et al., 1997, Wang et al., 1998.). Para a limpeza da superfície do substrato foi utilizado o seguinte tratamento: o substrato (lâmina de ITO ou de vidro) foi sucessivamente mergulhado por cinco minutos em diferentes bêqueres, cada um contendo solventes distintos (clorofórmio, acetona e metanol). Durante todo o procedimento de limpeza os bêqueres foram mantidos em um banho ultra-sônico. Entre um banho de solvente e outro, a lâmina era colocada em água desionizada, o que deixava sua superfície hidrofílica (Fig. 5). A lâmina assim tratada foi colocada para secar em estufa a 110 °C por uma hora.

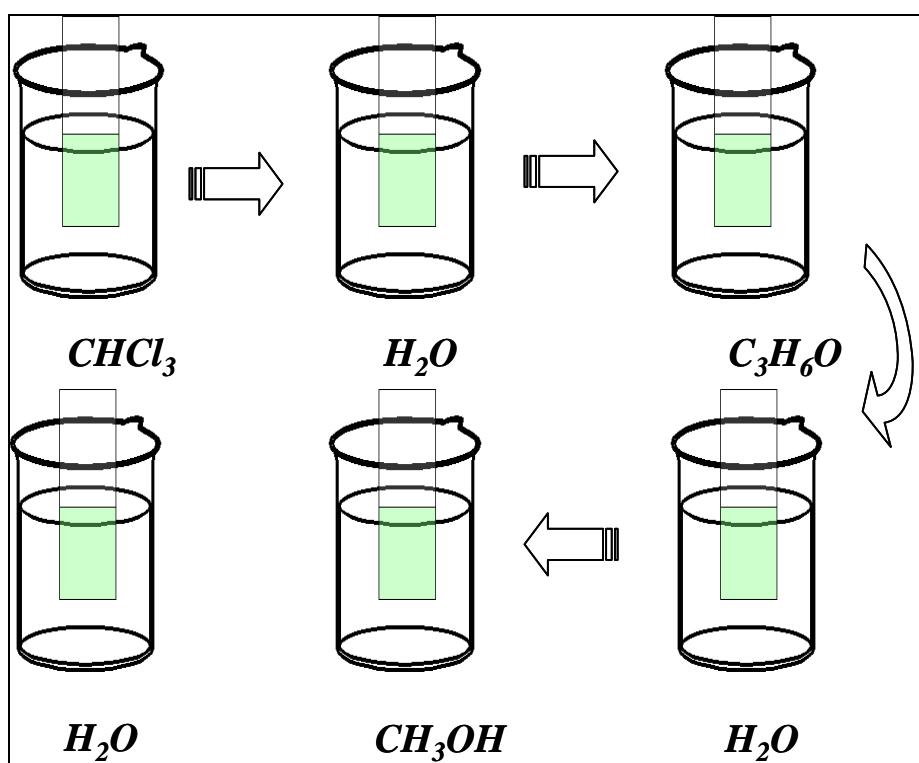


Figura 5 – Seqüência de banhos utilizada para a limpeza dos substratos.

2.2.4 - Polimerização

Para cada um dos filmes sintetizados (ver Tabelas 1 e 2) utilizamos 30 mL de uma mistura com a seguinte composição: pirrol ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$), oxidante (FeCl_3 , $0,006\text{mol.L}^{-1}$, com o pH da solução ajustado para 1,0) e dopante ($0,005 \text{ mol.L}^{-1}$). Essa mistura reacional foi preparada da seguinte forma: inicialmente dissolvemos o dopante na solução de cloreto férrico, em seguida adicionamos o pirrol e agitamos até a sua dissolução e, finalmente, mergulhamos verticalmente o substrato na solução reagente. Todos os filmes foram sintetizados durante 60 minutos. Após a polimerização, o substrato foi retirado da solução reagente e lavado abundantemente com jatos de água desionizada por 3 minutos, sendo finalmente seco com um fluxo de nitrogênio, para retirar qualquer material não adsorvido. Na Fig. 6 é mostrada uma foto da montagem experimental usada para a realização da polimerização *in situ*.

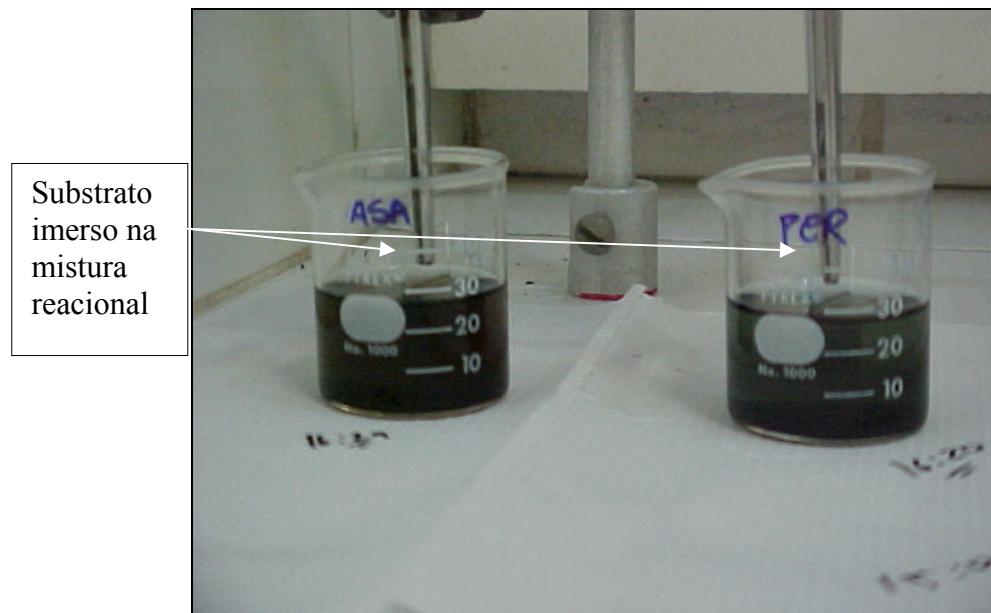


Figura 6 – Montagem experimental da polimerização *in situ*.

Após a realização dessa primeira rodada exploratória de preparação dos filmes, analisamos visualmente a qualidade da deposição obtida, em termos de homogeneidade e do grau de adesão do filme ao substrato. Pudemos então constatar que só para alguns sistemas houve

uma deposição homogênea e com uma boa adesão (isto é, não havia perda aparente de material após o processo de lavagem no final da polimerização). Para outros não houve uniformidade na forma do filme e, finalmente, para alguns não chegou a ocorrer deposição alguma do material polimérico ou, se houve, foi com baixa adesão do material, que se destacou do substrato após o processo de lavagem. Assim, embora todos os filmes tenham sido sintetizados nas mesmas condições, a observação direta da quantidade de material adsorvido nas lâminas após um certo tempo fixo de polimerização permite concluir que o crescimento dos filmes segue cinéticas distintas de adsorção para os diferentes sistemas. Embora o procedimento de limpeza do substrato desempenhe um papel fundamental, deve-se esperar que a cinética de formação de cada filme dependa fortemente da natureza do contra-íon empregado. Após essa etapa inicial de exploração para cada sistema PPI/dopante (ver Tabelas 1-2), passamos a examinar mais detalhadamente a maneira como o crescimento do filme dependia da concentração do dopante e do tempo de polimerização; com isso pretendíamos determinar as melhores condições para uma deposição homogênea e com boa adesão ao substrato. Nas Figs. 7 e 8 mostramos fotos do processo de otimização de alguns sistemas PPI/dopante.

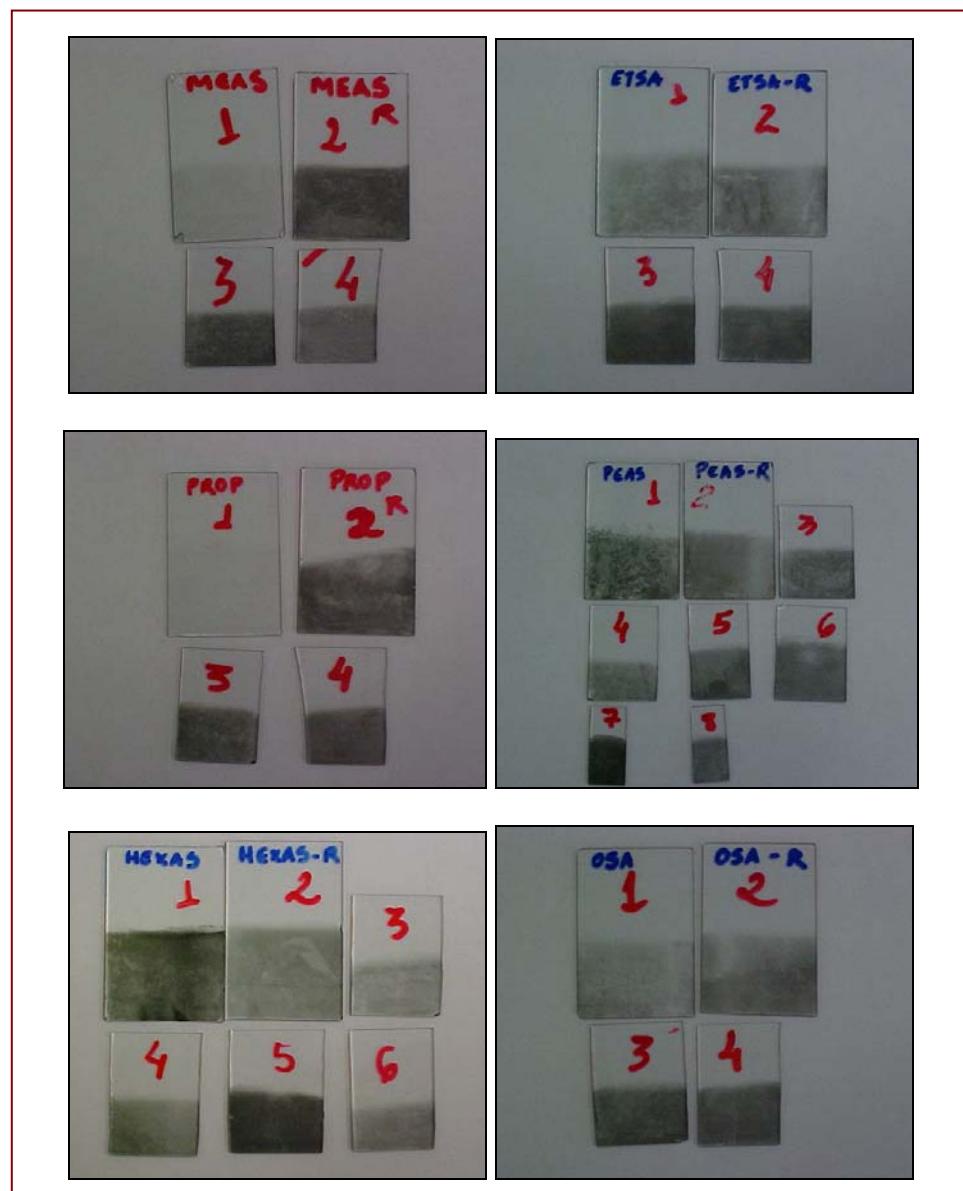


Figura 7 – Fotos de diferentes filmes com dopantes alquilssulfonicos preparados durante o estudo da otimização das condições de síntese.

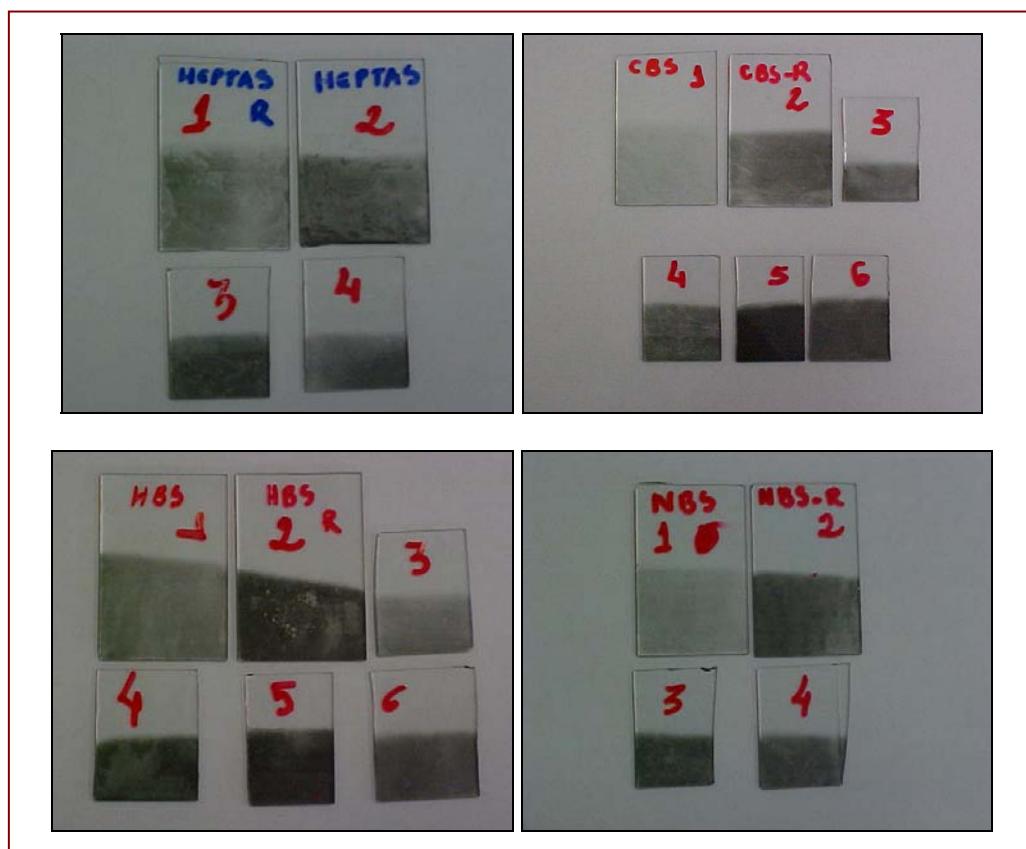


Figura 8 – Fotos de diferentes filmes com dopantes aromáticos preparados durante o estudo da otimização das condições de síntese.

Concluído o ajuste das condições de síntese, realizamos então uma análise da morfologia dos filmes depositados nos substratos, através de microscopia eletrônica de varredura. Na Fig. 9 são apresentadas as micrografias de dois dos sistemas examinados.

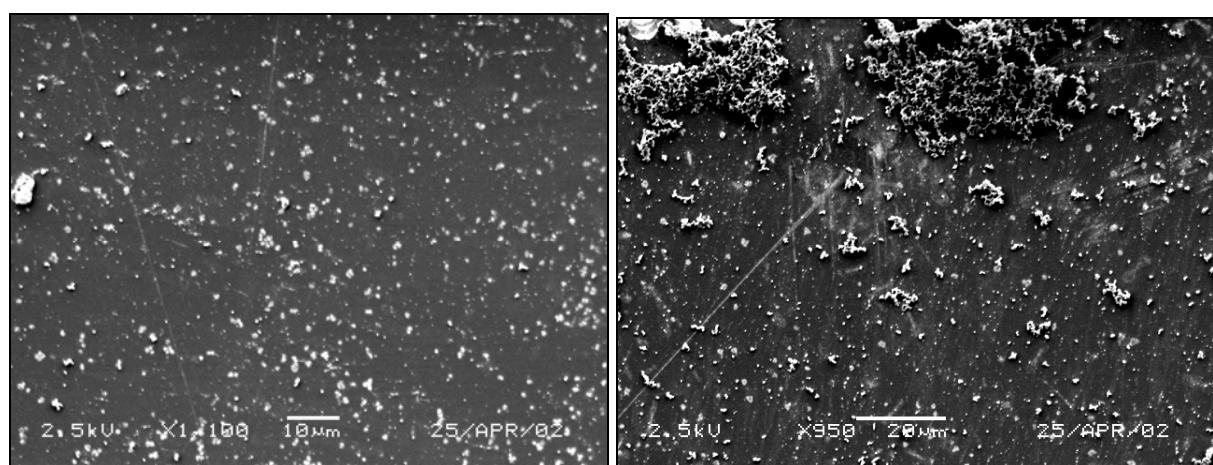


Figura 9 – Micrografias dos sistemas PPI/MEAS (a) e PPI/ASA (b) em substrato de vidro.

A análise das micrografias revelou problemas que não tínhamos percebido a olho nu, como a presença de material agregado ao substrato, principalmente nas bordas. Resolvemos então alterar o procedimento experimental de duas formas. Primeiramente, após ter se passado o tempo de indução de cada sistema (intervalo durante o qual não ocorre adsorção do polímero ao substrato)(de Souza et al, 2003; Fou e Rubner, 1995 , Shen e Wan, 1998), efetuamos uma filtração da solução antes da imersão da lâmina, eliminando assim o excesso de material em suspensão (ver Fig. 10), o que leva a uma deposição mais homogênea. Uma segunda alteração foi implementada ao término do processo de polimerização, quando a lâmina passou a ser retirada da mistura reagente e então imersa num bêquer com água desionizada durante 10-15 min, após o que era lavada vigorosamente com jatos de água provenientes de uma pisseta e, em seguida, seca com fluxo de nitrogênio.

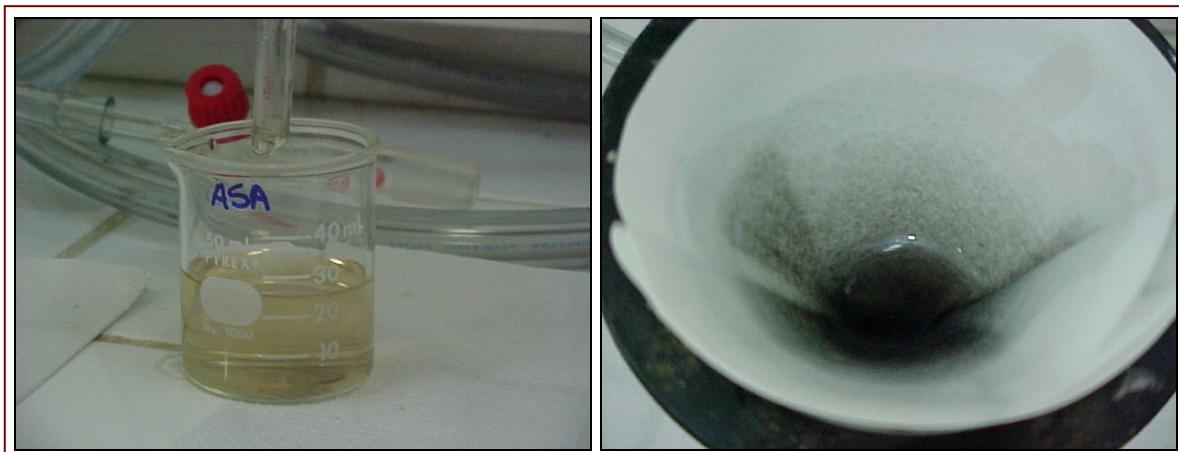


Figura 10 – Esquema de filtração para eliminação do excesso de material em suspensão.

Depois de estudarmos os sistemas relacionados nas Tabelas 1 e 2, conseguimos ajustar suas condições de síntese com relação à concentração e ao tempo de polimerização (ver Tabela 3). Como resultado dessa análise inicial, podemos afirmar que a limpeza do substrato desempenha um papel crucial na etapa de crescimento dos filmes, e que tanto a natureza quanto a estrutura espacial dos íons dopantes exercem influência sobre a morfologia e a cinética de adsorção do polímero ao substrato.

Tabela 3 : Condições de síntese otimizadas para cada um dos sistemas analisados.

Ordem	Dopantes	Concentração (mol/L)	Tempo de indução (min)	Tempo de exposição (min)
01	ASA	$5,0 \times 10^{-3}$	5	60
02	CAS	$2,6 \times 10^{-2}$	5	60
03	HBS	$2,6 \times 10^{-2}$	5	60
04	PEAS	$2,6 \times 10^{-2}$	5	60
05	OBS	$2,5 \times 10^{-3}$	10	60
06	PER	$2,6 \times 10^{-2}$	10	60
07	PTSA	$2,6 \times 10^{-2}$	10	60
08	CBS	$2,6 \times 10^{-2}$	5	90
09	HEXAS	$2,6 \times 10^{-2}$	5	90
10	SULFO	$2,5 \times 10^{-3}$	5	90
11	ETAS	$5,0 \times 10^{-3}$	10	90
12	HEPTAS	$5,0 \times 10^{-3}$	10	90
13	MEAS	$5,0 \times 10^{-3}$	10	90
14	NAFTAS	$2,5 \times 10^{-3}$	10	90
15	NBS	$5,0 \times 10^{-3}$	10	90
16	OSA	$5,0 \times 10^{-3}$	10	90
17	PROP	$5,0 \times 10^{-3}$	10	90

Para validação dos resultados obtidos na Tabela 3, realizamos um estudo da cinética de adsorção dos filmes de polipirrol em substratos de vidro, através da análise do espectro UV-VIS-NIR. Este estudo, descrito a seguir, permitiu inferir de forma mais quantitativa qual o melhor tempo de polimerização para os sistemas em estudo.

2.3 - Otimização da cinética de adsorção de filmes através da análise do espectro UV-VIS-NIR.

2.3.1 Introdução

A estrutura das bandas de energia de semicondutores orgânicos eletroativos, como o polipirrol, já foi objeto de diversos estudos espectroeletróquímicos (Genies et al., 1983, Zotti e Schiavon, 1989). Devido à natureza dos portadores de carga nesses compostos (que são do tipo pôlaron e/ou bipôlaron), surgem níveis de energia no meio do “gap”, com mudanças na densidade de elétrons em cada banda, o que se reflete na variação das intensidades relativas de

absorção associada às transições eletrônicas (Yakushi et al., 1983, Brédas et al., 1984). O espectro UV-VIS do polipirrol depende do nível de dopagem do polímero e exibe duas bandas largas de absorção, A e B (Fig. 11), atribuídas respectivamente a transições entre as bandas de valência e condução, ou seja, com energia maior que as do “gap”, e a transições envolvendo estados localizados no meio do “gap”.

A banda **A** comprehende a região com comprimento de onda maior que 600 nm, representando transições no meio do “gap” e deve corresponder à transição do pólaron ligante para o anti-ligante. Esta banda pode estender-se além de 1000 nm, compreendendo assim a transição da banda de valência para o nível bipólaron ligante, sendo associada à presença de portadores livres numa banda bipolarônica que se estende até a região do infravermelho próximo.

A banda **B** pode ser considerada um envelope que inclui transições da banda de valência para o estado pólaron anti-ligante e através do "band-gap". Estudos espectroelectroquímicos (Genies et al., 1983, Zotti e Schiavon, 1989) mostram que a razão entre os valores máximos de absorvância das bandas **A** e **B** diminui quando o polímero está em seu estado mais reduzido (isto é, são aplicados ao filme potenciais mais negativos) ou sofre uma superoxidação, ou seja, há uma degradação do filme, com conseqüente diminuição da condutividade (para a aplicação de potenciais acima de 1,0 V). Portanto, a razão entre os máximos de absorvância das bandas A e B reflete o nível de dopagem do polímero, o qual é dependente do grau de oxidação e está associado ao comprimento da conjugação da cadeia polimérica (Yakushi et al., 1983, Brédas et al., 1984, Hernandez et al., 1998).

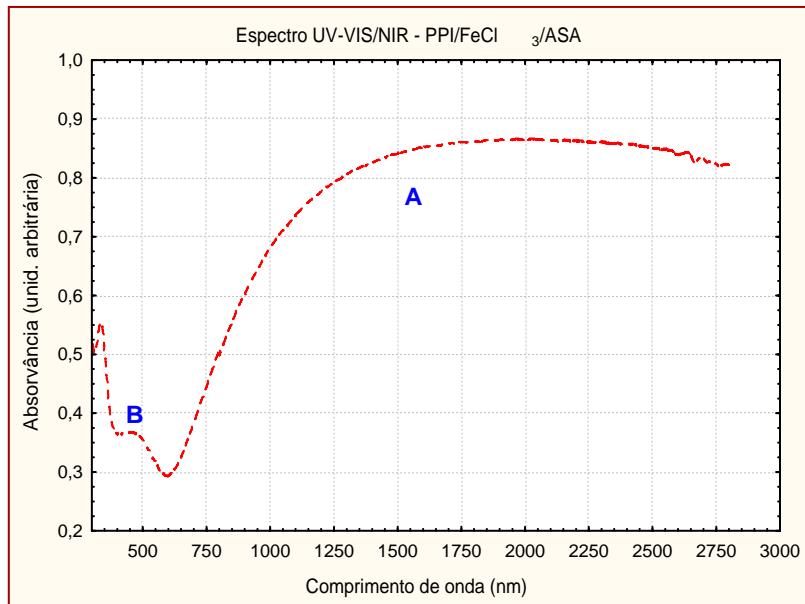


Figura 11 - Bandas de absorção na região UV-VIS/NIR para filme de PPI preparado por polimerização in situ.

A depender da estrutura do contra-íon, diferentes conformações das cadeias do polipirrol podem ser induzidas, afetando a condutividade e o espectro de absorção dos filmes depositados (Hernandez et al., 1998, Kassim et al., 1994). Assim, um íon dopante mais planar pode dar origem a filmes de polipirrol mais condutores, para os quais a conformação de menor energia da cadeia de polipirrol seria um arranjo no qual os anéis de pirrol na cadeia fossem coplanares (Avlyanov et al., 1997). Por sua vez, o conceito de dopante secundário é usado para justificar a mudança da condutividade e do espectro eletrônico induzido por certos grupos dopantes (MacDiarmid e Epstein, 1994).

2.3.2 – Influência do dopante sobre o espectro de filmes finos de polipirrol

Nesta seção discutiremos a influência do contra-íon no espectro de absorção (UV-VIS-NIR) de filmes de finos de polipirrol obtidos por polimerização *in situ*. Inicialmente verificamos se há alguma influência do tipo de substrato usado (ITO ou vidro) sobre as propriedades dos filmes depositados. Na Fig. 12 temos o espectro do sistema PPI/FeCl₃/ASA,

crescido sobre cada um dos substratos. A presença das bandas características do polipirrol em ambos indica não haver nenhuma interferência significativa do substrato sobre a condutividade dos filmes obtidos. A partir desta informação, passamos a realizar todos os estudos espectroscópicos subseqüentes apenas nas lâminas de vidro.

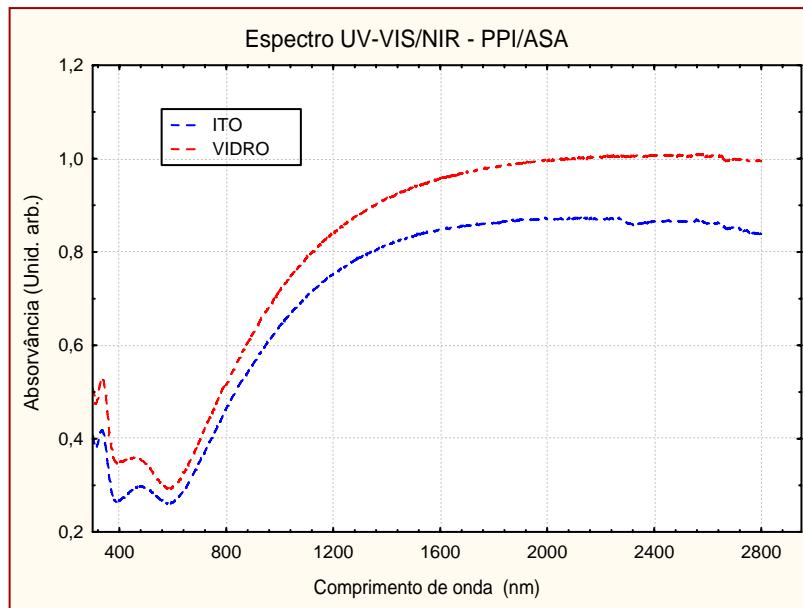


Figura 12 - Espectros de absorção UV-VIS/NIR de filmes de PPI/FeCl₃/ASA depositados sobre lâminas de ITO e de vidro.

Ainda para investigar a influência do contra-íon, realizamos a síntese dos filmes PPI/ASA, PPI/FeCl₃ e PPI/FeCl₃/ASA. Para o sistema PPI/ASA (ou seja, para um filme depositado na ausência de FeCl₃) não observamos nenhuma banda característica do polipirrol, o que indica que o dopante ASA sozinho não oxida o pirrol e portanto não leva à polimerização do material.

Por outro lado, os resultados mostrados na Fig. 13 nos permitem observar que a razão entre os máximos de absorção entre as bandas A e B é maior para o filme com ASA/FeCl₃ do que quando utilizamos apenas o FeCl₃ como oxidante, em uma indicação de que o filme PPI/FeCl₃/ASA encontra-se mais dopado.

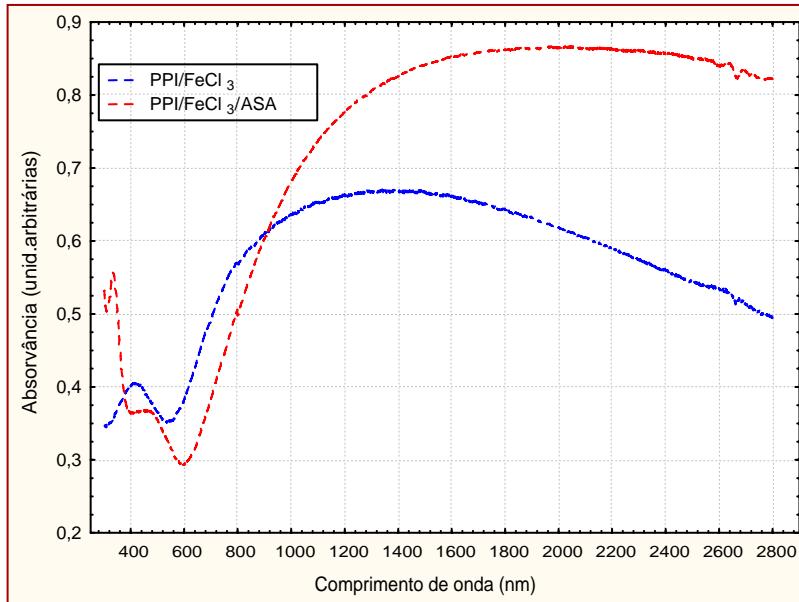


Figura 13 – Efeito da presença do dopante sobre o nível de dopagem dos filmes de polipirrol.

Nos espectros apresentados nas Figs. 14-17 podemos observar a influência da estrutura do contra-íon sobre a relação entre as alturas das bandas dos filmes obtidos.

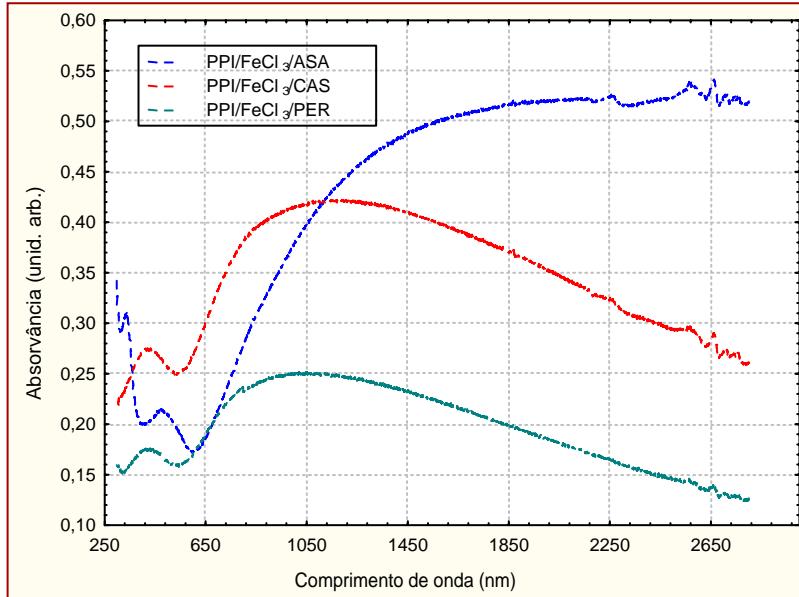


Figura 14 – Efeito da estrutura do dopante no nível de dopagem dos filmes de polipirrol.

Na Fig. 14 podemos ainda observar que a utilização de um dopante com estrutura planar (ASA) (ver Tabelas 1-2, da secção 2.2.1) produz um filme com um maior nível de

dopagem, o que pode ser inferido tanto pela extensão da cauda na região do infravermelho próximo, quanto pela maior razão entre as alturas das bandas **A** e **B** (ver Fig.11). Além disto, avaliando a absorvância e a área sob o espectro dos sistemas estudados, podemos dizer que, qualitativamente, a cinética de adsorção ao substrato dos filmes PPI/ASA e PPI/CAS é mais rápida que a do sistema PPI/PER.

Na Fig. 15, onde comparamos os espectros de sistemas aromáticos (ver Tabelas 1-2, na secção 2.2.1), podemos verificar que o aumento do número de anéis aromáticos na estrutura dopante aumenta o nível de dopagem e a cinética de adsorção dos filmes formados.

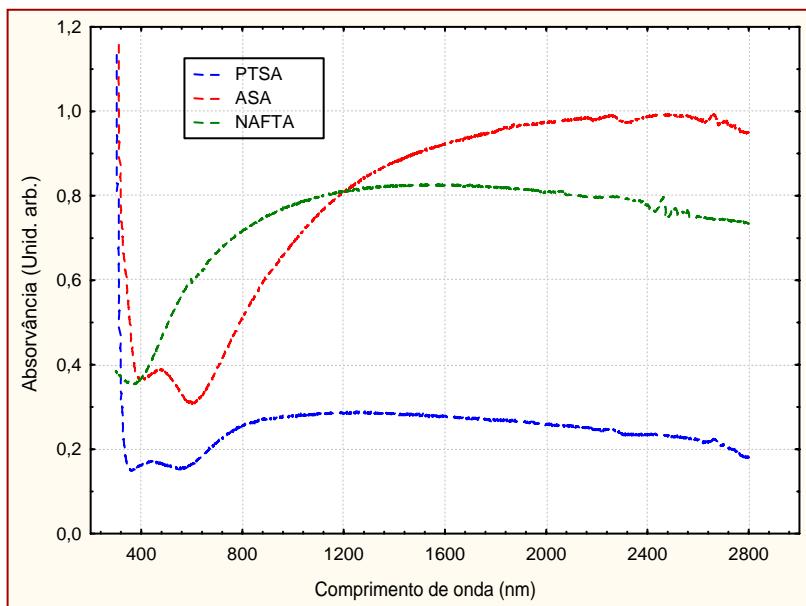


Figura 15 - Espectros de absorção UV-VIS/NIR de filmes de PPI/FeCl₃/X dopados com diferentes íons X de estrutura planar.

Na Fig. 16 são apresentados os resultados correspondentes para dopantes aromáticos (todos contendo o núcleo benzenossulfônico), com grupos ligantes diferentes (ver Tabelas 1-2, na secção 2.2.1). A diferença nos espectros reflete assim a variação no comportamento químico desses grupos (doador ou recebedor de elétrons).

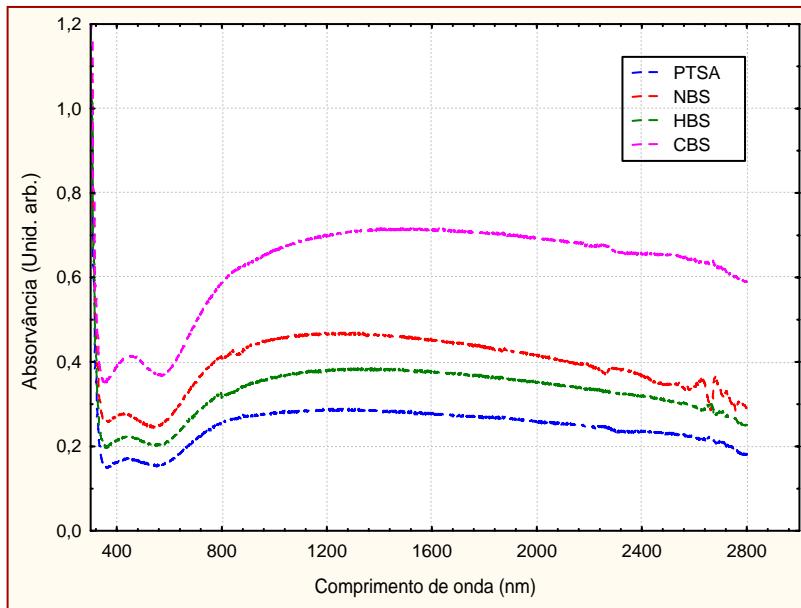


Figura 16 - Espectros de absorção UV-VIS/NIR de filmes de PPI/FeCl₃/X dopados com diferentes compostos benzenossulfônicos.

Na Fig. 17, podemos observar o comportamento de uma série homóloga de dopantes (alquil benzenossulfonatos) que exibem um comportamento químico bem próximo; mesmo assim, a variação do número de carbonos na cadeia do dopante induz o aparecimento de diferenças perceptíveis entre os espectros correspondentes.

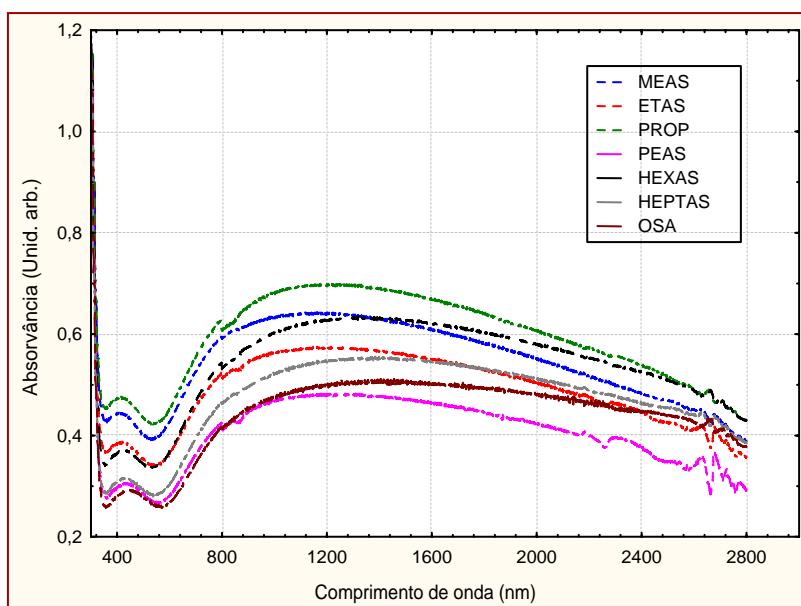


Figura 17 - Espectros de absorção de filmes de PPI/FeCl₃/X dopados com uma série homóloga de alquil benzenossulfonatos de sódio,(X).

2.3.3 - Investigação da cinética de adsorção de filmes finos de polipirrol

Na Seção 2.2.4 discutimos a maneira como foi feita a otimização das condições de preparação dos diferentes sistemas estudados (ver Tabelas 1-2, da Seção 2.2.1) em função da concentração do dopante e do tempo de polimerização. A seguir, descreveremos o estudo realizado com dez sistemas (ASA, NBS, CBS, PTS, NAFTA, MEAS, HBS, OSA, PER e CAS), onde, através da análise dos espectros de absorção para cada caso, inferirmos qual o melhor tempo de polimerização e as características da cinética de adsorção do filme ao substrato. O objetivo final desse estudo será o de permitir a obtenção de filmes uniformes e com uma boa adesão ao substrato.

Todos os sistemas foram preparados de acordo com as técnicas descritas na Seção 2.2.4 e, seguindo as condições de síntese da Tabela 3, tendo sido o tempo de polimerização a única variável alterada. Para cada sistema foram preparados seis filmes com tempos de polimerização respectivos de 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Depois de lavado e seco, cada filme teve o seu espectro no UV-VIS-NIR coletado.

Nas Figs. 18- 20 são mostrados os resultados correspondentes para cada sistema com os diversos filmes obtidos segundo diferentes tempos de polimerização.

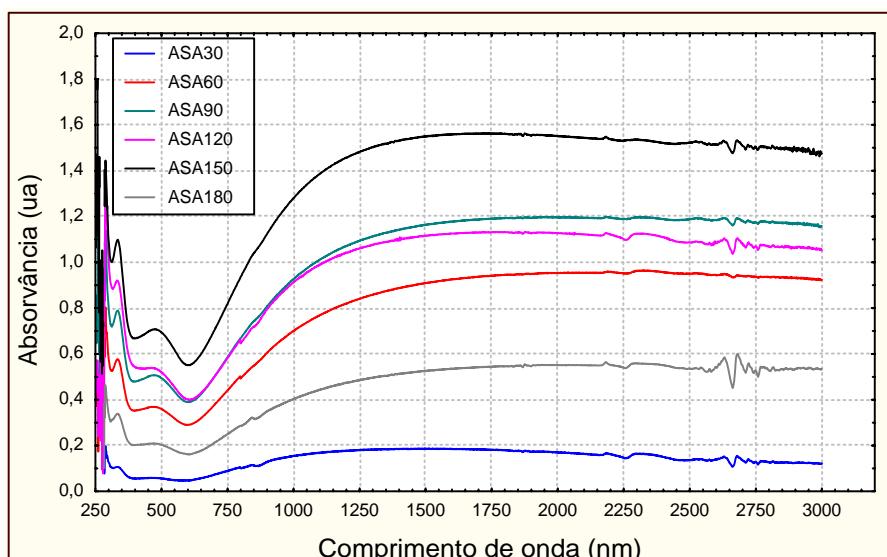


Figura 18 - Espectros de absorção de filmes de PPI/FeCl₃/ASA em função do tempo de polimerização.

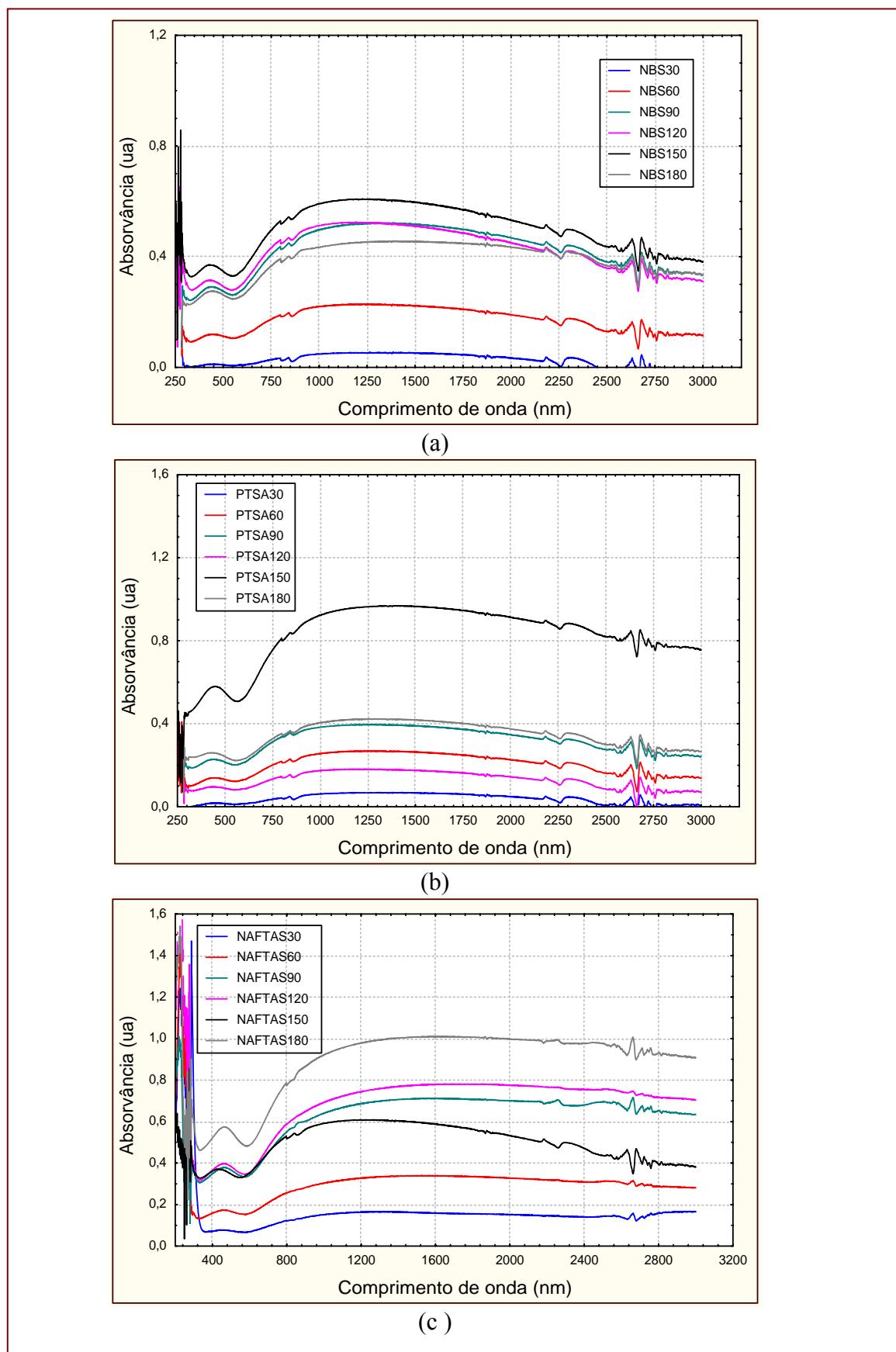


Figura 19 - Espectros de absorção de filmes de PPI/FeCl₃/X_n: (a) X₁ = NBS, b) X₂ = PTSA e c) X₃ = NAFTAS.

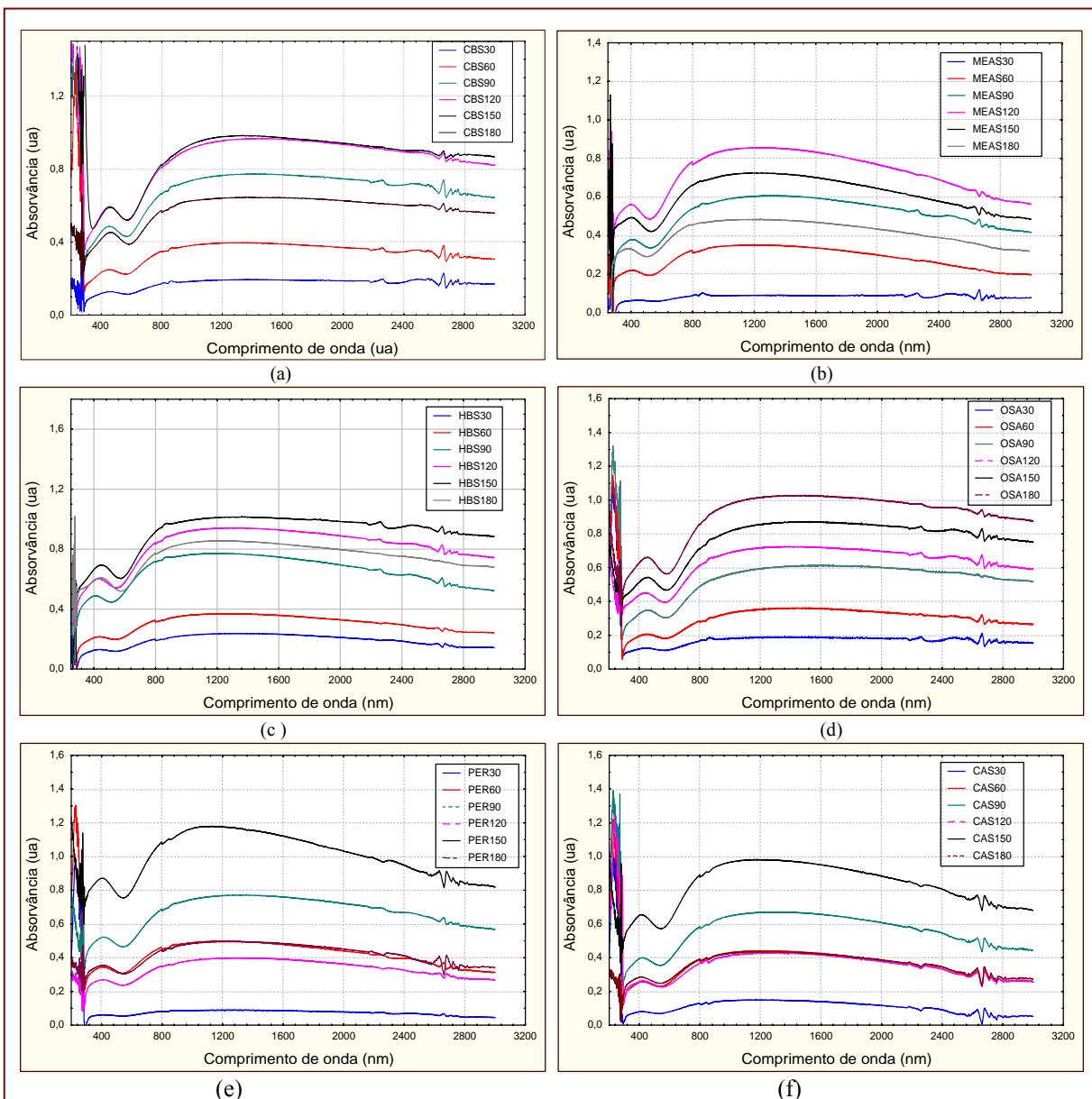


Figura 20 - Espectros de absorção de filmes de PPI/FeCl₃/Xn: a) X₁ = CBS, b) X₂ = MEAS, c) X₃ = HBS, d) X₄ = OSA, e) X₅ = PER e f) X₆ = CAS.

Na Tabela 4 e na Fig. 21 são mostrados os dados relativos à relação entre os máximos de absorção das bandas A e B para cada filme, destacando-se o tempo onde essa relação é maior, ou seja, leva a um maior nível de dopagem para cada sistema. A maioria dos sistemas apresenta um tempo ótimo de polimerização entre 30 e 90 minutos. É importante salientar que deve ser ainda considerada a possibilidade de existência de um tempo ótimo para a adesão do filme ao substrato, o qual poderá coincidir ou não com o tempo de polimerização identificado como o de maior nível de dopagem.

Tabela 4: Relação entre os valores máximos de absorções das bandas “A” e “B”, ou seja, nível de dopagem, para os diferentes sistemas.

Tempo (min)	ASA	NBS	PTSA	CBS	NAFTAS	MEAS	HBS	OSA	PER	CAS
30	3,18	4,70	3,83	1,51	2,10	1,38	1,82	1,52	1,46	1,52
60	2,57	1,92	1,92	1,59	1,95	1,59	1,71	1,74	1,45	1,76
90	2,37	1,79	1,73	1,59	1,87	1,60	1,58	1,76	1,48	1,68
120	2,13	1,67	1,88	1,63	1,97	1,52	1,56	1,61	1,48	1,64
150	2,20	1,64	1,67	1,67	1,85	1,47	1,46	1,61	1,35	1,50
180	2,64	1,66	1,63	1,42	1,76	1,45	1,40	1,56	1,40	1,53

* Em vermelho se acha destacado o tempo que apresenta maior valor para relação A/B da intensidade de cada banda.

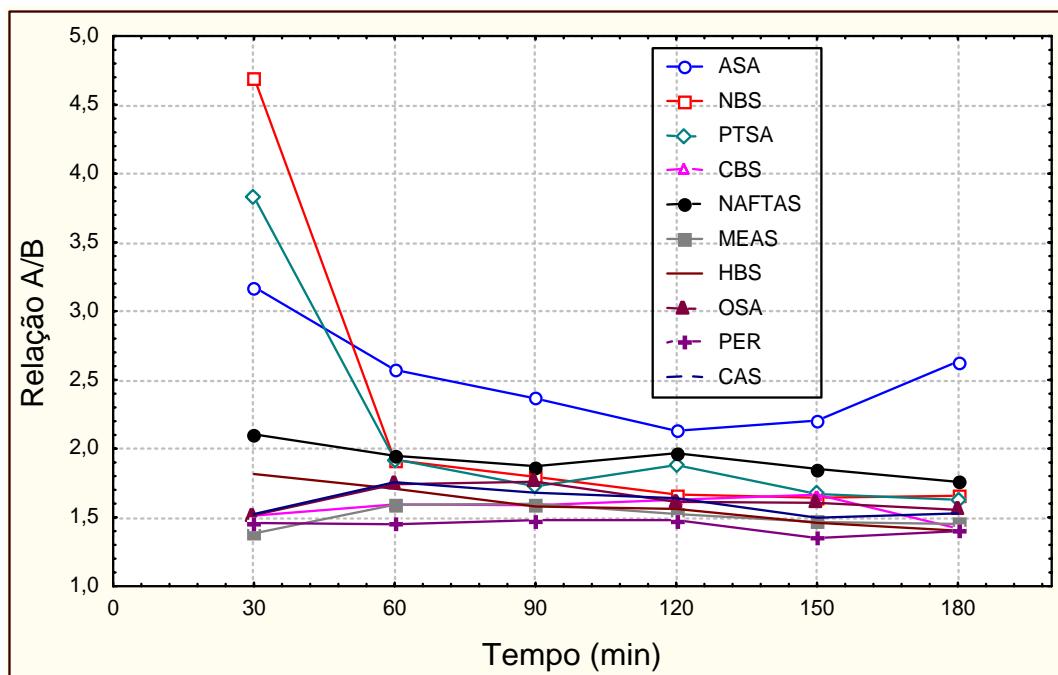


Figura 21 – Relação entre os máximos de absorção entre as bandas A e B nos espectros de diferentes filmes PPI/FeCl₃/X.

Podemos ter uma primeira avaliação, mesmo que qualitativa, da cinética do processo de adsorção do polímero ao substrato para todos os sistemas investigados através da integração da curva que representa cada um dos diferentes espectros (uma vez que, quanto maior a área sob a curva, maior deve ter sido a absorção correspondente). Assim, podemos estimar como a velocidade de adsorção varia em função do tempo de polimerização e verificar qual o tempo ótimo para uma boa deposição de cada um dos sistemas investigados.

Na Fig. 22 e na Tabela 5 é mostrada a variação da área em função do tempo de polimerização para todos os sistemas investigados. Verificamos que há um aumento da área em função do tempo de polimerização; entretanto, a partir de 150 minutos há em geral uma diminuição da taxa de adsorção, provavelmente tanto pela exaustão da solução quanto pela possível diminuição do grau de adesão do material ao substrato (o que leva a uma posterior perda durante o processo de lavagem do filme).

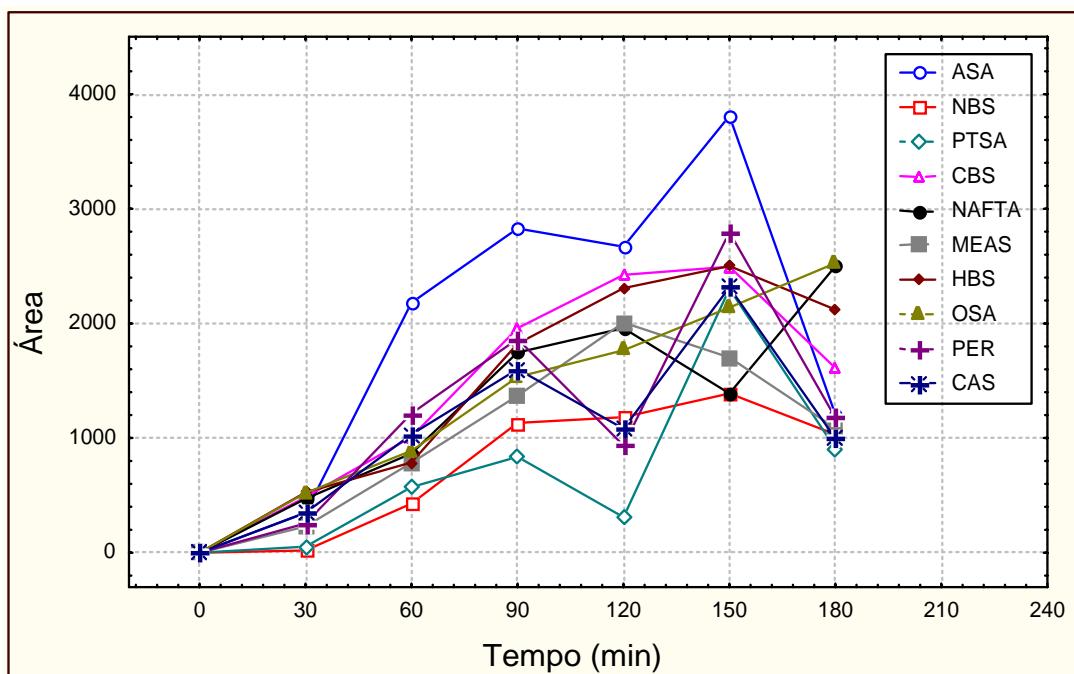


Figura 22 – Área sob os espectros UV-VIS para diferentes filmes PPI/FeCl₃/X, em função do tempo de polimerização

Pela avaliação da quantidade de material depositado nos trinta minutos iniciais de polimerização é possível perceber que os sistemas ASA, CBS, NAFTAS, HBS e OSA são

aqueles que possuem uma cinética de adsorção mais rápida, enquanto os filmes de NBS e PTSA apresentam uma lenta cinética de adsorção, com pouca adsorção de material ao substrato. Os tempos de polimerização mais satisfatórios estão compreendidos entre 60 e 90 minutos.

Para avaliar a influência do contra-íon na cinética de adsorção, calculamos a “velocidade” de adsorção, ao dividir o acréscimo de área a cada de 30 minutos de polimerização. Os resultados correspondentes se encontram na Fig. 23 e na Tabela 6, onde pode ser visto que os sistemas alcançam uma maior velocidade de adsorção (destacada na Tabela 7) para um determinado tempo de polimerização. Após esse máximo, provavelmente poderá começar a ocorrer um dos seguintes processos (ou uma combinação entre eles): exaustão da mistura reagente, superoxidação do polímero, ou ainda diminuição da adesão de novas camadas de material no substrato, com subsequente perda de material.

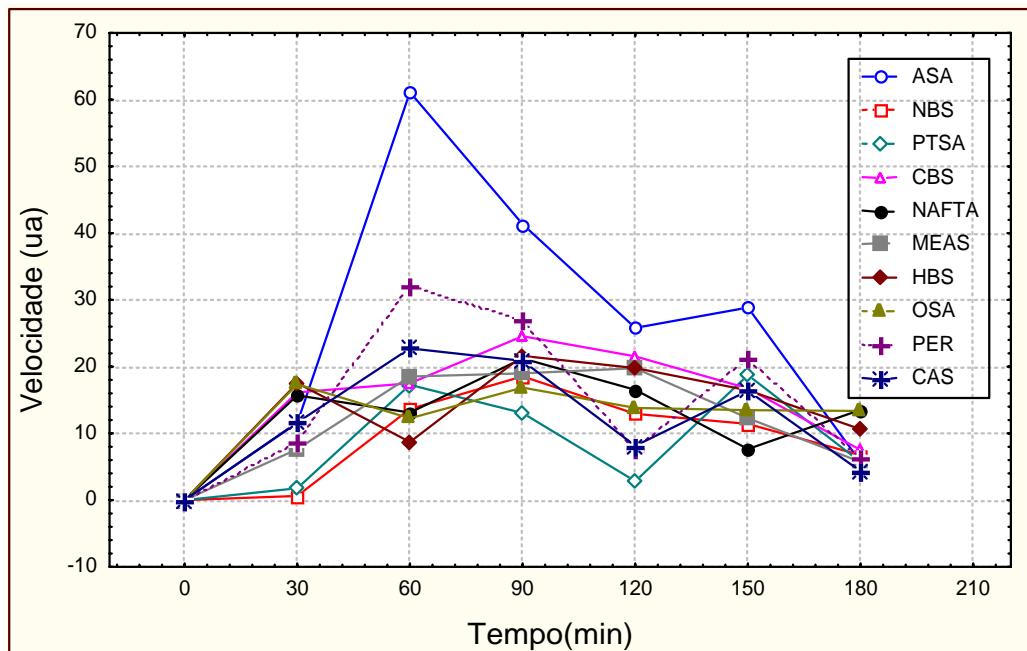


Figura 23 – Velocidade de adsorção de diferentes filmes de PPI/FeCl₃/X, sobre um substrato de vidro.

Como pode ser observado, os sistemas ASA, PTSA, PER e CAS apresentam um máximo na cinética de adsorção em 60 minutos de polimerização, enquanto que para os demais sistemas o máximo ocorre para 90 minutos. Constatamos que o tempo encontrado para cada sistema coincide com o tempo de otimização encontrada na Tabela 3 da Secção 2.2.4. .

Tabela 5: Área sob o espectro UV-VIS em função do tempo de polimerização para todos os sistemas PPI/FeCl₃/X investigados.

Tempo (min)	ASA	NBS	PTSA	CBS	NAFTAS	MEAS	HBS	OSA	PER	CAS
30	346,9	18,8	53,5	484,5	470,9	229,0	526,1	521,1	256,1	349,1
60	2180,7	428,4	571,9	1009,6	864,8	784,7	787,6	889,0	1214,9	1031,5
90	2827,6	1131,6	836,6	1957,9	1745,5	1369,4	1823,4	1532,4	1865,7	1600,7
120	2670,17	1182,1	309,4	2423,3	1958,5	2007,2	2307,9	1766,2	935,3	1081,6
150	3810,3	1389,8	2302,1	2494,9	1389,8	1703,3	2500,5	2139,1	2796,0	2314,5
180	1204,0	1031,9	908,8	1611,2	2498,5	1086,4	2121,1	2525,3	1176,3	997,4

Tabela 6: Velocidade de adsorção para todos os sistemas PPI/FeCl₃/X investigados

Tempo (min)	ASA	NBS	PTSA	CBS	NAFTA	MEAS	HBS	OSA	PER	CAS
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	11,6	0,6	1,8	16,2	15,7	7,6	17,5	17,4	8,5	11,6
60	61,1	13,6	17,3	17,5	13,1	18,5	8,7	12,3	31,9	22,7
90	41,3	18,5	13,1	24,6	21,2	19,0	21,6	16,9	26,8	20,9
120	25,8	12,9	2,8	21,5	16,5	19,8	19,8	13,8	7,5	8,1
150	28,9	11,4	18,7	16,7	7,7	12,3	16,4	13,6	21,2	16,4
180	5,7	6,7	5,7	7,5	13,5	5,7	10,6	13,4	6,1	4,3

2.3.4 - Influência do dopante na determinação da constante de tempo da cinética de adsorção de filmes finos de polipirrol

Com o objetivo de investigar com mais detalhes o comportamento inicial da cinética de adsorção de filmes de PPI/FeCl₃/X sobre substratos de vidro, realizamos o monitoramento do espectro UV-VIS/NIR de cinco sistemas X (MEAS, OSA, PER, PTSA e ASA), que foram escolhidos com base no fato de serem exemplos representativos de estruturas diferentes (ou seja, sistemas aromáticos, de cadeia aberta, sistemas planares e não planares). Para cada um dos sistemas estudados, o filme em crescimento foi depositado a intervalos de 10 minutos: após cada lâmina ser mergulhada na mistura reacional por 10 minutos, ela foi retirada, lavada e seca, e teve seu espectro adquirido; após o que, a lâmina foi colocada de volta na mesma mistura reacional. Em seguida, esse ciclo é repetido até o tempo total de 180 minutos de polimerização. Os espectros correspondentes são apresentados nas Figs. 24 e 25.

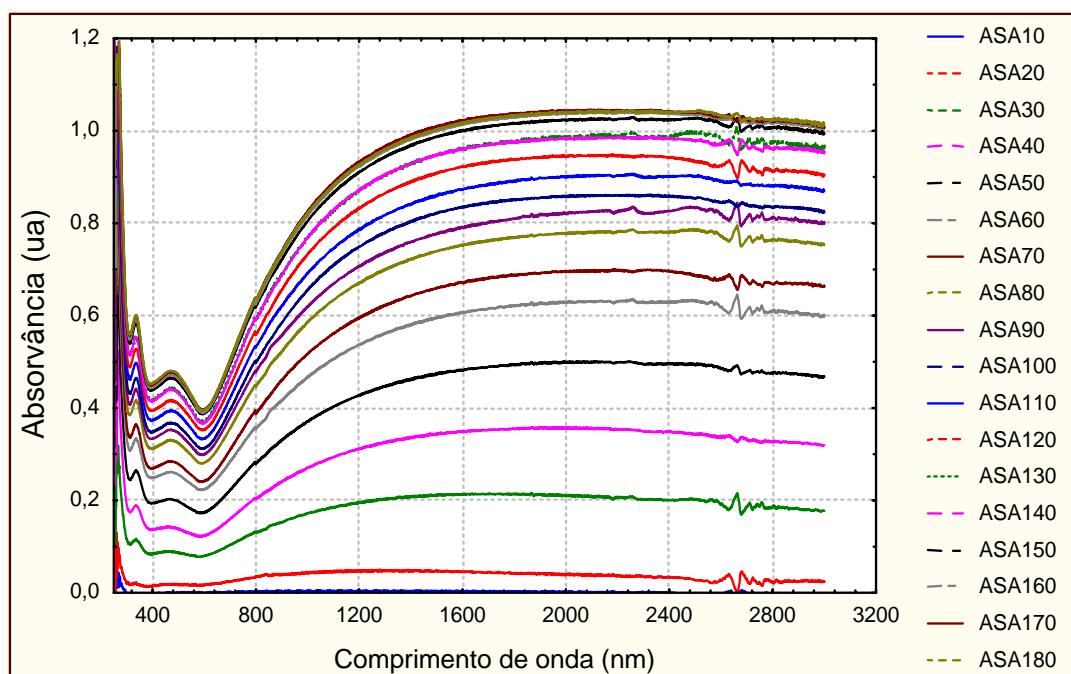


Figura 24 – Evolução como função do tempo de adsorção do espectro de absorção de filmes de PPI/FeCl₃/ASA .

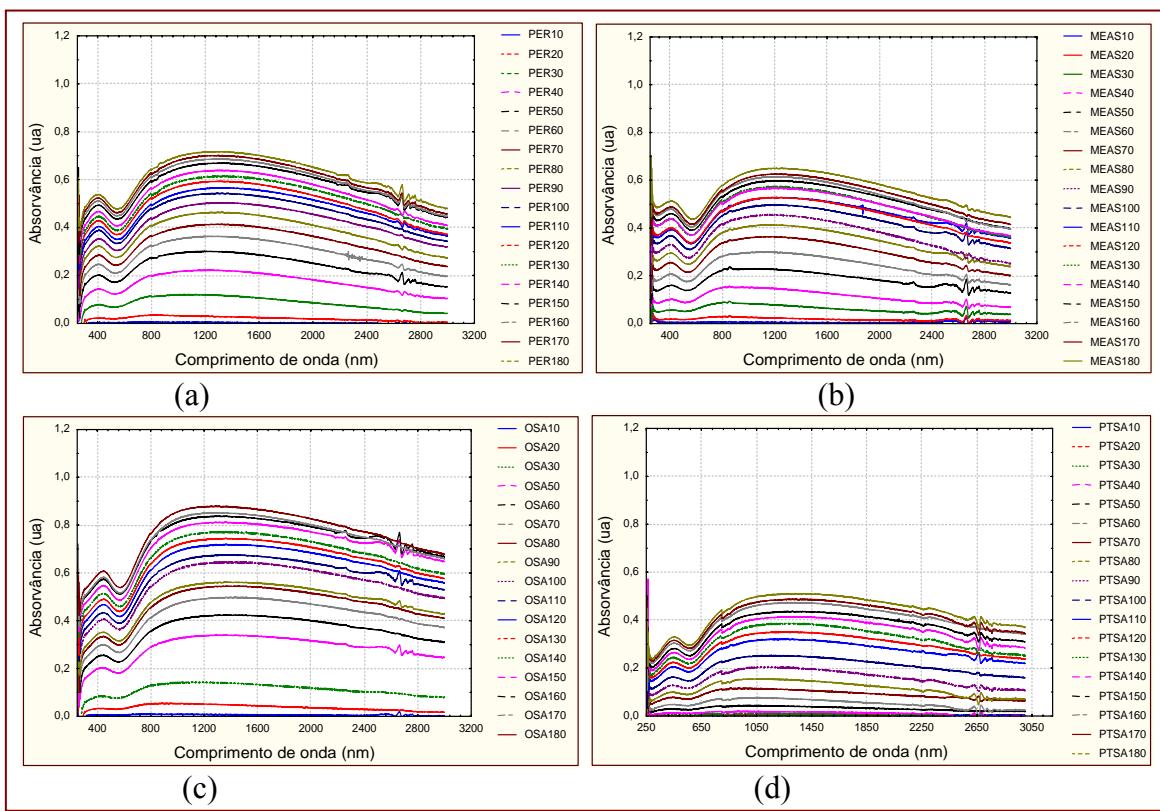


Figura 25 - Evolução como função do tempo de adsorção do espectro de absorção de filmes PPI/FeCl₃/PER (a), MEAS (b), OSA (c) e PTSA (d).

A evolução temporal da área calculada sob o espectro obtido para cada filme é mostrada na

Fig. 26.

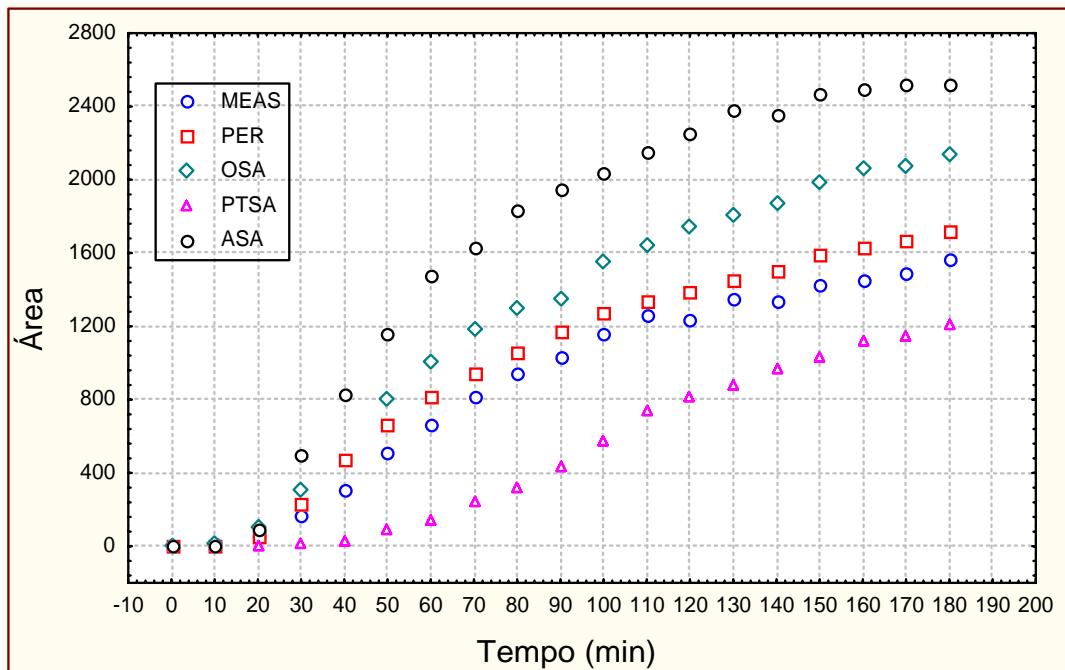


Figura 26 – Área calculada sob o espectro UV-VIS em função do tempo de adsorção para os filmes PPI/FeCl₃/X, onde X = (MEAS, PER, OSA e PTSA).

Na polimerização *in situ*, a formação do polímero ocorre na solução reagente e a deposição do polímero no substrato se faz por um processo de adsorção. Um exame mais detalhado dos 40 minutos iniciais das curvas mostradas na Fig. 26 parece indicar a existência de dois regimes para o crescimento dos filmes sobre o substrato. Podemos considerar que esses dois estágios sejam compostos por uma etapa inicial de nucleação sobre a superfície do substrato, depois da qual ocorre o crescimento e adsorção de novas camadas de polímeros sobre as camadas iniciais. Processos desse tipo costumam seguir um modelo de crescimento da forma, $ABS(t) = Ao + A1 [1 - \exp(-t/\tau)]$, onde τ é a constante característica de tempo, e ABS a absorvância observada em um dado instante (Massart et al., 1988).

Das curvas apresentadas na Fig. 26 escolhemos a correspondente ao sistema PPI/FeCl₃/ASA para uma análise mais detalhada. Podemos verificar que se nos trinta minutos iniciais o processo ocorre com uma determina velocidade, após esse tempo há uma mudança perceptível na taxa de adsorção. A partir da curva de velocidade de crescimento para esse sistema (ver Fig. 26) podemos calcular a taxa de variação da velocidade, ou derivada, que é mostrada na Fig. 27.

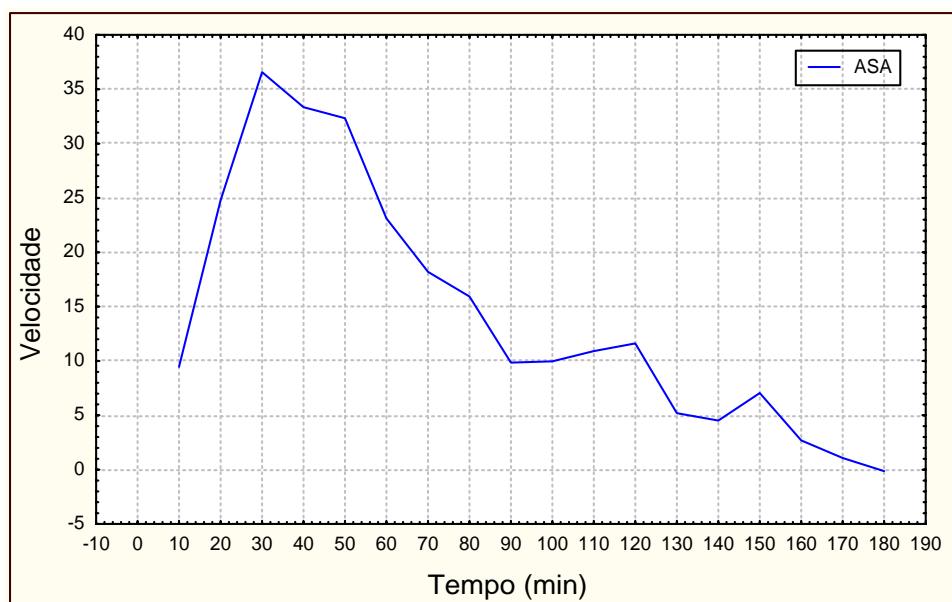


Figura 27 – Mudança na velocidade de adsorção para o sistema PPI/FeCl₃/ASA.

Podemos então dividir o gráfico da Fig. 26 em duas etapas (a primeira representada na Fig. 28 e a segunda na Fig. 29). O ajuste da curva da Fig. 28 pelo modelo ($A(t) = A_1[\exp(t/\tau)]$) produz para esta etapa uma constante de tempo igual a 5,9 min.

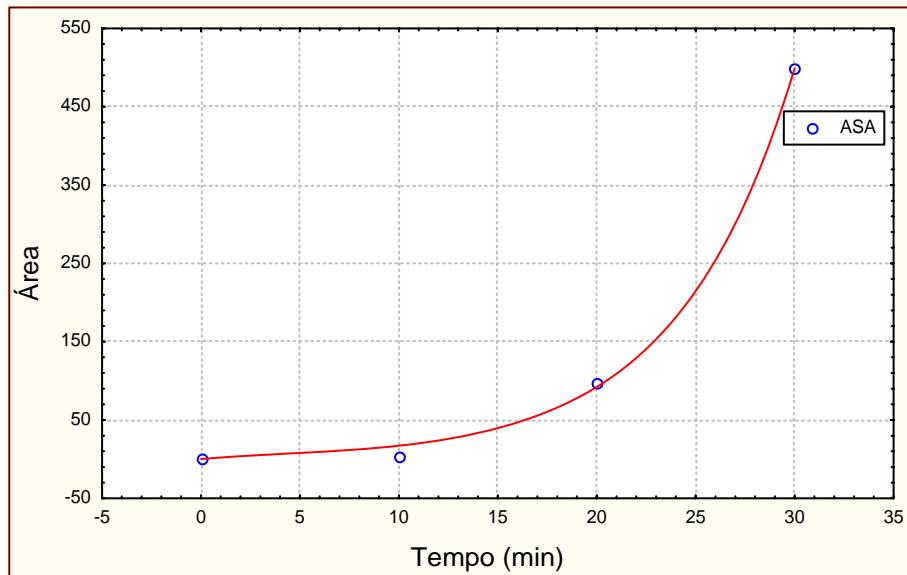


Figura 28 – Crescimento do filme PPI/FeCl₃/ASA durante a primeira etapa do processo de adsorção.

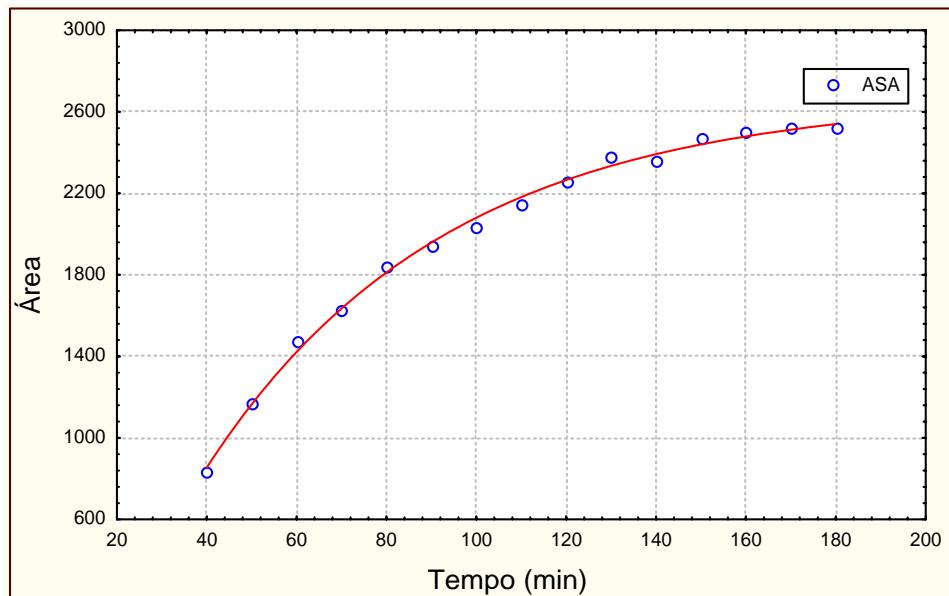


Figura 29 – Crescimento do filme para o sistema PPI/FeCl₃/ASA durante a segunda etapa do processo de adsorção.

Ajustando os dados da curva da Fig. 29 ao modelo ($ABS(t) = A_0 + A_1 [1 - \exp(-t/\tau)]$), obteve-se para esta etapa uma constante de tempo igual a 53,40 min.

Seguindo procedimento semelhante para os demais sistemas, podemos montar a Tabela 7, onde são apresentadas as constantes de tempo para cada um dos casos analisados.

Tabela 7 – Constante de tempo para os sistemas investigados

Sistema	Tempo (min)	Constante de Tempo (min)	
		1 ^a Fase	2 ^a Fase
PPI/ASA	30	5,9	53,4
PPI /PER	30	6,5	84,2
PPI/OSA	30	8,2	103,6
PPI /MEAS	50	14,6	67,7
PPI/PTSA	60	16,1	104,9

As diferenças observadas nos valores da constante de tempo para os dois regimes de crescimento refletem a influência do dopante na variação inicial da cinética de adsorção para as etapas de nucleação e crescimento de diferentes sistemas PPI/FeCl₃/X. A partir dos valores da constante de tempo dos sistemas mostrados na Tabela 7, constatamos que os sistemas PPI/FeCl₃/ASA e PPI/FeCl₃/PTSA apresentam respectivamente a maior e menor taxa de adsorção.

2.4 Conclusões

Neste capítulo descrevemos a aplicação da técnica de crescimento livre, também denominada de polimerização *in situ*, para a deposição de filmes finos de polipirrol em lâminas de vidro comum e ITO. Destacamos que nessa técnica de deposição deve haver não apenas uma seleção cuidadosa das concentrações relativas monômero/dopante e do agente oxidante utilizado, como também uma apropriada escolha do tempo de polimerização, para que a polimerização ocorra a uma velocidade tal que permita o crescimento homogêneo na superfície do substrato de um filme do polímero que se encontra na mistura reagente. Vimos ainda que a limpeza do substrato desempenha um papel crucial na etapa de crescimento dos filmes, e pudemos constatar que a natureza e a estrutura espacial dos íons dopantes exercem influência sobre a morfologia e a cinética de adsorção do polímero ao substrato.

A análise do espectro UV-VIS-NIR de diferentes sistemas PPI/FeCl₃/X, obtidos por polimerização *in situ* em substrato de vidro comum, permitiu a aquisição (mesmo de forma qualitativa) de informações sobre:

- o nível de dopagem de diferentes sistemas PPI/FeCl₃/ dopantes, com o tempo mais apropriado para a otimização da condutividade em cada caso mostrado na Tabela 4,
- a velocidade de adsorção ao substrato de cada sistema PPI/FeCl₃/X, estimado pelo aumento incremental da área sobre o espectro a intervalos fixo de tempo (Tabela 6),
- a otimização do tempo de adsorção para obtenção de filmes homogêneos e com uma boa adesão ao substrato (Tabela 6), *iv)* a constante de tempo de dois diferentes de regimes de crescimento do filme no substrato, isto é, nucleação e crescimento (Tabela 7) e
- o fato de que o crescimento do filmes ocorre a diferentes taxas de adsorção e que a obtenção de filmes uniformes e com uma boa adesão na superfície do substrato encontra-se na faixa de 60-90 minutos de polimerização (Tabela 6).

É importante salientar que a análise do espectro UV-VIS-NIR de filmes PPI/FeCl₃/X depositados *in situ* em substratos de vidro, é de importância fundamental para o nosso trabalho como um todo, pois nos permitiu obter informações sobre os parâmetros determinantes da cinética e do tempo de adsorção dos sistemas estudados. Essa informação pode também ser utilizada para comparar com os resultados obtidos de forma empírica na Seção 2.2.4, onde se pode observar que o tempo otimizado para a polimerização de cada um dos sistemas estudados coincide com os resultados obtidos pelo estudo da velocidade de adsorção efetuado a partir da análise dos espectros. Todos os filmes utilizados nos estudos realizados nos Cap. 03 e 04 foram preparados utilizando as condições desenvolvidas neste capítulo.

CAPÍTULO III

DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DE FILMES FINOS DE POLIPIRROL

3.1 Introdução

Na última década, a pesquisa na área de sensores químicos tem experimentado um notável aumento de interesse, o que pode ser facilmente percebido pelo crescente número de artigos publicados sobre esse tema, nos mais diversos tipos de periódicos (Janata et al, 1998 e 2003; Arshak et al, 2004). Dentre outras razões, uma atenção especial a esse assunto decorre da necessidade de melhorar os métodos de monitoramento da concentração química em uma variedade de aplicações, tais como, controle de processos industriais, monitoramento ambiental, diagnóstico clínico e pesquisa biomédica (Kress e Rogers, 1997).

Geralmente é possível distinguir dois tipos de interações dos compostos químicos de interesse com o sensor: uma interação superficial, em que a espécie é adsorvida, e uma outra que se dá no seio do sensor, em que o composto já se encontra absorvido. A seletividade da maioria dos sensores químicos aumenta a partir de reações ocorrendo na interface (sensor-espécie química) ou da diferença de afinidades entre as duas fases em contato (Kress e Rogers, 1997). A partir dessa perspectiva, o estudo dos fenômenos interfaciais tem um significado importante na pesquisa para o aperfeiçoamento de sensores. Forças superficiais estão na origem das propriedades superficiais exibidas por todos os tipos de materiais. Elas resultam do somatório de todas as forças interatômicas atuando entre os átomos dos materiais envolvidos (Garbassi, Morra e Occhiello, 1998, Israelachvili, 1997).

A região interfacial se caracteriza por uma variação gradativa das propriedades físicas de um meio, quando estas são observadas a partir de um ponto no interior (ou seio) de uma fase em direção ao interior da outra. Desta forma, a interface não deve ser considerada como um simples plano geométrico entre duas fases homogêneas: ao contrário, ela apresenta uma espessura característica. Um exemplo da variação de propriedades ao longo da região interfacial pode ser observado no equilíbrio líquido-vapor, onde a densidade diminui continuamente da fase líquida para a de vapor. A redução nas forças intermoleculares na região interfacial desfavorece a interface do ponto de vista termodinâmico. Em outras palavras, para que uma molécula seja deslocada do seio da fase condensada para a região interfacial, é preciso introduzir no sistema energia suficiente para suplantar as forças de coesão entre as moléculas. Dessa forma, como esquematizado na Fig. 30, as moléculas presentes na interface encontram-se em uma condição de desequilíbrio de forças atrativas, quando comparadas com as moléculas no seio da fase líquida.

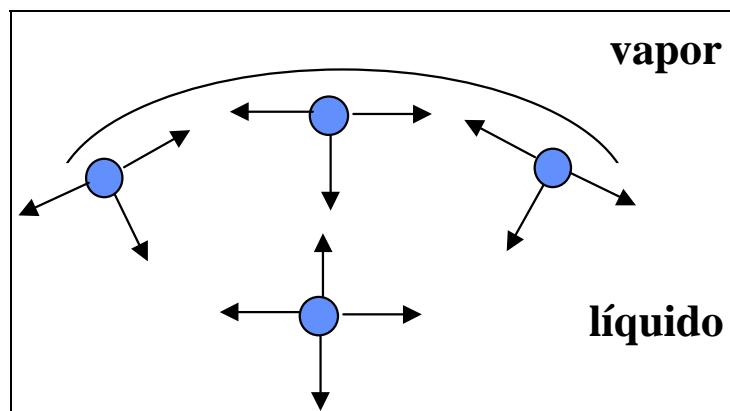


Figura 30 - Desequilíbrio de forças intermoleculares (representadas pelas setas) entre as moléculas na interface líquido-vapor e no interior do líquido.

Devido ao desequilíbrio de forças, o conteúdo energético das moléculas na interface é maior que o das moléculas no seio da fase condensada. Como qualquer processo espontâneo tende a minimizar a energia do sistema, a superfície tende a se contrair, o que no caso de líquidos leva à formação de superfícies curvas. Muito embora para sólidos este desequilíbrio

também esteja presente, como mostra a Fig. 31, não ocorre uma maior deformação da sua superfície devido à maior intensidade das forças de coesão.

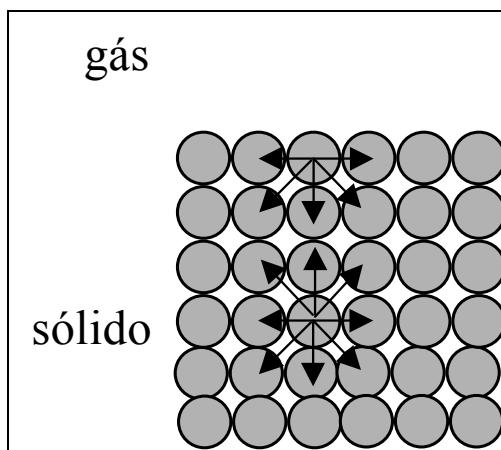


Figura 31 - Desequilíbrio de forças intermoleculares (representadas pelas setas) entre as moléculas na interface sólido-gás e no interior do sólido.

Dentre as diversas técnicas existentes para a caracterização da superfície de polímeros, a medida do ângulo de contato, além de ser uma das mais simples e de mais baixo custo, permite não apenas inferir a respeito do caráter hidrofóbico, molhabilidade, adesão, biocompatibilidade da superfície, mas também a determinação da energia superficial e de suas componentes (dispersiva e ácido-base) (Garbassi, Morra e Occhiello, 1998).

Por essa razão, neste capítulo descrevemos o estudo da influência de diferentes dopantes sobre as propriedades superficiais de filmes finos de polipirrol, preparados através da técnica da polimerização *in situ* em substratos de vidro comum, através de medidas de ângulo de contato. Com isso, foi possível estimar o caráter hidrofóbico desses filmes, a energia livre superficial correspondente e as suas componentes dispersiva e ácido-base.

3.2 – Ângulo de contato e energia superficial

3.2.1 – Ângulo de contato

O ângulo de contato, θ , é a medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido. É definido geometricamente pelo ângulo formado pelo líquido e o sólido no limite onde as três fases, líquido, gás e sólido, se interceptam (Fig. 32).

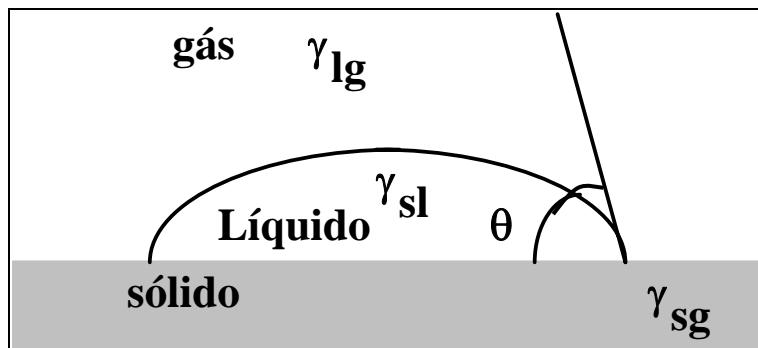


Figura 32 - Molhamento de uma superfície sólida por um líquido.

A Fig. 32 mostra que quanto menor o ângulo θ entre o líquido e a superfície sólida, maior será o espalhamento daquele sobre o sólido. Assim, quando o ângulo de molhamento for nulo o líquido encontra-se totalmente espalhado na superfície do sólido. Por outro lado, quando o ângulo for maior que 90° , o líquido tende a formar gotas esféricas na superfície do sólido. Se o ângulo θ for menor que 90° diz-se que o líquido “molha” o sólido, enquanto que se for maior que 90° , diz-se que ele “não molha” o sólido (Garbassi, Morra e Occhiello, 1998).

Como a tensão interfacial sempre exerce uma força tangencial à superfície, a molhabilidade de um sólido por um líquido pode ser vista como resultante de um balanço de forças de superfície atuando no limite entre as fases líquida, sólida e gasosa. Na condição de equilíbrio, o ângulo de contato θ de um líquido L sobre um sólido S é dado pela equação de Young (Israelachvili, 1997, Schrader e Loeb, 1992)

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1),$$

onde γ_{SV} é a energia livre de superfície do sólido em equilíbrio com o vapor saturado do líquido, γ_{LV} a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o seu próprio vapor e γ_{SL} a energia livre interfacial sólido-líquido. Por sua vez, γ_S e γ_L são as energias livres superficiais de cada fase quando separada com o seu próprio vapor. Para polímeros, admite-se que $\gamma_{SV} = \gamma_S$ e $\gamma_{LV} = \gamma_L$ (Schrader e Loeb, 1992). Para esses materiais, portanto, a equação de Young pode ser escrita como

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (2),$$

Para que haja o molhamento deverá ocorrer um aumento das interfaces líquido-gás e sólido-líquido, com uma consequente redução da área da interface sólido-gás. Desta forma, o balanço de forças descrito pela Eq. 2 representa a condição onde ocorre a minimização da energia interfacial, de acordo com as características de cada fase.

O foco primário do estudo do ângulo de contato é a avaliação das características de molhabilidade das interações sólido/líquido; porém outros parâmetros experimentais, tais como o trabalho de adesão, o coeficiente de espalhamento e a energia livre superficial, bem como as suas componentes dispersiva e ácido-base (Schrader e Loeb, 1992), podem ser derivados diretamente dos resultados obtidos para a medida do ângulo de contato e da tensão superficial,.

O trabalho de adesão, W_{AB} , considerado reversível para a separação de duas fases, pode ser definido como a diferença entre a energia livre de superfície nas duas condições, ou seja, por

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (3),$$

onde W_{AB} é o trabalho necessário para separar 1 cm² da interface AB nas interfaces líquido-vapor, A, e sólido-vapor, B (Fig. 33).

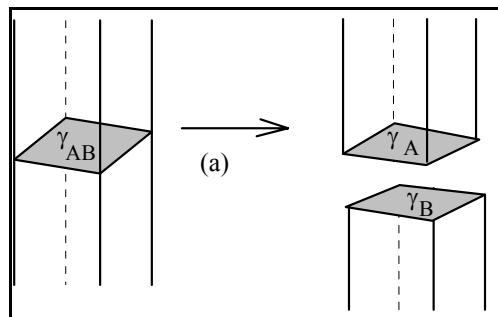


Figura 33 – Modelo representativo do trabalho de adesão.

A Eq. 3 para o trabalho de adesão pode ser facilmente combinada com a Eq. 2 para o ângulo de contato, resultando em

$$W_{AB} = \gamma_{lg} (1 + \cos \theta) \quad (4) ,$$

O trabalho de espalhamento, W_s , corresponde à energia livre negativa associada com o espalhamento do líquido sobre a superfície sólida. O trabalho de espalhamento, também denominado de coeficiente de espalhamento, pode ser calculado pela equação (Israelachvili, 1997)

$$W_s = \gamma_{lg} (\cos \theta - 1) \quad (5) ,$$

O valor do ângulo de contato estático (ou seja, que é medido quando a gota não está em movimento) é dependente da história recente da interação. Quando a gota é expandida pelo progressivo acréscimo do líquido, o ângulo é denominado de ângulo de contato “avançado”. Quando a gota é contraída pela retirada ou evaporação do líquido, o ângulo de contato é dito “recuado”. Os valores desses ângulos caem dentro de uma faixa onde o ângulo “avançado” aproxima-se de um valor máximo e o ângulo “recuado” aproxima-se de um valor mínimo.

Se o limite das três fases (líquido/sólido/vapor) encontra-se em movimento real, os ângulos produzidos são denominados de “ângulos de contato dinâmico” e são referidos como “de avanço” e “de recuo”. A diferença entre as duas situações é que no caso estático o movimento da gota é incipiente, enquanto no caso dinâmico este movimento é real.

A diferença entre o valor máximo (avançado/de avanço) e mínimo (recuado/de recuo) do ângulo de contato é denominado histerese de ângulo de contato e tem sido utilizada para analisar a heterogeneidade e a rugosidade da superfície (Garbassi, Morra e Occhiello, 1998).

3.2.2 – Energia superficial

Enquanto as medidas de tensão superficial refletem diretamente características termodinâmicas do líquido testado, medidas de ângulo de contato estão relacionadas com a termodinâmica da interação sólido/líquido. Para caracterizar a termodinâmica de uma superfície sólida se faz necessário testar o sólido contra uma série de líquidos, medindo-se os ângulos de contato correspondentes. Cálculos baseados nessas medidas permitem a estimativa de parâmetros para a caracterização da energia da superfície do sólido. Através da medida do ângulo de contato, e usando-se a abordagem de van Oss (Schrader e Loeb, 1992), é possível avaliar a característica da superfície de um sólido em termos da tensão superficial γ_s . Essa abordagem considera a tensão superficial total de um sólido, γ_s , como o somatório de uma componente apolar Lifshitz-van der Waals, γ^{LW} , e uma componente polar ácido-base de Lewis, γ^{AB} (Schrader e Loeb, 1992). As interações ácido-base de Lewis ocorrem entre grupos polares em líquidos e sólidos, e as ligações de hidrogênio são consideradas como um subconjunto das interações ácido-base. Dessa forma, a energia livre superficial total do sólido pode ser escrita como

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} \quad (6),$$

As interações Lifshitz-van der Waals surgem devido a três interações distintas: indução (Debye), orientação (Keeson) e dispersão (London), sendo esta última o termo mais significativo (Israelachvili, 1997). Por sua vez as forças ácido-base (γ^{AB}) são sempre assimétricas, já que compreendem propriedades doadoras e aceitadoras de elétrons de uma superfície. Portanto, a componente ácido-base consiste em dois parâmetros não aditivos, um para a contribuição aceitadora de elétrons, γ^+ , e outro para a contribuição doadora de elétrons, γ^- (Schrader e Loeb, 1992), ou seja,

$$\gamma_s^{AB} = 2 \left(\gamma_s^+ \gamma_s^- \right)^{1/2} \quad (7),$$

Dessa forma, a tensão interfacial total entre as fases i e j pode ser representada por

$$\gamma_{ij} = \gamma_i^{LW} + \gamma_j^{LW} - 2 \left(\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW} \right)^{1/2} + 2 \left[\left(\gamma_i^+ \gamma_i^- \right)^{1/2} + \left(\gamma_j^+ \gamma_j^- \right)^{1/2} - \left(\gamma_i^+ \gamma_j^- \right)^{1/2} - \left(\gamma_i^- \gamma_j^+ \right)^{1/2} \right] \quad (8)$$

Valores do ângulo de contato podem ser relacionados com a tensão interfacial total através da medida experimental do ângulo de contato contra pelo menos três líquidos com valores conhecidos de γ^{LW} , γ^+ e γ^- (Schrader e Loeb, 1992). Os valores para cada experimento são substituídos na expressão resultante da equação de Young

$$0,5 \cdot \gamma_L (1 + \cos \theta) = \left[\left(\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW} \right)^{1/2} + \left(\gamma_s^- \gamma_L^+ \right)^{1/2} + \left(\gamma_s^+ \gamma_L^- \right)^{1/2} \right] \quad (9),$$

onde γ refere-se à tensão superficial (ou seja, à energia livre superficial), os subscritos L e s correspondem respectivamente ao líquido e sólido, e os superescritos LW, + e - dizem respeito às componentes dispersiva, ácida e básica. Temos então três equações com três incógnitas, que podem ser resolvidas para γ_s^{LW} , γ_s^+ e γ_s^- .

3.3 – Experimental

3.3.1 – Polimerização *in situ*

Os sistemas PPI/dopante utilizados nas medidas de ângulos de contato estão indicados na Tabela 8. Todos os filmes foram depositados sobre lâminas de vidro (2 cm x 2,5 cm) (Fig. 34) pelo processo de polimerização *in situ* (Seção 2.2.3). O procedimento de limpeza dos substratos está descrito na Seção 2.2.3.

Tabela 8 – Dopantes utilizados na preparação dos filmes de PPI.

Contra-íon (Dopante)	Sigla
Metanossulfonato de sódio	MEAS
Etanossulfonato de sódio	ETAS
1-Propanossulfonato de sódio	PROPAS
1-Pantanossulfonato de sódio	PEAS
1-Octanossulfonato de sódio	OSA
Perclorato de Lítio	PER
Ácido Canforsulfônico	CAS
p-Toluenossulfonato de sódio	PTSA
4-Cloro-benzenossulfonato de sódio	CBS
3- Nitrobenzenossulfonato de sódio	NBS
4-Hidroxibenzenossulfonato de sódio, dihidratado	HBS
Antraquinona Sulfonato de sódio	ASA
1-Naftalenossulfonato de sódio	NAFTAS

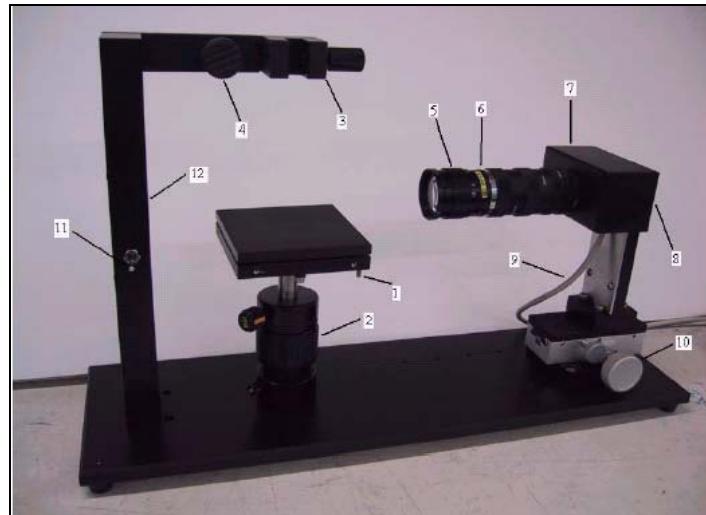
A Fig. 34 apresenta os filmes PPI/ASA e PPI/OSA utilizados nas medidas de ângulo de contato.



Figura 34 – Exemplos representativos de filmes de polipirrol em substratos de vidro comum utilizados para a medida de ângulo de contato.

3.3.2 – Medida do ângulo de contato

O método usado para a medida do ângulo de contato de sólidos foi a goniometria, que envolve a observação de uma gota séssil do líquido de teste sobre um substrato sólido. Os elementos básicos de um goniômetro incluem uma fonte de luz, um suporte para o substrato, lentes e dispositivo de captura de imagem. Para a determinação do ângulo de contato utilizamos um medidor de ângulo de contato ótico (CAM-101, KSV Instruments, Finlândia) baseado na análise da forma da gota (Fig. 35).



- | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| 1) Ajuste de nível | 7) Câmera USB |
| 2) Ajuste de altura | 8) Ajuste de inclinação da câmera |
| 3) Clips para seringa | 9) Saída de vídeo |
| 4) Ajuste lateral da seringa | 10) Ajuste do foco da câmera |
| 5) Ajuste de zoom da câmera | 11) Botão para ligar fonte de luz |
| 6) Ajuste de brilho da câmera | 12) Fonte de luz (LED) |

Figura 35 – Medidor de ângulo de contato (CAM 101-KSV) utilizado neste trabalho.

O ângulo de contato pode ser avaliado diretamente pela medida do ângulo formado entre o sólido e a tangente da gota na superfície do sólido. O software ajusta a equação de Young-Laplace para a forma da gota, utilizando todos os pontos sobre o perfil da gota. No

ponto onde essa curva intercepta a linha de base, a tangente pode ser traçada e o ângulo entre esta tangente e a linha de base é o ângulo de contato buscado (Fig. 36).

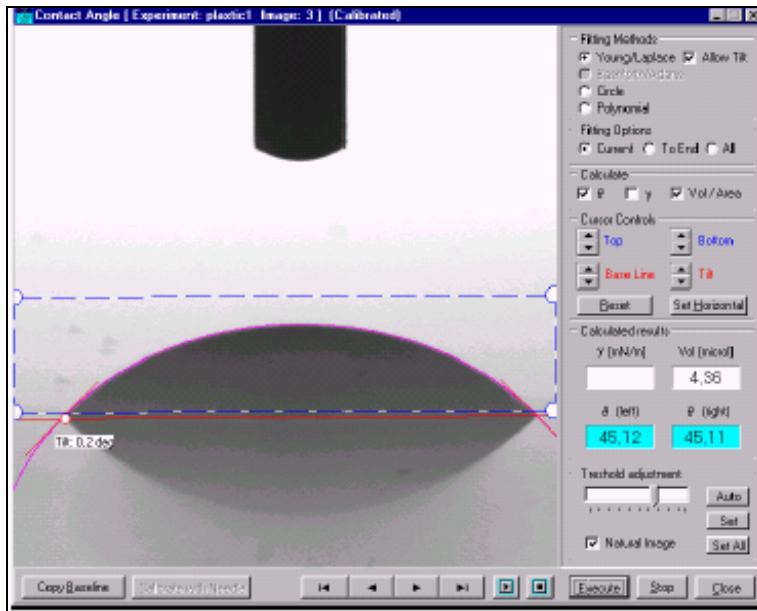


Figura 36 – Tela representativa do instrumento CAM 101-KSV usado para a determinação do ângulo de contato através da análise da forma da gota.

Para a determinação do grau hidrofóbico dos filmes de polipirrol, realizamos as medidas com água deionizada (obtida após passagem por um sistema Nanopure, EUA), e para estimativa da energia livre superficial e as suas componentes efetuamos medidas adicionais com etileno-glicol (Merck, Alemanha) e o diiodo-metano (Aldrich, EUA). As propriedades relevantes dos líquidos utilizados estão listadas na Tabela 9 (Schrader e Loeb, 1992).

Tabela 9 – Valores da tensão superficial e de suas componentes para os líquidos usados na medida do ângulo de contato.

Líquidos	γ (mN/m)	γ^{LW} (mN/m)	γ^{AB} (mN/m)	γ^+ (mN/m)	γ^- (mN/m)
Água	72,80	21,80	51,00	25,50	25,50
Etileno-Glicol	48,00	29,00	19,00	1,92	47,00
Diiodo-Metano	50,80	50,80	0,00	-	-

As análises foram realizadas de acordo com o seguinte procedimento experimental: para cada sistema utilizamos duas amostras, com o valor do ângulo de contato sendo determinado como a média das medidas efetuadas em três regiões diferentes (e mais próximas possíveis) do mesmo filme.

3.4 – Resultados

Os resultados obtidos para os valores do ângulo de contato para os sistemas analisados estão relacionados na Tabela 10.

Tabela 10 - Ângulo de contato (graus) de equilíbrio dos diferentes filmes de polipirrol.

Sistemas	Água	Etileno-glicol	Diiodo-metano
PPI/MEAS	$65,84 \pm 0,19$	$22,69 \pm 1,20$	$13,36 \pm 4,79$
PPI/ETAS	$68,56 \pm 0,34$	$24,05 \pm 0,51$	$11,24 \pm 2,54$
PPI/PROP	$67,09 \pm 0,40$	$22,99 \pm 1,41$	$11,61 \pm 1,75$
PPI/PEAS	$68,29 \pm 0,58$	$22,71 \pm 0,99$	$12,22 \pm 1,58$
PPI/OSA	$78,08 \pm 0,18$	$38,24 \pm 1,48$	$27,98 \pm 2,24$
PPI/CAS	$67,38 \pm 0,74$	$22,21 \pm 1,04$	$9,35 \pm 2,05$
PPI/CBS	$66,33 \pm 0,38$	$23,28 \pm 2,04$	$12,54 \pm 0,67$
PPI/HBS	$66,69 \pm 0,64$	$19,39 \pm 0,94$	$11,42 \pm 0,98$
PPI/NBS	$66,94 \pm 0,46$	$22,22 \pm 1,74$	$16,28 \pm 1,96$
PPI/PTSA	$67,69 \pm 0,52$	$23,91 \pm 0,66$	$11,05 \pm 1,12$
PPI/NAFTAS	$68,93 \pm 0,44$	$22,95 \pm 1,48$	$10,95 \pm 1,92$
PPI/ASA	$79,08 \pm 0,21$	$33,96 \pm 1,55$	$16,16 \pm 3,24$
PPI/PER	$70,24 \pm 0,47$	$24,17 \pm 1,76$	$14,09 \pm 1,17$

A hidrofobicidade dos filmes pode ser estimada pelo valor do ângulo de contato em relação à água. Para o cálculo da energia livre superficial e as suas componentes dispersiva e ácido-base tomamos como base a abordagem de van Oss (Schrader e Loeb, 1992, Garbassi, Morra e Occhiello, 1998), os resultados obtidos são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 – Energia livre superficial (mJ/m^2) e suas componentes dispersiva e ácido-base dos sistemas estudados.

Sistemas	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^+	γ_s^-
PPI/MEAS	53,04	49,43	3,60	0,34	9,43
PPI/ETAS	53,11	49,83	3,28	0,37	7,35
PPI/PROP	53,22	49,77	3,46	0,36	8,38
PPI/PEAS	53,16	49,66	3,51	0,42	7,36
PPI/OSA	47,29	45,03	2,26	0,35	3,60
PPI/CAS	53,57	50,13	3,44	0,37	7,98
PPI/CBS	53,07	49,60	3,47	0,33	9,10
PPI/HBS	53,70	49,80	3,90	0,47	8,14
PPI/NBS	52,67	48,78	3,88	0,45	8,44
PPI/PTSA	53,16	49,86	3,30	0,34	8,03
PPI/NAFTAS	53,27	49,88	3,39	0,42	6,88
PPI/ASA	50,65	48,81	1,84	0,38	2,25
PPI/PER	52,65	49,28	3,37	0,46	6,12

Embora todos os filmes analisados sejam de polipirrol, eles foram preparados com a utilização de dopantes diferentes, o que confere diferenças em aspectos morfológicos e em suas propriedades elétricas (Avlyanov et al, 1997). Como podemos observar a partir dos valores mostrados nas Tabelas 10 e 11, os diferentes dopantes também influenciam as propriedades superficiais dos filmes de polipirrol.

A influência de cada um dos agentes dopantes pode ser estimada a partir de uma análise dos dados apresentados na coluna 2 da Tabela 10, que traz informações acerca do caráter hidrofóbico dos filmes, e aqueles da Tabela 11, que estão relacionados com a energia livre superficial e suas componentes.

Uma investigação adequada do significado físico global dos dados pode ser realizada através de Análise de Componentes Principais (PCA), uma técnica de análise multidimensional que, procurando manter o máximo de informação dos dados originais, produz uma redução na dimensionalidade, tornando fácil a visualização de possíveis padrões de associações (Massart et al, 1997). A matriz de entrada para o cálculo de PCA é composta pela hidrofobicidade, ou seja, pelos valores do ângulo de contato com a água (veja segunda

coluna na Tabela 10), as componentes dispersiva (γ_s^{LW}), ácida (γ_s^+) e básica (γ_s^-) da energia superficial (veja Tabela 11). O algoritmo adotado para o pré-processamento da matriz de dados foi o auto-escalonamento e todos os cálculos foram realizados com o uso do software Statistica (Statsoft, EUA). No Cap. 4 é apresentada uma discussão mais detalhada do algoritmo da PCA.

A informação percentual explicada e acumulada (Kowalski et al., 1986) para as duas primeiras componentes principais foi de 89%, e de 99,95 quando incluímos a terceira componente principal (Tabela 12).

Tabela 12 - Variância explicada e acumulada

	Percentual	Acumulada
PC1	63,75	63,75
PC2	25,66	89,41
PC3	10,54	99,95

Na Fig. 37a mostramos o gráfico dos pesos para a primeira e segunda componente (PC1 e PC2), com o correspondente gráfico dos escores mostrado na Fig. 37b. Enquanto o gráfico dos pesos fornece informações acerca de correlações existentes entre as propriedades dos filmes analisados, o gráfico dos escores, por outro lado, exibe as correlações prevalecentes entre as diferentes amostras dos filmes de polipirrol, e também mostra qual (ou quais) propriedades dos filmes analisados influenciam nos padrões formados pelas amostras (Massart et al, 1997).

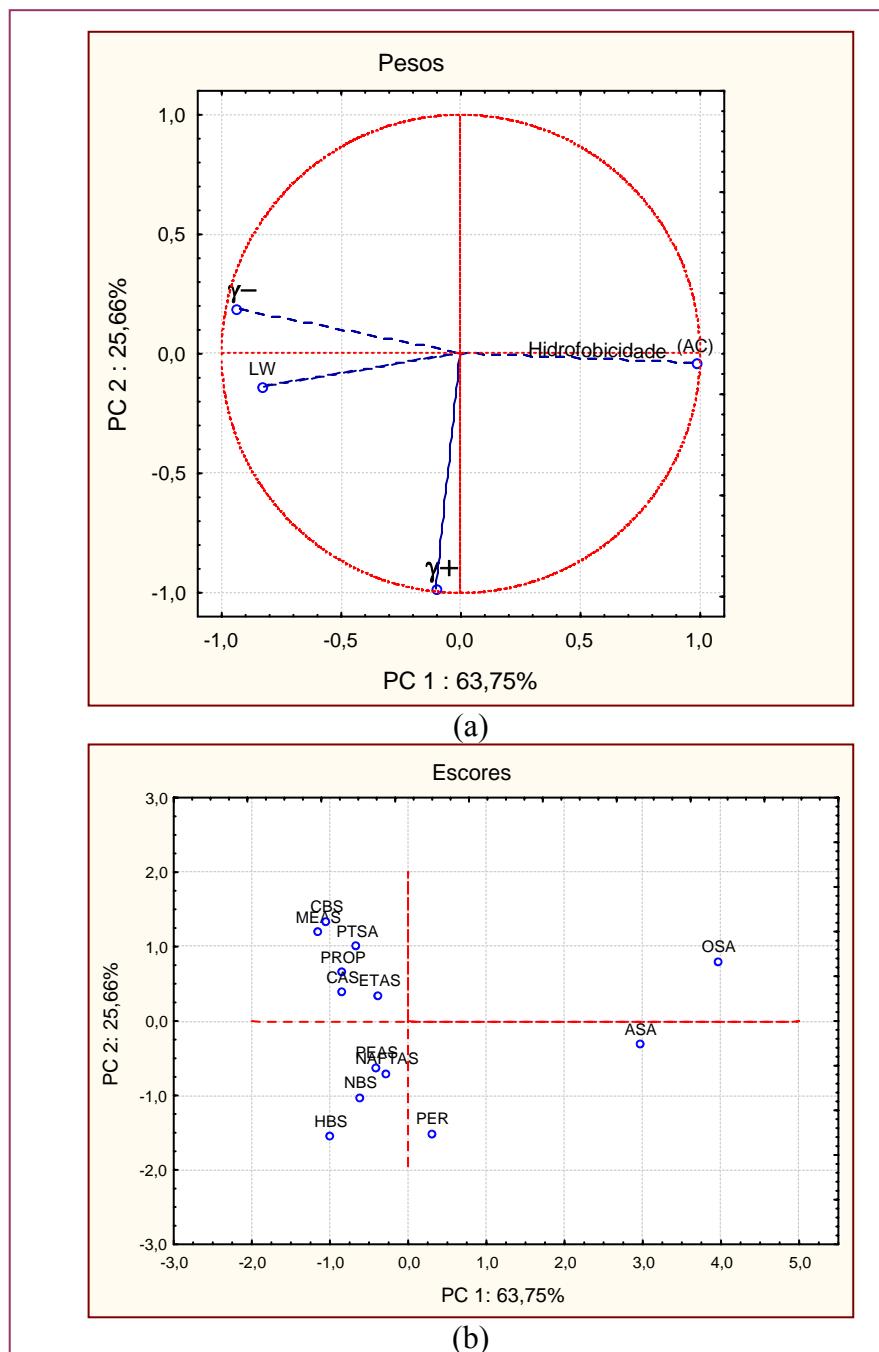


Figura 37: Gráfico para as duas primeiras componentes principais: (a) para os pesos e (b) para os escores.

Na Fig. 37a podemos observar ao longo da PC1 que as propriedades com maior significância (peso) são a hidrofobicidade (que tem peso positivo) e a componente básica da energia superficial (γ_s^+) e a componente dispersiva (γ^{LW}) localizada no lado esquerdo, existindo uma correlação negativa entre estas duas propriedades. Ao mesmo tempo, pela análise da PC1 do gráfico dos escores (Fig. 37b) observamos que os filmes mais à direita

(PPI/OSA e PPI/ASA) são aqueles com superfícies mais hidrofóbicas, enquanto os filmes mais à esquerda (PPI/MEAS e PPI/CBS) apresentam maior valor para a componente básica (γ_s^-) da energia livre superficial. Por outro lado, ao longo da PC2 (ou seja, da segunda componente principal) no gráfico dos pesos (Fig. 37a), a propriedade com maior peso é a componente ácida (γ_s^+) da energia livre superficial, correspondendo no gráfico dos escores (Fig. 37b) aos sistemas com maior valor para componente ácida (PPI/HBS, PPI/NBS e PPI/PER).

A análise das propriedades superficiais dos filmes de polipirrol em função da estrutura do dopante utilizado mostra que há uma tendência da hidrofobicidade crescer com o aumento da cadeia dos dopantes alquilsulfônicos, ou seja, os sistemas PPI/OSA e PPI/MEAS apresentam, respectivamente, a maior e menor hidrofobicidade (Fig. 38).

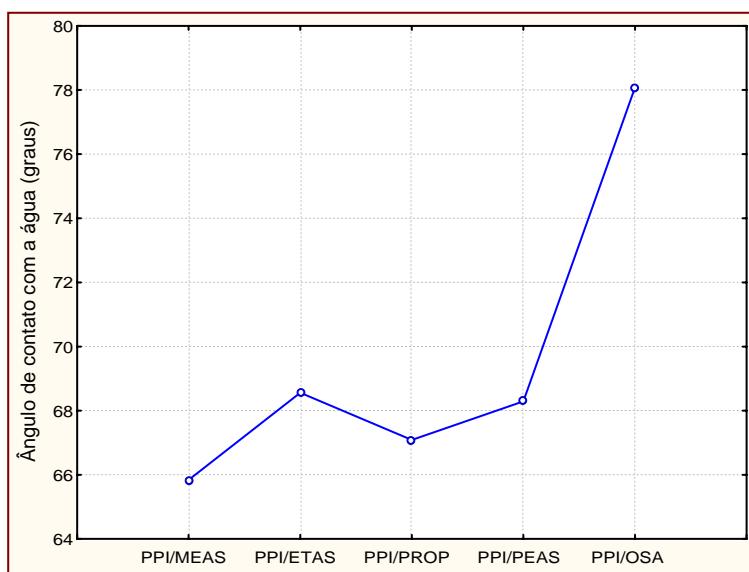


Figura 38 – Hidrofobicidade de filmes de polipirrol para série de dopantes alquilsulfônicos.

Na série dos dopantes aromáticos há um aumento do caráter hidrofóbico com o aumento do número de anéis aromáticos na estrutura dopante (Fig. 39). Na Fig. 40a mostramos a relação da estrutura dopante com a componente básica (γ_s^-) da energia livre superficial na série dos dopantes alquilsulfônicos, com a diminuição do caráter básico com o aumento da cadeia carbônica. O mesmo comportamento foi observado para os dopantes aromáticos, com o aumento do número de anéis na estrutura do dopante (Fig. 40b).

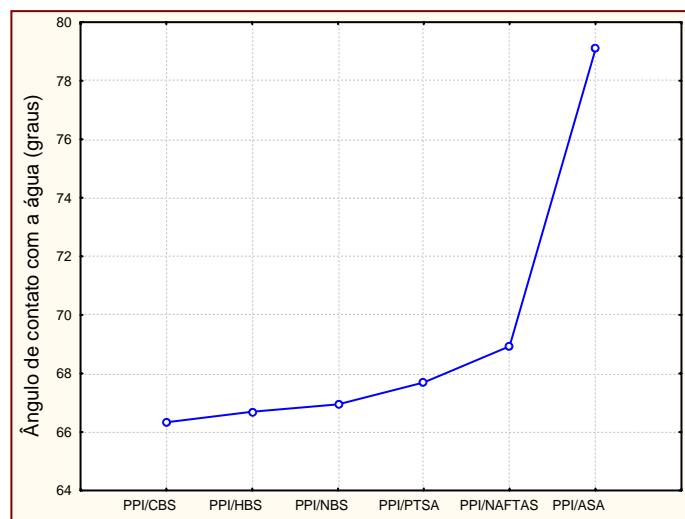


Figura 39 – Hidrofobicidade de filmes de polipirrol para a série de dopantes aromáticos.

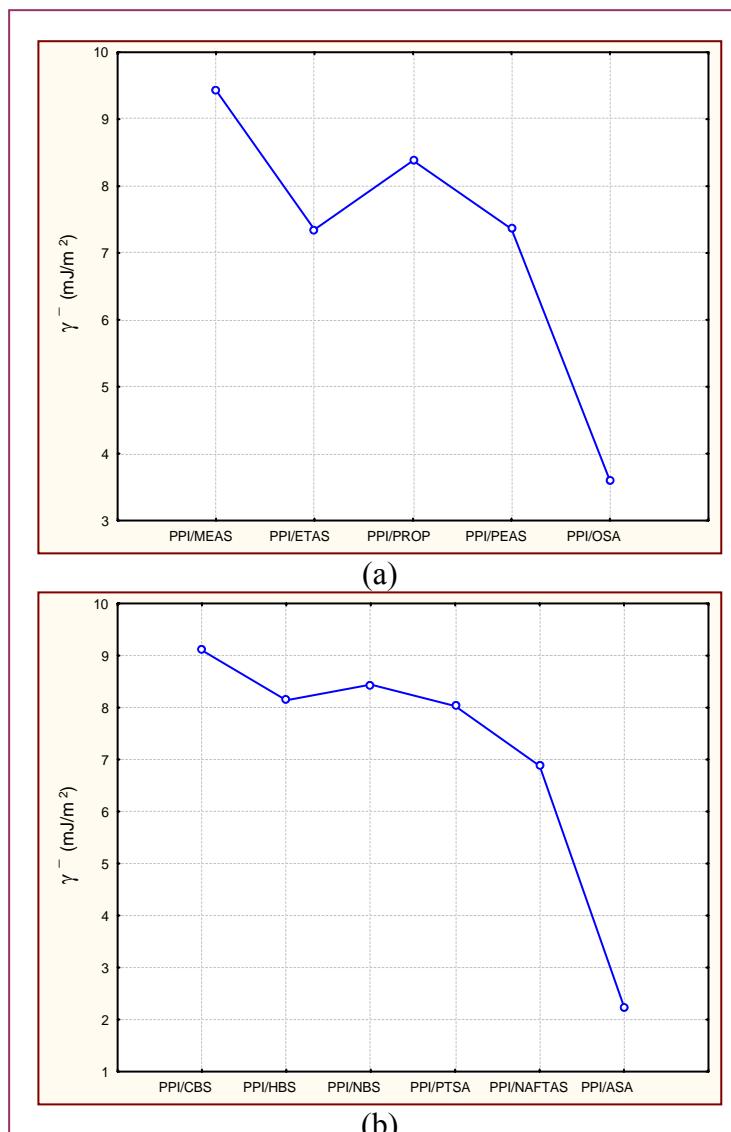


Figura 40: A componente básica da energia livre superficial dos filmes de polipirrol para a série de dopantes alquilsulfônicos(a), e a série de dopantes aromáticos(b).

Por sua vez a variação da energia livre superficial induzida pelos diferentes dopantes é mostrada na Fig. 41. Como a variação da componente dispersiva (γ_s^{LW}) é pequena para os sistemas estudados, a diferença na energia superficial é provocada pela variação da componente básica (γ_s^-) com os sistemas PPI/OSA e PPI/ASA apresentando os menores valores para a energia superficial.

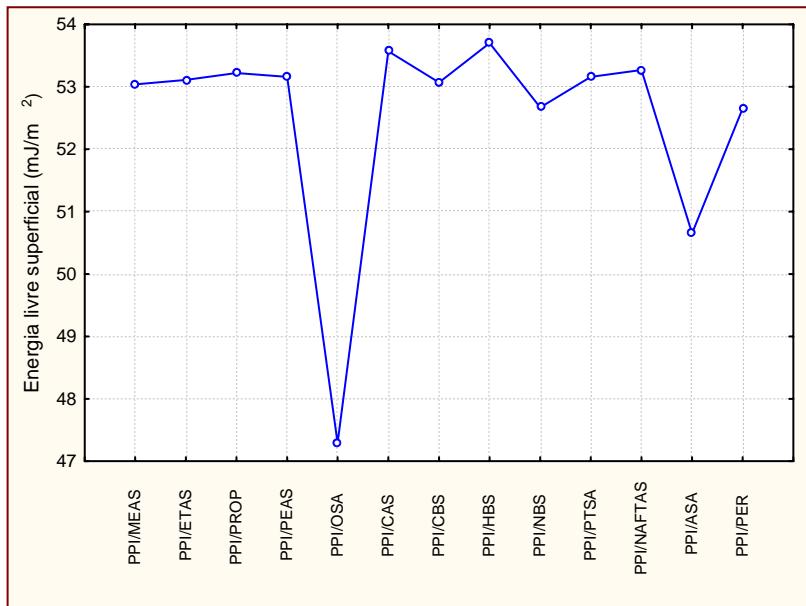


Figura 41: Energia livre superficial dos filmes de polipirrol analisados.

3.5 – Conclusões

Neste capítulo investigamos a influência da natureza de diferentes agentes dopantes sobre a hidrofobicidade, os valores da energia livre superficial e de suas componentes dispersiva e ácido-base, para treze filmes finos de polipirrol depositados em lâminas de vidro pela técnica da polimerização *in situ*.

A partir da medida do ângulo de contato de três líquidos de referência (água, etileno-glicol e diiodo-metano) sobre amostras de filmes de polipirrol, e usando a técnica de Análise de Componentes Principais (PCA) para a análise dos dados obtidos, observamos que a

primeira componente principal representa um contraste entre a hidrofobicidade e a componente básica da tensão superficial (juntamente com a componente dispersiva) com os filmes PPI/OSA e PPI/ASA os que apresentam maior caráter hidrofóbico. Verificamos também que para a série dos dopantes alquilsulfônicos, o sistema mais hidrofóbico é o PPI/OSA (com maior cadeia alifática), enquanto para os dopantes aromáticos há um aumento da hidrofobicidade com o aumento do número de anéis aromáticos sendo o PPI/ASA o maior hidrofóbico.

Identificamos aindaque a variação nos valores da energia livre superficial se deve principalmente às diferenças na componente básica da energia livre (γ_s^-), já que a componente dispersiva (γ_s^{LW}) apresenta uma pequena variação de seus valores. Os sistemas PPI/MEAS e PPI/CBS são os que apresentam os maiores valores para a componente básica da tensão superficial. Ainda como decorrência da análise de PCA, foi identificado que a segunda componente principal é essencialmente associada à componente ácida da energia livre (γ_s^+), com as superfícies dos filmes PPI/HBS, PPI/NBS e PPI/PER apresentando os maiores valores para a componente ácida .

As informações obtidas neste capítulo servirão de base para o estabelecimento de possíveis relações, entre as propriedades superficiais estudadas e a sensibilidade e a seletividade de sensores baseados em filmes de polipirrol, quando testados frente a compostos orgânicos voláteis, que serão descritos no Cap.04.

CAPÍTULO IV

SENSIBILIDADE E SELETIVIDADE FRENTE A COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

4.1 - Introdução

Embora os sensores químicos normalmente usados para análise de substâncias em fase gasosa possam se apresentar sob diferentes formas, uma configuração típica é aquela baseada em um dispositivo eletrônico, acústico ou ótico, no qual exista uma camada ativa quimicamente seletiva; ao interagir com o analito de interesse, essa camada sofre uma mudança de propriedades físicas que pode ser medida pelo dispositivo, produzindo um sinal relacionado com a concentração do analito.

A sensibilidade e a seletividade dos sensores dependem em geral de dois processos básicos: a sorção e a transdução. A progressiva sorção do analito, previamente na fase gasosa, pela camada química, leva a uma concentração das moléculas do analito na superfície do sensor. Se as moléculas sorvidas permanecem na superfície da camada seletiva, o processo é denominado de adsorção, mas se elas terminam por se dissolver dentro da camada, então o processo é denominado de absorção. Processos de sorção estão envolvidos no mecanismo de resposta de sensores químicos de gases.

Por sua vez, a transdução envolve a geração de um sinal analítico em resposta à presença das moléculas sorvidas na superfície do sensor, e a sensibilidade do dispositivo obviamente depende do grau de mudanças nas propriedades físicas do material sorvente sob sua superfície.

Os sensores de voláteis baseados em polímeros condutores funcionam como transdutores, uma vez que atuam pela conversão em sinais elétricos das respostas associadas

a uma interação do composto volátil com o material ativo (como, por exemplo, uma mudança na condutividade).

Em geral, o mecanismo da interação do volátil com o polímero não se encontra por completo esclarecido, sendo aceito que a resposta do sensor depende de parâmetros (Gardner e Bartlett, 1994) *i)* a natureza do volátil, *ii)* a cinética da reação entre o material ativo e o volátil, *iii)* a difusão do volátil dentro do polímero (material ativo), *iv)* a natureza do material sensível (estrutura física, morfologia, porosidade), e *v)* condições ambientais (pressão, temperatura, umidade).

Para analisar a resposta de um sensor baseado em polímeros, geralmente utilizamos a diferença fracional percentual da resistência, definida como;

$$DF (\%) = \left(\frac{R_t - R_o}{R_o} \right) * 100$$

e que corresponde à diferença entre o valor da resistência de um determinado sensor em um determinado tempo (R_t) e o da resistência da linha de base (R_o), isto é, aquela medida quando os sensores não estão expostos ao volátil (Gardner e Bartlett, 1994).

A preparação de sensores baseada na deposição de polímeros em substratos de ITO e os procedimentos de preparação e limpeza do substrato (ITO) foram descritos na seção de material e métodos do Capítulo 2.

Neste capítulo descreveremos os testes realizados com doze sensores baseados nos sistemas: PPi/MEAS, PPi/OSA, PPi/PER, PPi/PTSA, PPi/ASA, PPi/CBS, PPi/ETAS, PPi/NBS, PPi/PROP, PPi/PEAS, PPi/HBS e PPi/NAFTAS (ver Tabela 1 e 2 no capítulo 2). Estes sistemas foram escolhidos por serem constituídos por dopantes com estruturas diferentes, o que leva a polímeros com propriedades elétricas e óticas distintas. Para testar os sensores foram escolhidos sete compostos orgânicos voláteis (metanol, etanol, propanol-2, tetracloreto de carbono, benzeno, acetato de etila, e n-hexano) de maneira contemplar um amplo espectro de propriedades eletrônicas e químicas.

Por fim, com o objetivo de encontrar uma correlação entre as respostas obtidas e as propriedades tanto dos solventes quanto dos filmes de polipirrol utilizados como sensores, efetuamos uma análise multivariada da sensibilidade dos sensores frente aos compostos analisados.

4.2 - Reconhecimento de Padrões

Os sinais gerados pelo arranjo de sensores devem ser tratados adequadamente com técnicas de reconhecimento de padrões para a identificação da “assinatura” de cada volátil analisado. O pré-processamento do vetor resposta (os sinais de cada sensor do arranjo para um determinado volátil são usados como elementos de um vetor linha na matriz resposta) deve ser escolhido de modo a ajudar na análise dos dados. Por exemplo, pode-se decidir linearizar a saída obtida diretamente a partir dos sensores, ou então compensar flutuações na concentração do vetor resposta através de um procedimento de normalização (Gardner e Bartlett, 1994). Para sensores baseados em óxidos semicondutores ou polímeros condutores, a mudança fracional da condutância é geralmente utilizada (Gardner e Bartlett, 1994), uma vez que este procedimento ajuda a compensar a sensibilidade dos sensores à temperatura e lineariza mecanismos que gerem dependência dos resultados com a concentração. Além disso, quando o interesse não é o da determinação do valor da concentração da amostra, mas sim o de fazer uma discriminação fina entre odores, pode ser adequado normalizar o comprimento do vetor resposta à unidade, o que reduz a flutuação devido a variação de gradiente de concentração (Gardner e Bartlett, 1994).

4.2.1 – Análise de Componentes Principais (PCA)

Grandes tabelas de dados geralmente possuem uma enorme quantidade de informação, que se faz menos evidente quando os dados são complexos demais para serem facilmente interpretados. A análise de componentes principais (PCA, do inglês Principal Component Analysis) é um método de projeção que ajuda a visualização da informação contida em uma tabela de dados (Sharaf et al. 1986, Massart et al. 1997). A análise de componentes principais pode indicar se, por exemplo, uma determinada amostra é semelhante a outra ou não, ou então qual variável mais contribui para a diferenciação entre elas e quais as variáveis que contribuem da mesma maneira, isto é, são mais ou menos correlacionadas entre si. Com a técnica de PCA também é possível detectar padrões no conjunto de amostras (agrupamentos) e, finalmente, quantificar a quantidade de informação presente em cada PC (do inglês, Principal Component) retida no modelo. Nesse contexto, informação, via análise de componentes principais, é sinônimo de variância. Extrair informação a partir da tabela de dados consiste em encontrar o que faz uma amostra ser diferente de outra. Duas amostras são consideradas similares se apresentam valores “próximos” para a maioria das variáveis, o que significa terem coordenadas próximas no espaço multidimensional, isto é, os dois pontos correspondentes são localizados na mesma região. Por outro lado, duas amostras serão consideradas diferentes se estiverem distanciadas no espaço multidimensional.

Desse modo, a técnica PCA tem como objetivo encontrar a direção ao longo da qual a distância entre as diferentes amostras é maior, isto é, a combinação linear das variáveis iniciais na qual as amostras mais se diferenciam. Essas direções, chamadas de componentes principais (“PCs”), são computadas de tal maneira que a primeira PC é aquela que contém mais informação (maior variância explicada). A segunda PC, ortogonal à primeira, contém a máxima variância residual, e assim por diante. Após a extração de todas as “PCs”, elas

formam um novo conjunto de coordenadas com duas vantagens sobre o conjunto original: são ortogonais e são calculadas em ordem decrescente de importância, de modo que cada PC contém menos informação que a anterior (Sharaf et al., 1986, Massart et al., 1997).

A determinação das PCs envolve duas etapas: translação dos dados para a origem e rotação em torno da origem. Seja a matriz \mathbf{X} do tipo $n \times m$, onde n corresponde aos objetos (amostras) e m representa as variáveis (propriedades) dos objetos. Antes da extração das PCs, geralmente é utilizado um algoritmo para pré-processamento dos dados, sendo os procedimentos mais comuns a centralização dos dados em sua média (translação) e o autoescalonamento. Centrar os dados na média assegura que as variáveis passam a ter média zero (pois se subtrai a média da coluna de cada valor dessa coluna). Já no autoescalonamento os dados são centrados na média e divididos por seus respectivos desvios padrão, o que faz com que, depois da transformação, cada variável fique com variância unitária. Como variância é sinônimo de informação, todas as variáveis autoescalonadas têm a mesma quantidade de informação.

O escalonamento é obrigatório para variáveis com unidades diferentes, já que uma combinação linear de grandezas distintas não faz sentido. Se as variáveis são autoescalonadas, então os eixos das "PCs" são os autovetores da matriz de correlação, com o primeiro autovetor correspondendo ao maior autovalor. Os eixos das PC são conhecidos também como variáveis latentes. As direções dessas variáveis são especificadas por vetores p (pesos), que são os autovetores da matriz de correlação. As projeções da matriz de dados autoescalonados sobre esses vetores são os vetores dos escores t , cujos elementos são coordenadas dos objetos nos eixos PC.

4.2.2 - Principais Resultados de uma PCA

Em uma análise de componentes principais (PCA), os principais resultados após o pré-processamento da matriz de dados e a extração das componentes principais estão listados a seguir, juntamente com os seus respectivos significados:

Variância – diz quanta informação é modelada por cada PC. De fato, a importância de uma componente principal é expressa em termos de variância, que pode ser expressa de dois modos:

Variância explicada – é a variância contida na PC considerada.

Variância residual – revela quanta informação ainda permanece no conjunto de dados após a retirada da informação representada pelas componentes incluídas no modelo.

Pesos (loadings) – descrevem a estrutura de dados em termos de correlação entre variáveis. O peso de cada variável em uma PC reflete o quanto essa variável contribui para a PC. Em termos geométricos, o peso é o cosseno do ângulo entre a variável e a PC considerada; um pequeno ângulo (isto é, uma alta correlação entre a variável e a PC) indica um alto peso (que pode variar entre -1 e $+1$).

Escores (scores) – descrevem a estrutura de dados em termos de padrões de amostras e, mais geralmente, mostram as diferenças ou semelhanças entre as amostras. Cada amostra tem um escore em cada PC, refletindo sua localização ao longo da PC (as coordenadas da amostra na PC).

4.3 - Caracterização Elétrica

No regime de campos elétricos baixos, o comportamento elétrico dos filmes com diferentes condutâncias é ôhmico. Para a utilização dos sensores em dispositivos eletrônicos

fizemos inicialmente o levantamento das curvas I x V para diferentes filmes (Fig. 42). Em todas essas medições foi utilizada a técnica de duas pontas, com garras banhadas a ouro com os contatos com os eletrodos planos feitos de ITO. Para as medidas foi utilizada uma fonte/multímetro digital (Keithley, modelo 2400, EUA).

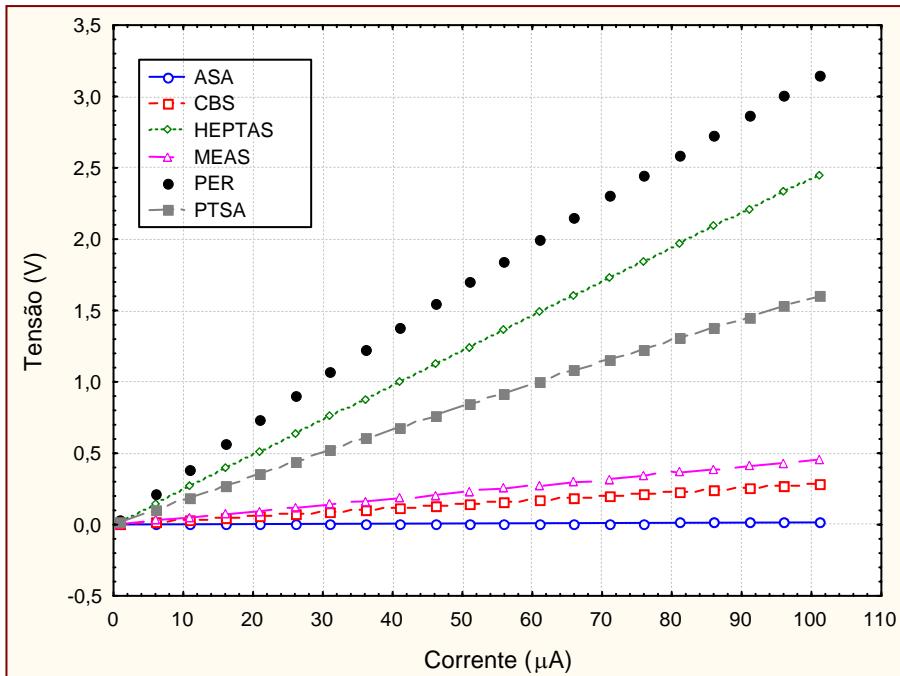


Figura 42 – Curva I x V para os diferentes sensores (filmes de polipirrol dopado depositados sobre ITO).

4.4 – Sensibilidade e Seletividade Frente a Compostos Orgânicos Voláteis

4.4.1 – Metodologia dos testes

Nesta fase inicial, os testes realizados envolveram a análise individual de cada sensor com os compostos orgânicos voláteis etanol, metanol, 2-propanol, tetracloreto de carbono, benzeno, acetato de etila e hexano. Inicialmente, para a obtenção da linha de base a aquisição dos dados foi realizada durante cerca de 5 minutos sem a presença do volátil a ser analisado. Em seguida, o padrão de variação da resistência do sensor foi monitorado durante 10 minutos

de exposição ao vapor de cada substância examinada. Um sistema de amostragem estática foi utilizado, tanto para assegurar que o aroma da amostra apresentado ao sensor fosse reproduzível, quanto para minimizar a possibilidade de contaminação (Hodgins, 1995).

A câmara de teste consistiu em um dispositivo no formato de um tubo de ensaio (78,0 mL de volume) contendo 20 mL da substância volátil a ser analisada (Fig. 43).



Figura 43 – Foto do dispositivo de testes da sensibilidade dos sensores.

4.4.2 – Resultados

A Tabela 13 apresenta a resposta média de três análises dos sensores frente aos voláteis estudados, em termos da diferença fracional da resistência. Na Fig. 44, a sensibilidade de cada sensor frente aos compostos orgânicos voláteis analisados, após 10 minutos de exposição, é mostrada em termos da diferença fracional percentual. Embora todos os sensores apresentem sensibilidade aos compostos orgânicos voláteis, observado-se que essa sensibilidade diminui progressivamente quando passamos do metanol para o hexano: há uma diferença na intensidade das respostas dos sensores, com uma maior sensibilidade sendo observada para os compostos polares (metanol, etanol, propanol-2 e acetato de etila), com

uma acentuada diminuição na intensidade do sinal para os compostos apolares (hexano, tetracloreto de carbono e benzeno).

Tabela 13 – Resposta média em termos da diferença fracional da resistência dos sensores.

	MEAS	OSA	PER	PTSA	ASA	CBS	ETAS	NBS	PROP	PEAS	HBS	NAFTAS
Met	9,36	16,67	16,26	19,94	3,01	19,69	24,46	13,32	13,34	14,09	11,60	8,89
Eta	5,13	6,70	7,42	10,49	1,01	12,23	12,04	9,18	8,67	10,66	6,87	4,37
Prop2	4,57	2,77	2,43	4,69	0,37	2,93	8,54	2,98	1,56	5,21	2,36	1,19
Acet	3,25	1,10	1,54	3,00	0,29	2,14	3,65	2,20	0,71	2,51	0,81	1,00
Bem	1,86	3,96	2,98	1,36	0,58	1,95	1,54	1,56	0,78	2,21	1,49	0,15
TC	0,54	2,13	1,47	0,31	0,46	3,57	2,85	1,69	0,42	0,99	0,31	0,06
HEX	0,87	1,82	1,67	0,04	0,14	1,20	4,14	1,65	0,04	0,16	0,08	0,07

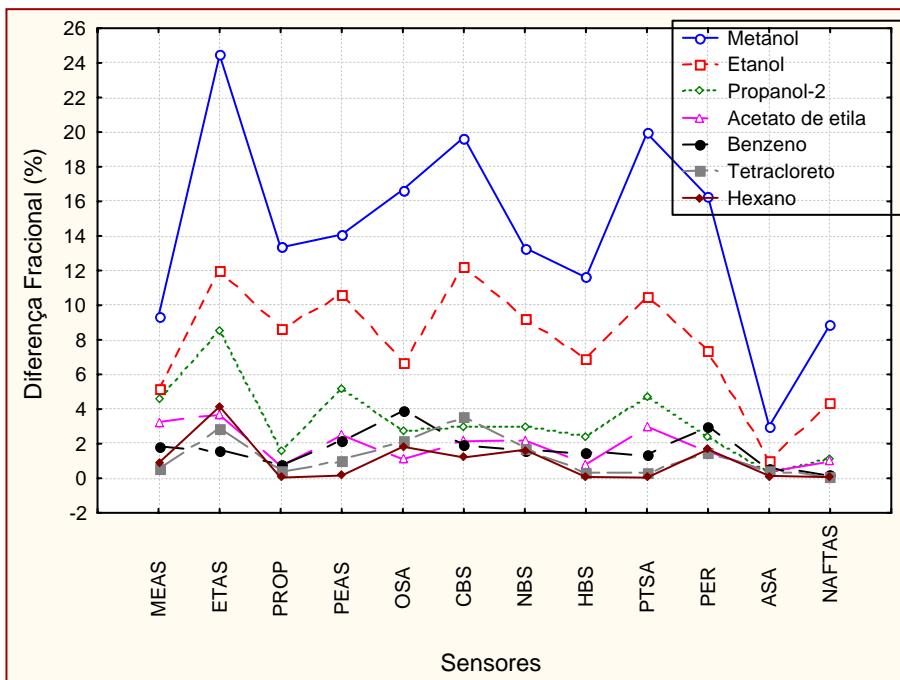


Figura 44 – Diferença Fracional dos sensores frente aos compostos orgânicos voláteis analisados, após 10 minutos de exposição.

Na Fig. 45, onde é mostrada a sensibilidade de cada sensor frente aos compostos polares analisados, quando podemos observar que o padrão de resposta do arranjo dos sensores é distinto para o metanol, o etanol, o propanol-2 e o acetato de etila. Deve ser observado que embora haja uma semelhança entre os perfis dos compostos analisados, a intensidade do sinal dos sensores parece ser o fator determinante na diferenciação dos compostos, tanto que existe inclusive uma diferença de assinatura dos compostos que formam a série homologa dos álcoois (metanol, etanol e propanol-2).

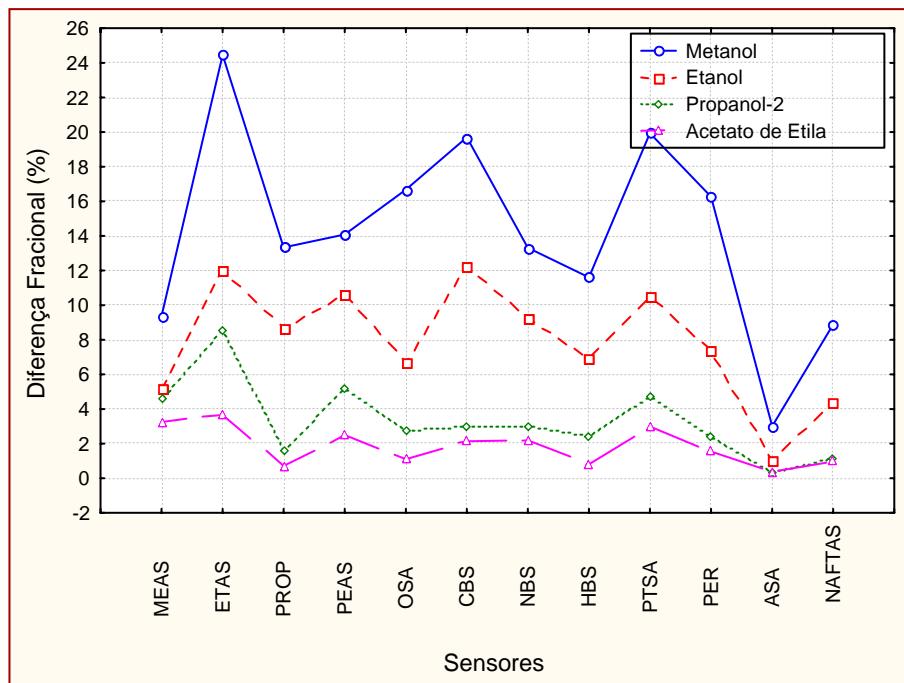


Figura 45 – Diferença Fracional dos sensores frente aos compostos orgânicos voláteis polares examinados, após 10 minutos de exposição estática a seu vapor.

Na Fig. 46 é exibida a diferença fracional percentual dos sensores frente aos compostos apolares. Mais uma vez podemos notar a existência de uma semelhança no perfil da assinatura dos compostos, muito embora o perfil apresentado para os compostos apolares seja diferente daquele exibido para os compostos polares.

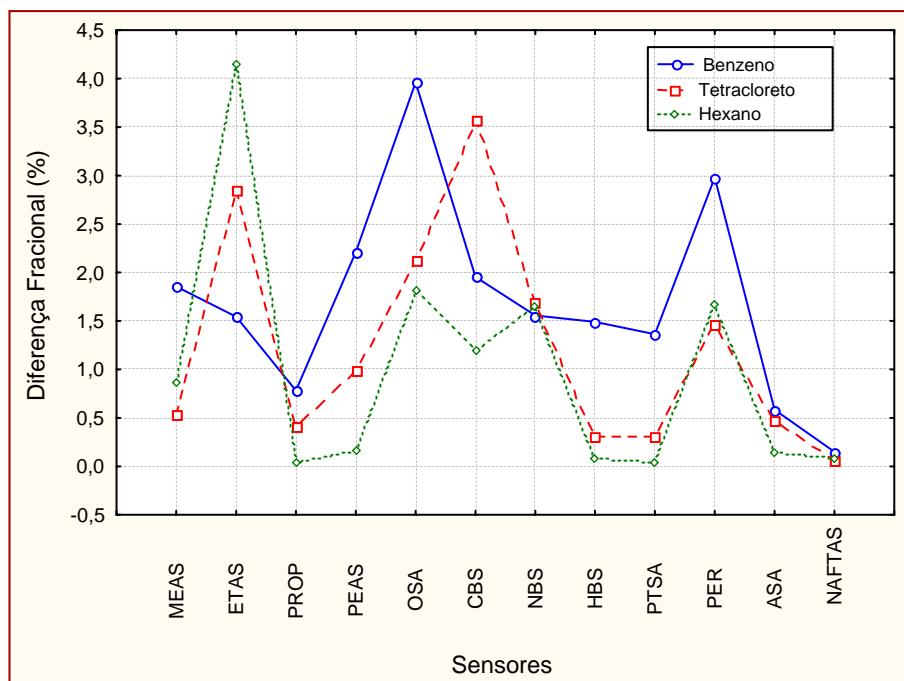


Figura 46 – Diferença Fracional dos sensores frente aos compostos orgânicos apolares, após 10 minutos de exposição estática a seu vapor.

De modo a permitir uma melhor diferenciação da resposta de cada um dos voláteis analisados, é conveniente dispor os sensores sob a forma de um arranjo, agrupando as respostas de cada sensor a uma determinada substância, na expectativa de que os padrões de resposta obtidos sejam suficientemente distintos.

Para o reconhecimento dos padrões gerados pelo arranjo de sensores em resposta à presença das substâncias analisadas, utilizamos a análise de componentes principais (PCA). Para essas análises, a diferença fracional na resposta dos sensores foi utilizada como dado de entrada e o algoritmo adotado para o pré-processamento da matriz de dados foi o auto-escalonamento. Todos os cálculos foram realizados com o uso do software Statistica 6.0 (Statsoft, EUA). Para cada volátil foram realizadas análises em triplicata; cada volátil está representado pela notação: metanol(M), etanol (ET), propanol-2(P), acetato de etila(AC), benzeno(B), tetracloreto de carbono(TC) e hexano(H), os índices indicam as análises efetuadas. Como pode ser observado na Tabela 14, existe para alguns sensores uma grande diferença na sensibilidade frente a diferentes voláteis, que chega a variar por algumas ordens de grandeza.

Tabela 14 – Matriz original de dados em termos da diferença fracional da resistência dos sensores.

	MEAS	OSA	PER	PTSA	ASA	CBS	ETAS	NBS	PROP	PEAS	HBS	NAFTAS
M1	9,45	18,65	17,94	19,51	2,86	20,96	30,59	15,26	12,87	13,77	10,61	8,89
M2	10,34	18,43	16,66	19,07	2,63	19,18	21,95	12,90	13,39	13,89	12,34	8,55
M3	8,30	12,94	14,19	21,25	3,54	18,93	20,85	11,80	13,75	14,60	11,85	9,22
ET1	4,77	5,53	8,77	9,67	0,97	12,94	13,89	10,60	10,32	8,62	6,94	4,51
ET2	4,85	5,38	6,71	9,53	1,03	12,18	10,62	9,75	9,02	11,62	7,49	4,34
ET3	5,77	9,18	6,77	12,28	1,02	11,58	11,62	7,19	6,68	11,73	6,19	4,27
P1	4,79	2,77	2,33	4,83	0,30	2,72	9,30	2,66	1,39	5,27	2,37	1,36
P2	4,46	2,97	3,13	4,85	0,42	2,72	7,64	3,41	1,84	5,22	2,47	1,06
P3	4,45	2,58	1,83	4,38	0,38	3,35	8,67	2,86	1,44	5,13	2,23	1,14
AC1	3,57	1,19	1,97	3,30	0,33	2,59	3,80	3,18	0,40	2,33	0,87	0,97
AC2	3,24	1,31	1,64	3,33	0,23	1,73	3,08	1,23	1,24	2,51	0,77	1,12
AC3	2,95	0,81	1,00	2,37	0,30	2,10	4,07	2,18	0,50	2,68	0,79	0,91
B1	2,28	3,00	3,09	1,26	0,59	1,39	1,30	1,43	0,83	2,51	1,20	0,17
B2	1,78	3,11	3,00	1,48	0,53	2,30	1,17	1,57	0,57	1,93	1,62	0,14
B3	1,51	5,78	2,85	1,35	0,63	2,17	2,16	1,67	0,95	2,19	1,65	0,14
TC1	0,62	2,39	1,56	0,34	0,41	2,80	4,11	2,23	0,63	0,38	0,41	0,09
TC2	0,45	1,61	1,45	0,28	0,50	3,72	1,67	1,41	0,32	1,05	0,30	0,04
TC3	0,55	2,39	1,40	0,30	0,48	4,20	2,76	1,44	0,30	1,54	0,21	0,06
H1	1,28	1,92	1,59	0,03	0,10	1,13	5,19	1,34	0,01	0,14	0,10	0,07
H2	0,49	1,70	1,73	0,04	0,17	1,29	4,08	1,02	0,05	0,14	0,07	0,05
H3	0,85	1,85	1,70	0,05	0,15	1,19	3,16	2,59	0,05	0,20	0,07	0,09

Dessa maneira, para o cálculo efetivo das componentes principais foi utilizada a matriz de dados em termos do logaritmo das respostas dos sensores, como mostrado na Tabela 15.

Tabela 15 – Matriz contendo os logaritmos das respostas dos sensores.

	MEAS	OSA	PER	PTSA	ASA	CBS	ETAS	NBS	PROP	PEAS	HBS	NAFTAS
M1	0,975	1,271	1,254	1,290	0,456	1,321	1,486	1,184	1,110	1,139	1,026	0,949
M2	1,015	1,266	1,222	1,280	0,420	1,283	1,341	1,111	1,127	1,143	1,091	0,932
M3	0,919	1,112	1,152	1,327	0,549	1,277	1,319	1,072	1,138	1,164	1,074	0,965
ET1	0,679	0,743	0,943	0,985	-0,013	1,112	1,143	1,025	1,014	0,936	0,841	0,654
ET2	0,686	0,731	0,827	0,979	0,013	1,086	1,026	0,989	0,955	1,065	0,874	0,637
ET3	0,761	0,963	0,831	1,089	0,009	1,064	1,065	0,857	0,825	1,069	0,792	0,630
P1	0,680	0,442	0,367	0,684	-0,523	0,435	0,968	0,425	0,143	0,722	0,375	0,134
P2	0,649	0,473	0,496	0,686	-0,377	0,435	0,883	0,533	0,265	0,718	0,393	0,025
P3	0,648	0,412	0,262	0,641	-0,420	0,525	0,938	0,456	0,158	0,710	0,348	0,057
AC1	0,553	0,076	0,294	0,519	-0,481	0,413	0,580	0,502	-0,398	0,367	-0,060	-0,013
AC2	0,511	0,117	0,215	0,522	-0,638	0,238	0,489	0,090	0,093	0,400	-0,114	0,049
AC3	0,470	-0,092	0,000	0,375	-0,523	0,322	0,610	0,338	-0,301	0,428	-0,102	-0,041
B1	0,358	0,477	0,490	0,100	-0,229	0,143	0,114	0,155	-0,081	0,400	0,079	-0,770
B2	0,250	0,493	0,477	0,170	-0,276	0,362	0,068	0,196	-0,244	0,286	0,210	-0,854
B3	0,179	0,762	0,455	0,130	-0,201	0,336	0,334	0,223	-0,022	0,340	0,217	-0,854
TC1	-0,208	0,378	0,193	-0,469	-0,387	0,447	0,614	0,348	-0,201	-0,420	-0,387	-1,046
TC2	-0,347	0,207	0,161	-0,553	-0,301	0,571	0,223	0,149	-0,495	0,021	-0,523	-1,398
TC3	-0,260	0,378	0,146	-0,523	-0,319	0,623	0,441	0,158	-0,523	0,188	-0,678	-1,222
H1	0,107	0,283	0,201	-1,523	-1,000	0,053	0,715	0,127	-1,523	-0,854	-1,000	-1,155
H2	-0,310	0,230	0,238	-1,398	-0,770	0,111	0,611	0,009	-1,301	-0,854	-1,155	-1,301
H3	-0,071	0,267	0,230	-1,301	-0,824	0,076	0,500	0,413	-1,301	-0,699	-1,155	-1,046

Os valores obtidos para as variâncias percentuais explicada e acumulada (Sharaf et al., 1986) correspondentes às três primeiras componentes principais estão apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16 - Variância explicada e acumulada

	Explicada	Acumulada
PC1	82,32 %	82,32 %
PC2	7,76 %	90,08 %
PC3	5,48 %	95,56%

De acordo com o observado na Tabela 16, 90% da informação pode ser analisada com base apenas nas duas primeiras componentes. Na Fig. 47 é apresentado o gráfico dos pesos (a) e dos escores (b) para as duas primeiras componentes. Analisando o gráfico de escores, pode-se notar que ao longo da coordenada correspondente à primeira componente principal (PC1) existe uma clara ordenação dos compostos do metanol para o hexano (metanol, etanol, propanol-2, benzeno, acetato de etila, tetracloreto de carbono e hexano).

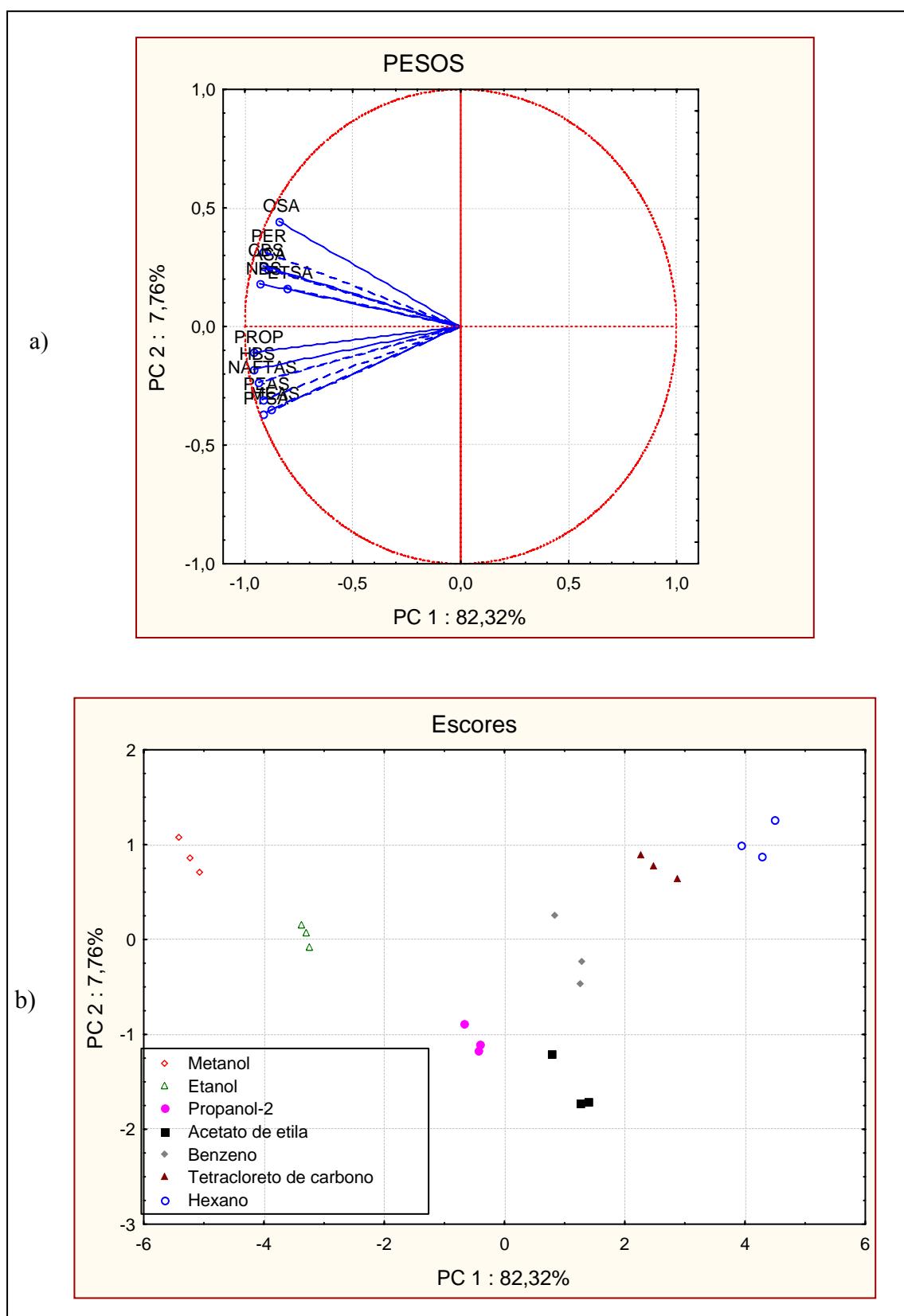


Figura 47 – Gráfico dos pesos (a) e dos escores (b) para as duas primeiras componentes principais.

4.5 - Correlacionando a natureza dos voláteis e as propriedades superficiais do polipirrol com a sensibilidade dos sensores: “Em busca de variáveis latentes”.

A análise das respostas dos sensores efetuada na secção anterior mostrou que o arranjo de sensores apresenta sensibilidade aos compostos analisados. Por sua vez a utilização da técnica de análise multivariada (PCA), revela que o arranjo de sensores produz uma ordenação dos compostos orgânicos voláteis analisados, com a intensidade das respostas dos sensores diminuindo do metanol para o hexano e apresentando menor intensidade do sinal para os compostos apolares (Fig. 47).

Com o objetivo de analisar não apenas quais as propriedades dos voláteis orgânicos analisados que estariam correlacionadas com a sensibilidade apresentada pelos sensores, mas também a maneira como essa sensibilidade dependeria das propriedades dos filmes de polipirrol, foram selecionadas para uma investigação mais detalhada das propriedades momento de dipolo, potencial de ionização e constante dielétrica (Weast, R.C., 1976), e ainda os parâmetros de solvatação (Grate e Abraham, 1991) para os vapores orgânicos utilizados nos testes.

O processo de absorção pode ser considerado em termos de um modelo de solubilidade (Grate e Abraham, 1991) com etapas endoenergética e exoenergética. Nesse modelo, as moléculas do volátil dissolvem-se dentro do material sorvente, ou seja, são o soluto, enquanto o material sorvente é o solvente. A criação de uma cavidade dentro do solvente envolve a ruptura de interações solvente/solvente (endoenergética). Quando a cavidade é preenchida com o soluto, interações atrativas são formadas entre o soluto e o solvente; essas interações, que são exoenergéticas, favorecem o processo de sorção e, por definição, são interações de solubilidade. As propriedades das moléculas que contribuem para formar essas interações são referidas como suas propriedades de solubilidade.

Entre as interações relevantes para a sorção de vapores orgânicos estão incluídas as ligações tipo ligação de hidrogênio, dipolo/dipolo, dipolo/dipolo induzido e dipolo induzido/dipolo induzido. As três últimas interações, respectivamente conhecidas como interações de orientação, de indução e de dispersão, são conjuntamente denominadas interações de van der Waals. Por sua vez, as ligações por pontes de hidrogênio envolvem uma interação direcional entre sítios de hidrogênio ácido (tipicamente átomos de hidrogênio presentes em grupos hidroxila) e sítios de natureza básica (como pares de elétrons isolados de oxigênio ou nitrogênio).

Parâmetros de solvatação têm sido desenvolvidos para descrever a tendência de moléculas de um soluto participar das interações descritas anteriormente. Os principais parâmetros envolvidos nos processo de sorção são: i) parâmetros de ligação de hidrogênio ácido (α_2^H) e básico (β_2^H), derivados de medidas termodinâmicas sobre complexação de ligação de hidrogênio e relacionado com a energia livre de Gibbs, ii) polarizabilidade (R_2), que é a medida quantitativa da capacidade do soluto para interagir com o solvente através de pares de elétrons n ou π (calculada a partir do excesso de refração molar), iii) dipolaridade (π_2^H), que mede a capacidade do composto estabilizar uma carga vizinha ou um dipolo e é determinada a partir de medidas do coeficiente de partição de solutos sobre fases estacionárias de cromatografia gás–líquido e está relacionada com a energia livre, iv) dispersão/cavidade ($\log L^{16}$) que é relacionada com a energia livre de Gibbs e calculada a partir do coeficiente de partição gás–líquido do soluto sobre hexadecano (este fator é uma medida combinada de interações de dispersão exoenergética, levando a um aumento do $\log L^{16}$ e ao custo endoenergético de formação da cavidade que leva a uma diminuição em $\log L^{16}$) (Grate e Abraham, 1991).

4.5.1 – Análise da correlação entre a Sensibilidade dos Sensores e as Propriedades dos Voláteis.

Inicialmente será analisado se existe alguma correlação entre as respostas dos sensores para os compostos testados (Tabela 13) e os valores das propriedades dos solventes listadas na Tabela 17. Utilizaremos a análise de componentes principais para uma matriz de dados formada pelas respostas dos sensores (a diferença fracional de sua resistência elétrica) para cada um dos compostos analisados e as propriedades dos solventes. Essa matriz de dados é mostrada na Tabela 18.

A variância percentual explicada (Sharaf et al. 1986) pelas duas primeiras componentes principais é de 83%, chegando a 93% quando incluímos a terceira componente principal (Tabela 19). Na Figura 48 são mostrados os gráficos dos escores e dos pesos para as duas primeiras componentes principais. No gráfico dos escores (Fig. 48b) pode ser observada ao longo da primeira componente principal (PC1), uma ordenação dos compostos analisados em função da polaridade, com a formação de dois agrupamentos de compostos (apolares e polares).

Tabela 19 - Variância explicada e acumulada

	<i>Explicada</i>	<i>Acumulada</i>
PC1	71,94 %	71,94 %
PC2	11,38 %	83,32 %
PC3	10,15%	93,47 %

A partir do gráfico dos pesos (Fig. 48a), podemos inferir a respeito da influência das propriedades dos solventes, na ordenação dos compostos observada no gráfico dos escores (Fig. 48b). Na PC1, notamos que todos os sensores encontram-se mais à esquerda (apresentam um alto valor absoluto dos pesos), indicando que os mesmos respondem com maior intensidade do sinal (diferença fracional) para as substâncias que também se encontram mais à esquerda no gráfico dos escores. Ainda na PC1, constatamos que as propriedades

constante dielétrica, acidez, basicidade e momento de dipolo também se encontram mais a esquerda, revelando que contribuíram com mais intensidade para os compostos situados mais à esquerda no gráfico dos escores.

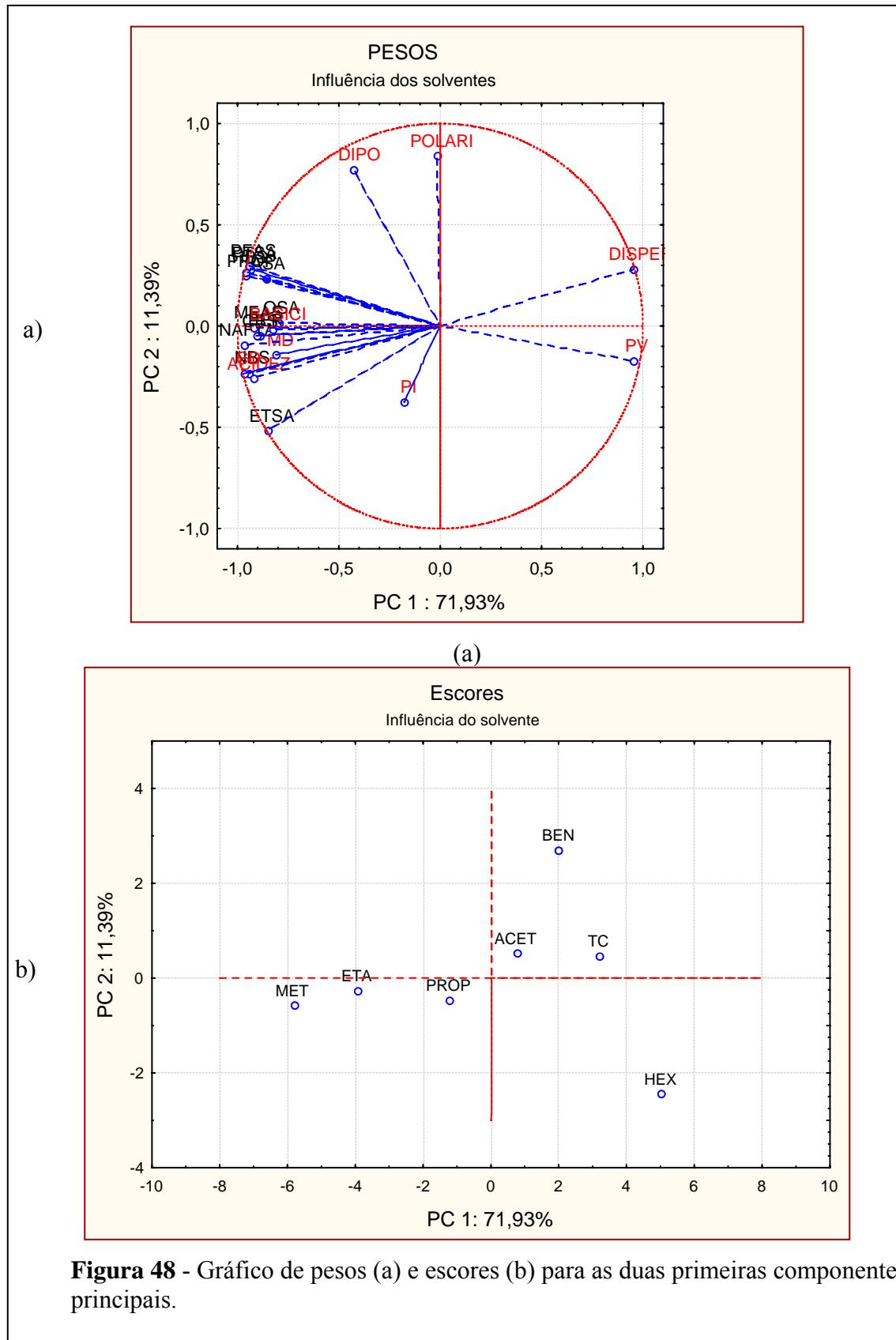


Tabela 17 - Matriz de dados com as propriedades dos compostos orgânicos voláteis.

Composto	Polarizabilidade	Dipolaridade	Acidez	Basicidade	Dispersão/Cavidade	Momento de dipolo	Constante Dielétrica	Potencial de Ionização	Pressão de Vapor
	R_2	π_2^H	α_2^H	β_2^H	$\log L^{16}$	$\mu(D)$	ϵ	P.I(ev)	PV(mmHg)
n-Hexano	0,00	0,00	0,00	0,00	2,67	0,00	1,89	10,18	$2,14 \times 10^{-5}$
Tetraclorometano	0,46	0,38	0,00	0,00	2,82	0,00	2,24	11,47	$1,43 \times 10^{-5}$
Acetato de etila	0,11	0,62	0,00	0,45	2,31	1,78	6,00	10,11	$8,14 \times 10^{-6}$
Metanol	0,28	0,44	0,43	0,47	0,97	1,70	32,63	10,84	$1,79 \times 10^{-6}$
Etanol	0,25	0,42	0,37	0,48	1,49	1,69	24,30	10,49	$5,71 \times 10^{-7}$
Propanol-2	0,21	0,36	0,33	0,56	1,76	1,66	18,30	10,15	$7,83 \times 10^{-6}$
Benzeno	0,61	0,52	0,00	0,14	2,79	0,00	2,28	9,24	$1,26 \times 10^{-5}$

Tabela 18 - Matriz de dados com o sinal dos sensores e as propriedades dos compostos orgânicos voláteis.

	MEAS	OSA	PER	PTSA	ASA	CBS	ETAS	NBS	PROP	PEAS	HBS	NAFTA	POL	DIPO	ACID	BAS	DISPER	MD	CD	PI	PV
Metanol	0,971	1,222	1,211	1,300	0,479	1,294	1,389	1,125	1,125	1,149	1,065	0,949	0,278	0,440	0,430	0,470	0,970	1,700	32,630	10,840	1,79E-06
Etanol	0,710	0,826	0,870	1,021	0,003	1,088	1,081	0,963	0,938	1,028	0,837	0,641	0,246	0,420	0,370	0,480	1,485	1,690	24,300	10,490	5,71E-07
Propanol-2	0,660	0,443	0,386	0,671	-0,436	0,467	0,931	0,474	0,192	0,717	0,372	0,074	0,212	0,360	0,330	0,560	1,764	1,660	18,300	10,150	7,83E-06
Acetato de etila	0,512	0,043	0,187	0,477	-0,543	0,330	0,562	0,342	-0,147	0,399	-0,092	0,000	0,106	0,620	0,000	0,450	2,314	1,780	6,000	10,110	8,14E-06
Benzeno	0,269	0,598	0,474	0,135	-0,234	0,291	0,188	0,192	-0,106	0,344	0,173	-0,824	0,610	0,520	0,000	0,140	2,786	0,000	2,284	9,240	1,26E-05
Tetracloroeteno de carbono	-0,268	0,328	0,167	-0,513	-0,334	0,553	0,454	0,229	-0,377	-0,004	-0,513	-1,198	0,458	0,380	0,000	0,000	2,823	0,000	2,238	11,470	1,43E-05
Hexano	-0,059	0,261	0,224	-1,398	-0,854	0,080	0,617	0,217	-1,436	-0,796	-1,097	-1,155	0,000	0,000	0,000	0,000	2,668	0,000	1,890	10,180	2,14E-05

Com o objetivo de facilitar a visualização e a interpretação do gráfico dos pesos e dos escores (Fig. 48), separamos os resultados obtidos para as duas primeiras componentes, como mostrado na Fig. 49 e Fig. 50.

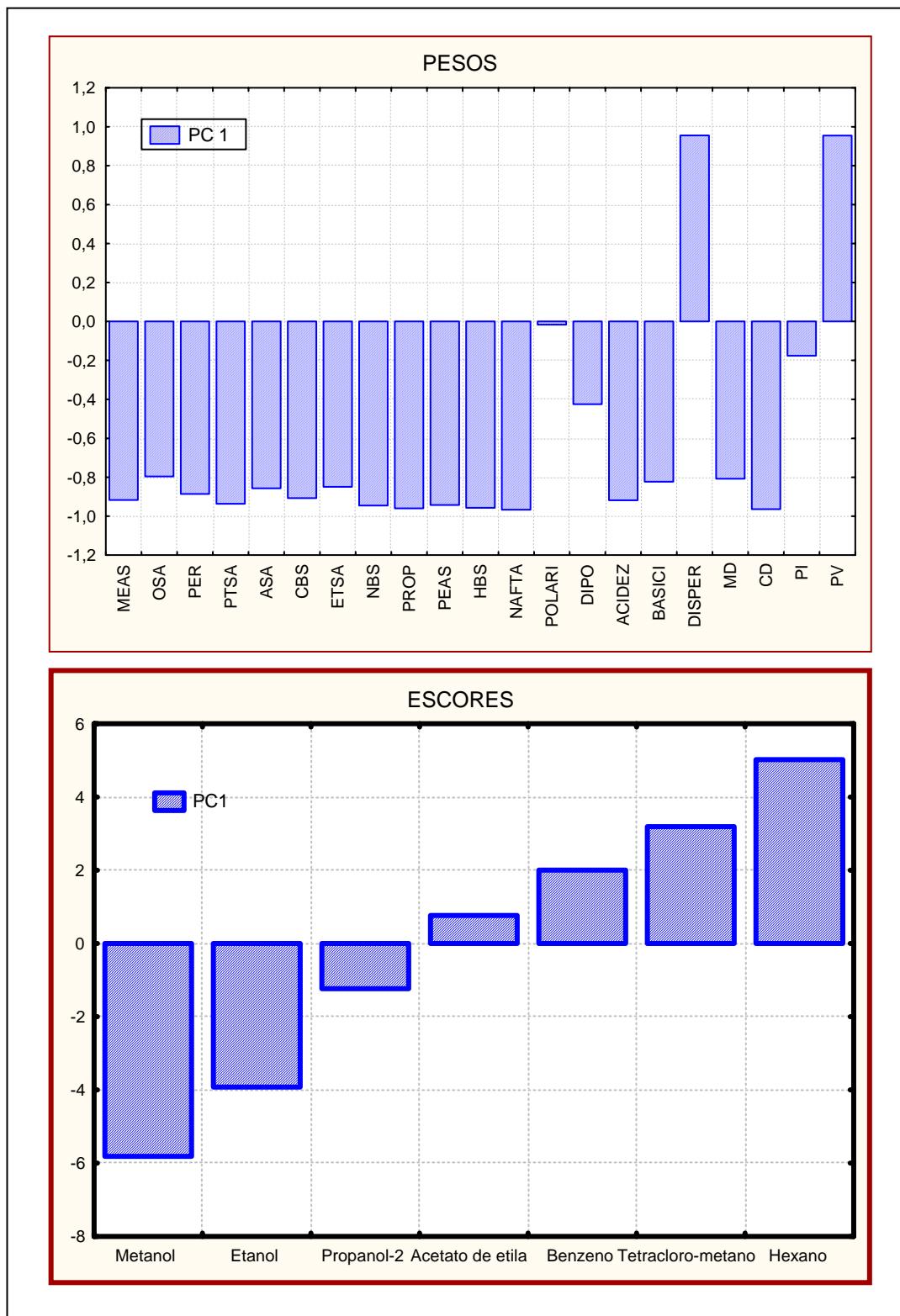


Figura 49 - Pesos e escores para a primeira componente principal.

Na PC1 (Fig. 49) no gráfico dos pesos pode ser notada uma correlação positiva entre as respostas dos sensores e as propriedades: constante dielétrica, momento de dipolo, acidez e basicidade e um contraste com as propriedades dispersão e pressão de vapor.

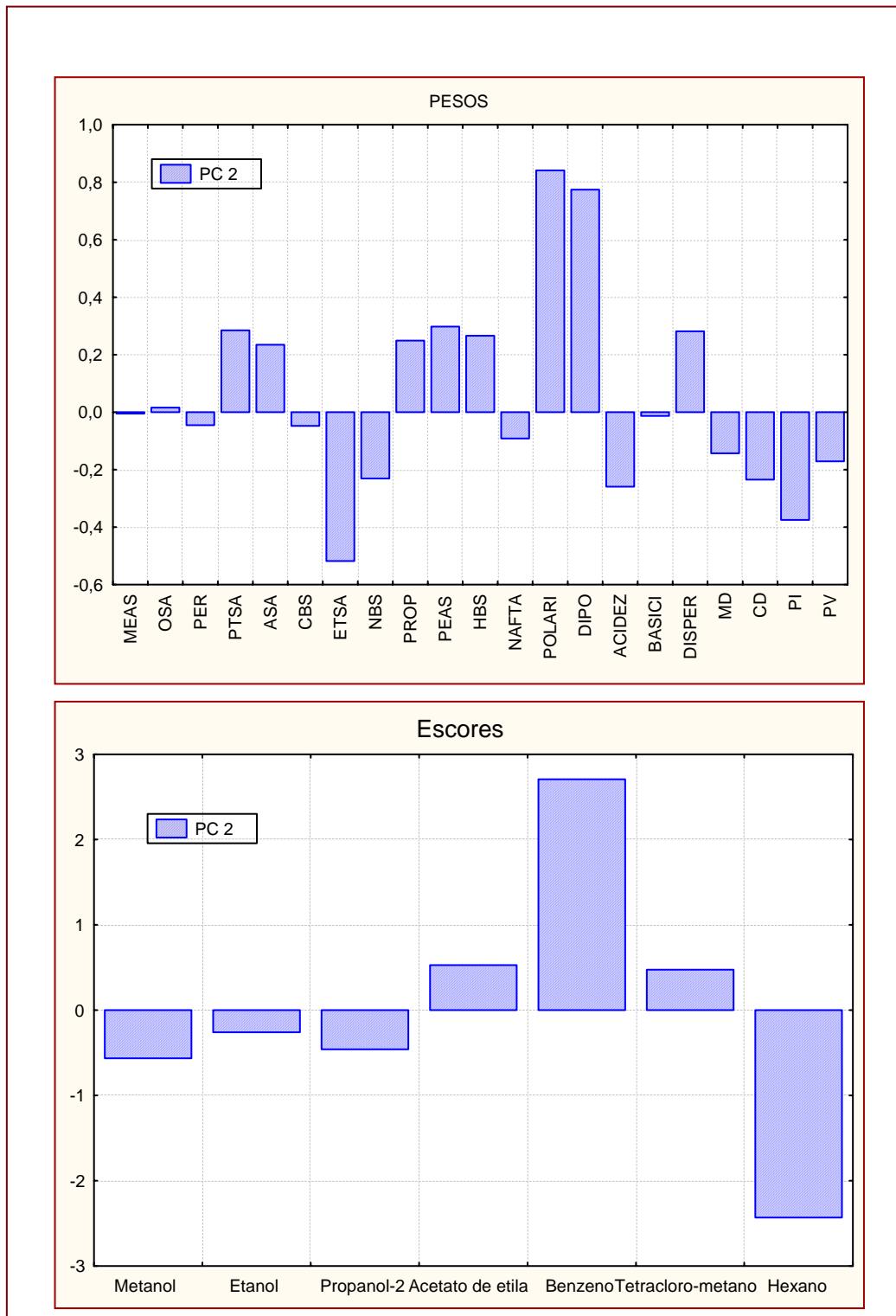


Figura 50 - Pesos e escores para a segunda componente principal

Na PC2 (Fig. 50), no gráfico dos pesos pode ser observado um contraste entre as propriedades dipolaridade e polarizabilidade (sensores PPi/PEAS, e PPi/PTSA) versus potencial de ionização, constante dielétrica e pressão de vapor (sensores PPi/ETAS e PPi/NBS). Isso indica que os sensores PPi/PEAS e PPi/PTSA apresentam uma boa sensibilidade ao benzeno, enquanto os sensores PPi/ETAS e PPi/NBS possuem uma boa sensibilidade ao hexano.

4.5.2 – Correlação da Sensibilidade dos Sensores Frente as Propriedades dos Filmes

Todas as análises realizadas na seção anterior foram efetuadas com o objetivo de encontrar correlações entre as propriedades dos compostos orgânicos analisados e as respostas medidas para os sensores. Nesta seção procuraremos estabelecer relações entre essas respostas e propriedades como hidrofobicidade (ângulo de contato), energia livre superficial e suas componentes apolar Lifshitz-van der Waals e uma componente polar ácido-base de Lewis (ver Cap. 03) dos filmes de polipirrol.

A matriz de dados utilizada para a análise de componentes principais é formada pelas respostas dos sensores (diferença fracional) para cada um dos compostos analisados e ainda os valores para a hidrofobicidade e as componentes dispersiva, ácida e básica da tensão superficial dos filmes de polipirrol (Tabela 20). A Tabela 21 mostra que a variância percentual explicada (Sharaf et al.,1986) pelas duas primeiras componentes principais é de 74,82 % , ou seja, que cerca de 75% da informação contida no espaço multidimensional pode ser visualizada apenas em duas dimensões.

Tabela 20 - Matriz de dados com o sinal dos sensores para os compostos orgânicos e as propriedades superficiais dos filmes de polipirrol.

	Metanol	Etanol	Propanol-2	Acetato de etila	Benzeno	Tetracloreto de carbono	Hexano	LW	Comp. ácida	Comp. básica	Hidrofobicidade (AC)
MEAS	0,971	0,710	0,666	0,512	0,269	-0,268	-0,059	49,43	0,34	9,43	65,84
ETAS	1,389	1,081	0,931	0,562	0,188	0,454	0,617	49,83	0,37	7,35	68,56
PROP	1,125	0,938	0,192	-0,147	-0,106	-0,377	-1,436	49,77	0,36	8,38	67,09
PEAS	1,149	1,028	0,717	0,399	0,344	-0,004	-0,796	49,66	0,42	7,36	68,29
OSA	1,222	0,826	0,443	0,043	0,598	0,328	0,261	45,03	0,35	3,60	78,08
CBS	1,294	1,088	0,467	0,330	0,291	0,553	0,080	49,60	0,33	9,10	66,33
NBS	1,125	0,963	0,474	0,342	0,192	0,229	0,217	48,78	0,45	8,44	66,94
HBS	1,065	0,837	0,372	-0,092	0,173	-0,513	-1,097	49,80	0,47	8,14	66,69
PTSA	1,300	1,021	0,671	0,477	0,135	-0,513	-1,398	49,86	0,34	8,03	67,69
PER	1,211	0,870	0,386	0,187	0,474	0,167	0,2236	49,28	0,46	6,12	70,24
ASA	0,479	0,003	-0,436	-0,543	-0,234	-0,334	-0,854	48,81	0,38	2,25	79,08
NAFTAS	0,949	0,6408	0,074	0,000	-0,824	-1,198	-1,154	49,88	0,42	6,88	68,93

Tabela 21 - Variância explicada e acumulada

	<i>Explicada</i>	<i>Acumulada</i>
PC1	47,48 %	47,48 %
PC2	27,34 %	74,82 %
PC3	9,28%	84,10 %

Na Figura 51, apresentamos os gráficos dos pesos (a) e dos escores (b) correspondente às duas primeiras componentes principais. Na análise da PC1 do gráfico dos pesos (Fig. 51a) notamos que existe um contraste entre as propriedades hidrofobicidade e a componente básica da energia livre superficial dos filmes estudados. Isto se reflete na disposição do gráfico dos escores (Fig. 51b) onde o sistema PPi/ASA (localizado mais à direita) é o mais hidrofóbico e os sistemas localizados mais à esquerda (PPi/ETAS, PPi/CBS, PPI/MEAS, PPi/NBS e PPi/PTSA) estão correlacionados com a componente básica da energia superficial, apresentando maior sensibilidade aos compostos polares do que aos compostos apolares. Para uma melhor visualização desses resultados na Figura 52 onde são apresentados os pesos e os escores apenas para a PC1.

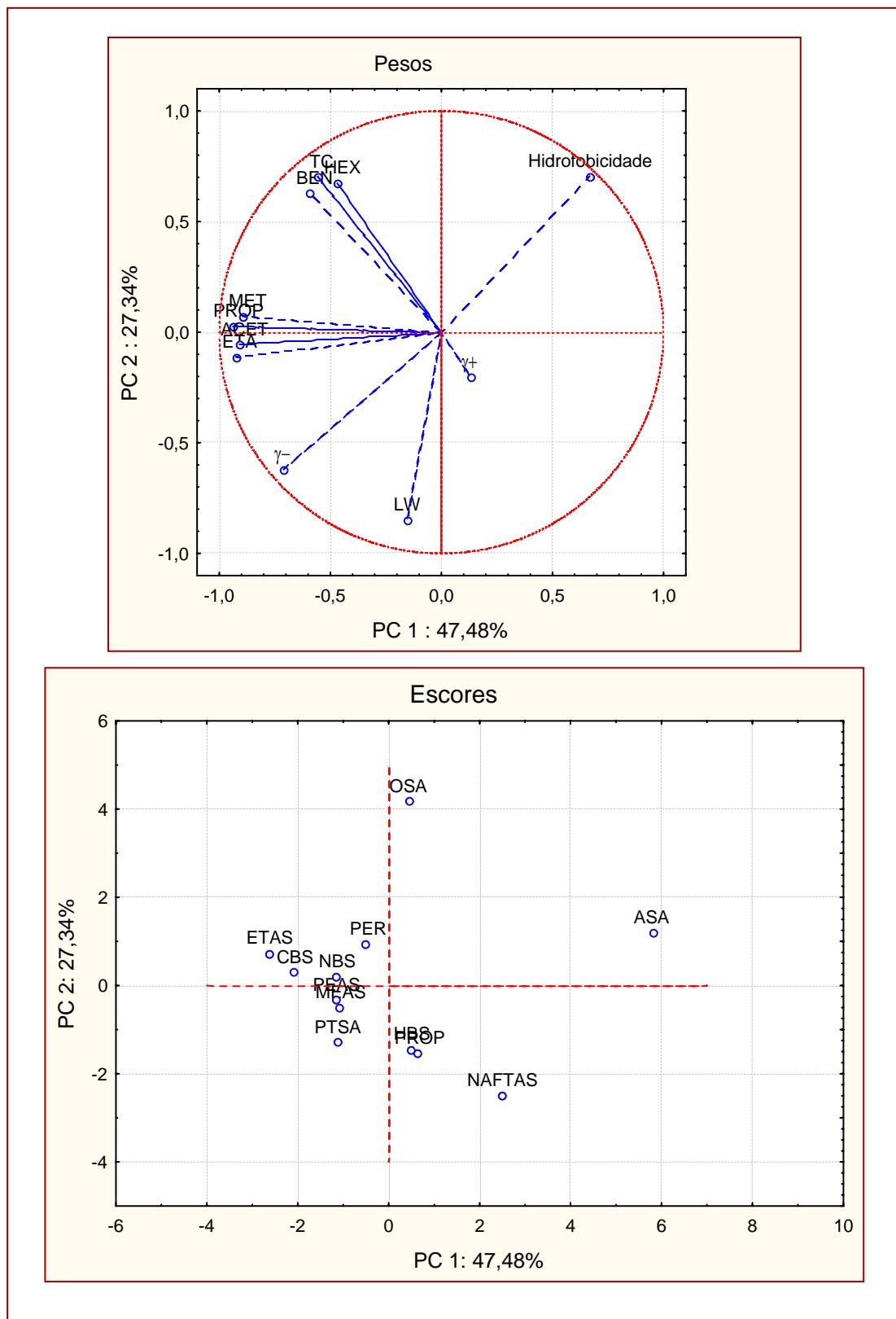


Figura 51 – Gráfico de pesos (a) e escores (b) para as duas primeiras componentes principais.

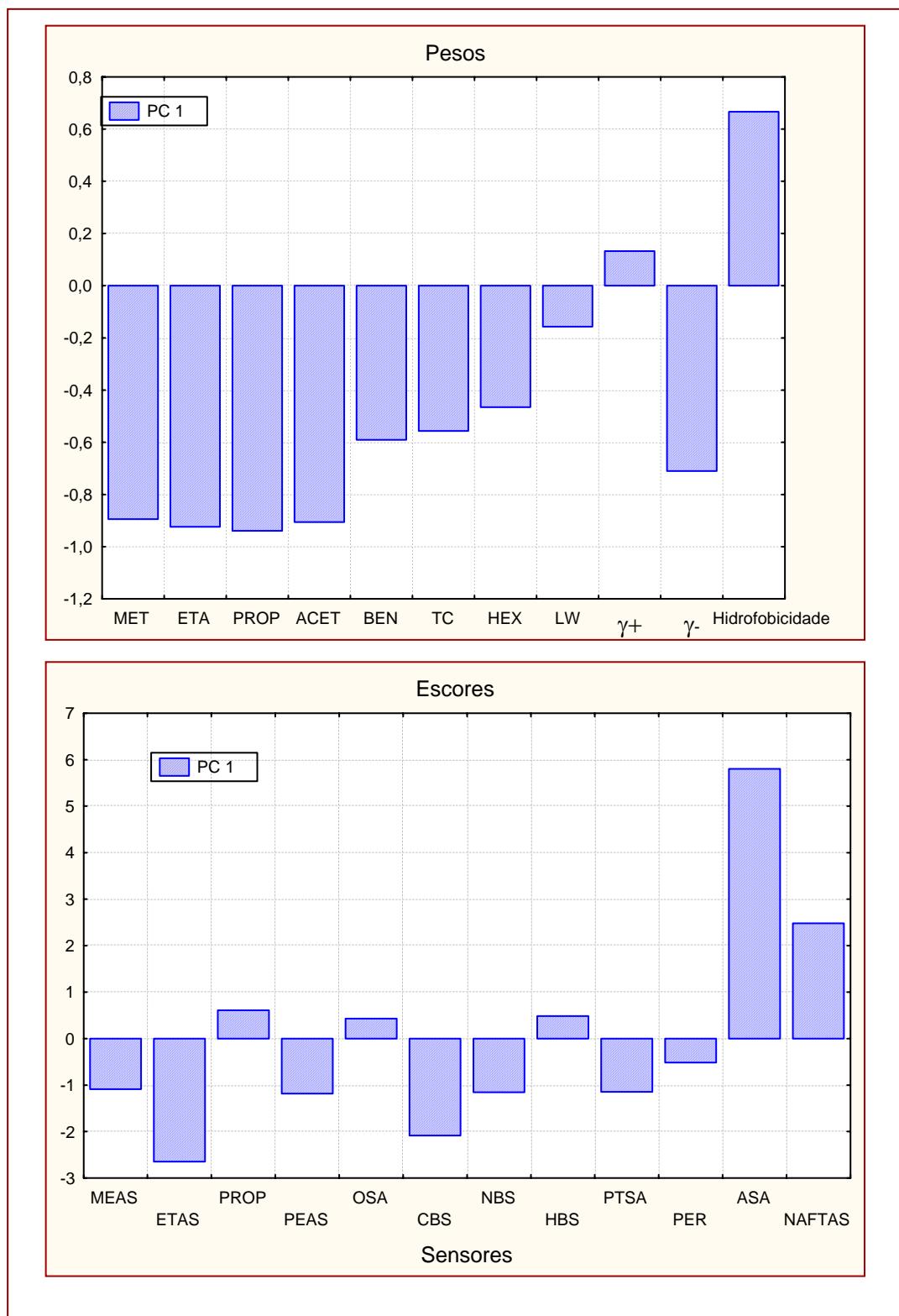


Figura 52 - Pesos e escores para a primeira componente principal

Por sua vez, na Figura 53 é mostrado o gráfico dos pesos e dos escores apenas para a PC2, onde pode ser visto que o sensor PPi/OSA apresenta uma correlação positiva com o caráter hidrofóbico e uma acentuada sensibilidade aos compostos apolares.

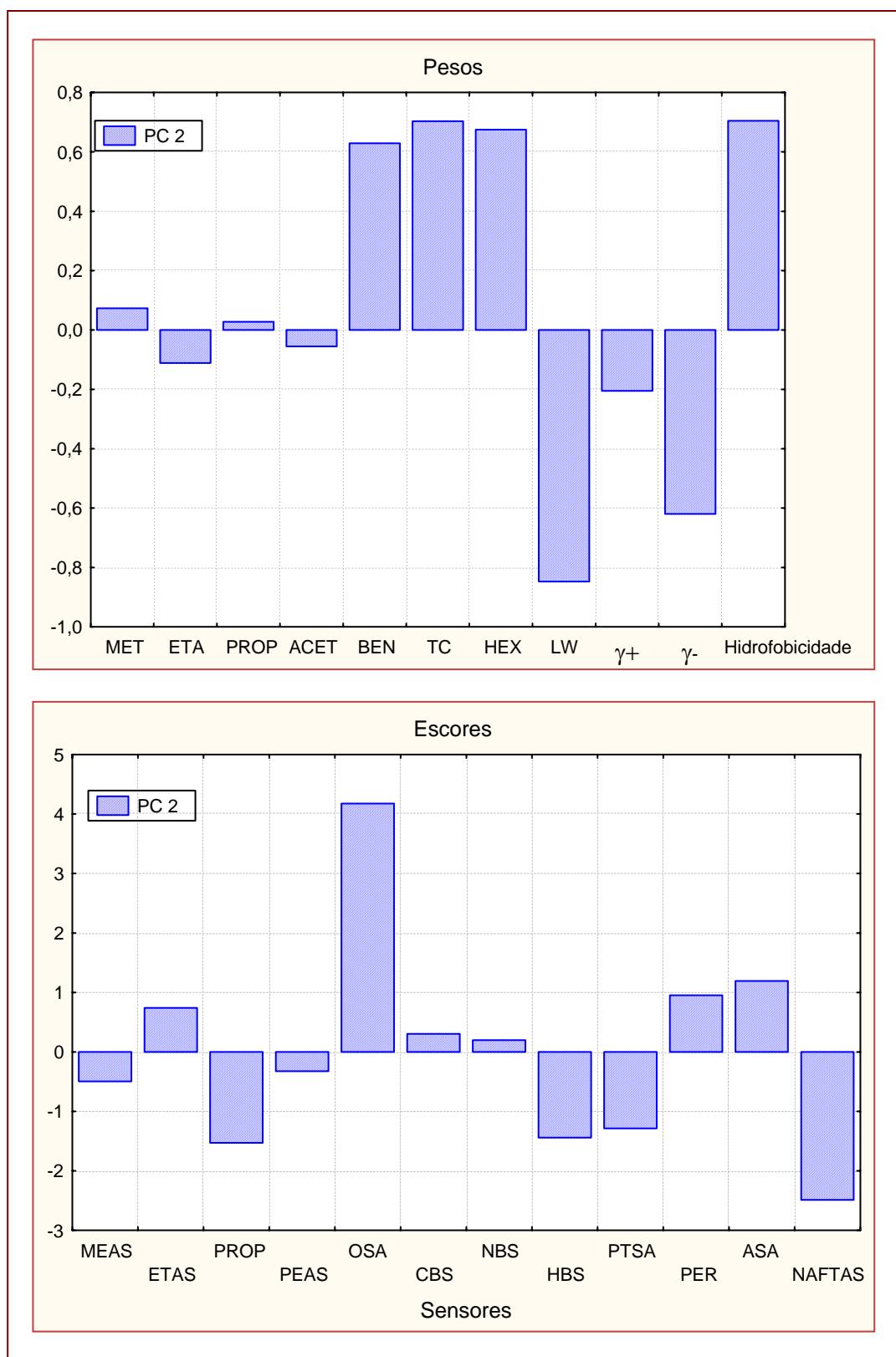


Figura 53 - Pesos e escores para a segunda componente principal

4.6 - Conclusão

Neste capítulo avaliamos a sensibilidade e a seletividade dos sensores formados por diferentes filmes finos de polipirrol dopado, ou seja, os sistemas PPi/MEAS, PPi/OSA, PPi/PER, PPi/PTSA, PPi/ASA, PPi/CBS, PPi/ETAS, PPi/NBS, PPi/ PROP, PPi/PEAS, PPi/HBS e PPi/NAFTAS, frente à exposição estática a vapores de compostos orgânicos voláteis. A sensibilidade e seletividade desses sensores foram analisados através da medida da variação de sua resistência elétrica quando da exposição dos vapores de compostos polares que formam a série homóloga dos álcoois metanol, etanol, propanol-2 e ainda do acetato de etila e dos solventes apolares, benzeno, tetracloreto de carbono e hexano.

Todos os sensores se mostraram sensíveis aos compostos analisados e o arranjo por eles formado revelou padrões capazes de distinguir não apenas entre substâncias apolares como o benzeno e o tetracloreto de carbono, mas também de discernir entre os compostos da série homóloga dos álcoois (Figs. 45 e 46), o que foi comprovado através da análise de componentes principais (PCA) (Figs. 47a e 47b). Nos testes de sensibilidade, foi ainda possível observar que a intensidade das respostas dos sensores era maior para os compostos polares do que para os apolares (como pode ser visto na Fig. 44).

A realização da análise de componentes principais (PCA) com os dados experimentais produz uma ordenação baseada na polaridade dos compostos analisados, numa seqüência que vai do metanol ao hexano (Fig. 47b). A reproduibilidade dos sinais dos sensores pode ser comprovada pelos agrupamentos mostrados para cada conjunto de triplicata na Fig. 47b, onde há uma boa concordância das análises realizadas em triplicata.

Em seguida, com o objetivo de analisarmos a influência das propriedades associadas aos solventes, como também aquelas propriedades ligadas aos filmes de polipirrol na sensibilidade dos filmes de polipirrol, realizamos a análise de componentes principais para as

matrizes de dados relacionando o sinal dos sensores (logaritmo da diferença fracional) com as propriedades dos solventes (Tabela 18) e dos filmes de polipirrol (Tabela 19).

Fomos ainda capazes de inferir através da análise de componentes principais das propriedades dos solventes que existe uma correlação positiva entre a intensidade do sinal dos sensores e os valores da constante dielétrica e da acidez, a basicidade e o momento de dipolo dos compostos orgânicos (Fig. 49).

Finalmente do ponto de vista da correlação de propriedades dos filmes (hidrofobicidade e energia livre) com a resposta dos sensores (Fig. 52), é observado na PC1 um contraste entre as propriedades hidrofobicidade e a componente básica da energia livre superficial dos filmes estudados. O sistema PPi/ASA é o mais hidrofóbico, enquanto os sistemas PPi/ETAS, PPi/CBS, PPI/MEAS, PPi/NBS e PPi/PTSA estão correlacionados com a componente básica da energia superficial, apresentando maior sensibilidade aos compostos polares do que aos compostos apolares. Na PC2, é observado que o sensor PPi/OSA apresenta uma correlação positiva com o caráter hidrofóbico e uma acentuada sensibilidade aos compostos apolares.

Após o estudo realizado com os sistemas investigados, concluímos que a sensibilidade dos sensores de voláteis baseados em filmes de polipirrol depende não apenas das propriedades relacionadas aos compostos analisados, como também das propriedades associadas aos filmes de polipirrol, que por sua vez dependem do contra-íon utilizado como dopante. Isto se reveste de grande importância quando da montagem de arranjos de sensores para o monitoramento de diferentes ambientes químicos, pois o conhecimento prévio das propriedades do sistema sensor facilitará o design de um arranjo que apresente não apenas uma melhor sensibilidade, como também uma seletividade ao ambiente que será investigado.

CAPÍTULO V

BLENDAS E COMPÓSITOS DE POLÍMEROS CONDUTORES: NOVOS MATERIAIS PARA SENsoRES DE VOLÁTEIS

5.1 - Introdução

Embora filmes de polímeros condutores já sejam utilizados como elementos ativos em dispositivos sensores de gás conhecidos como “narizes eletrônicos” (Gardner e Bartlett, 1994; de Souza, et al, 1999), existe um interesse continuado na exploração de novos materiais para serem usados como sensores. A alta condutividade elétrica e a boa estabilidade ambiental de filmes de polipirrol (PPI) dopado, aliada à possibilidade de sua preparação por diferentes métodos (Gregory et al., 1989; MacDiarmid, 1997), tem contribuído para tornar este polímero condutor um dos materiais mais utilizados em dispositivo sensores de gás.

Recentemente, demonstrou-se que a incorporação de cadeias de um polímero condutor dentro de uma matriz polimérica dielétrica resulta em uma nova classe de materiais com propriedades mecânicas e elétricas especiais (de Oliveira et al, 2003). Compósitos ou blendas poliméricas deste tipo, preparadas por várias rotas alternativas (Bhattacharya et al, 1996; de Paoli, 1997), podem ser utilizados em arranjos de sensores para detecção e análise de compostos orgânicos voláteis (COV) semelhantes aos necessários para monitoramento ambiental.

A utilização da técnica de polimerização in situ (Avlyanov, J.K., et al, 1997) para a preparação de sensores de voláteis baseados em filmes finos de polipirrol mostra que esses filmes apresentam um tempo de resposta pequeno para os compostos orgânicos voláteis analisados, com uma sensibilidade maior para os compostos polares, e que sua resposta

também é dependente do contra-íon usado como dopante durante o processo de polimerização (de Souza et al, 2003).

Neste capítulo descrevemos a preparação de blendas condutoras de polipirrol através da técnica da polimerização da fase de vapor (Bhattacharya et al,1996; de Paoli,1997), e sua caracterização ótica e elétrica e examinamos ainda sua utilização como sensor de vapores de compostos orgânicos voláteis. Na polimerização da fase de vapor, uma solução de um polímero dielétrico (não condutor) com um oxidante (cloreto férrico) é depositada sobre placas de vidro condutor (ITO) de modo a constituir uma matriz, que é então exposta ao vapor de pirrol. Através deste método foi possível preparar blendas de polipirrol incorporadas em matrizes de: *i*) poli (caprolactona) (PCP); *ii*) poli (óxido de etileno) (PEO); *iii*) poli (metil-metacrilato) (PMMA); *iv*), poli (vinil acetato) (PVAC) e *v*) poli (vinil álcool) (PVA). A sensibilidade das blendas preparadas foi testada frente a metanol, etanol, tetracloreto de carbono e benzeno.

5.2 - Materiais e Métodos

5.2.1 Reagentes

O pirrol (Aldrich, EUA), usado como monômero, foi destilado antes de ser utilizado e armazenado em ambiente escuro sob refrigeração. Como oxidante usamos o cloreto férrico anidro (Aldrich, EUA). Como polímero não condutor foram utilizados o poliestireno (PS), poli(4-vinilfenol) (PVF), polividona 25 (PVD25), poli (α -metil-estireno) (PMS), poli (Fluoreto de vinilideno)(PFV), policaprolactona (PCP), poli (metil- metacrilato) (PMMA), poli (vinil acetato) (PVAC), polisulfona (PSF), poli(óxido de etileno) (PEO), poli(etileno-tereftalato) (PET), poli (bisphenol A carbonato) (PC), poli(estireno-sulfonato de sódio) (PSS) e poli(vinil álcool) (PVA).

Os reagentes metanol, acetonitrila, benzeno, dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF) e clorofórmio, todos da Aldrich.(EUA) e de qualidade p.a (pró análise), foram usados como solventes para a preparação da matriz polimérica.

5.2.2 - Preparação e Limpeza dos Substratos

Inicialmente, para a análise espectroscópica, os filmes de interesse foram depositados na superfície previamente limpa de lâminas para microscopia. Os filmes destinados aos sensores tiveram de ser depositados sobre substratos que permitissem a monitoração da condutividade do filme, quando da exposição aos voláteis; para isso, nós utilizamos lâminas de vidro condutor (ITO). Os procedimentos de preparação e limpeza dos substratos estão descritos nas seções 2.2.2 e 2.2.3 do Capítulo 2.

5.2.3 – Caracterização Espectroscópica

A caracterização espectroscópica foi realizada nas regiões do UV-Visível, usando um espectrofotômetro CARY 5 (Varian, Austrália) e do infravermelho em um equipamento MB-100-FTIR (Bomem, Canada) através da técnica de ângulo rasante.

5.2.4 – Sensibilidade e Seletividade Frente a Compostos Orgânicos Voláteis

A sensibilidade de cada sensor foi testada frente a um conjunto de substâncias escolhidas como representantes típicos de compostos orgânicos voláteis polares (metanol e etanol) e apolares (tetracloreto de carbono e benzeno). Cada análise envolve inicialmente a aquisição dos dados durante cerca de 5 minutos sem a presença de qualquer volátil (para a obtenção da linha de base). Em seguida, o padrão de variação da resistência do sensor é monitorado durante 10 minutos de exposição ao vapor utilizado. Para assegurar que o aroma da amostra

apresentado ao sensor seja reproduzível, e também para minimizar a possibilidade de contaminação (Hodgins, 1995), foi utilizado um sistema de amostragem estática.

A câmara de teste consistiu em um dispositivo no formato de um tubo de ensaio (78,0 mL de volume) contendo 20 mL da substância volátil a ser analisada (Fig. 54).

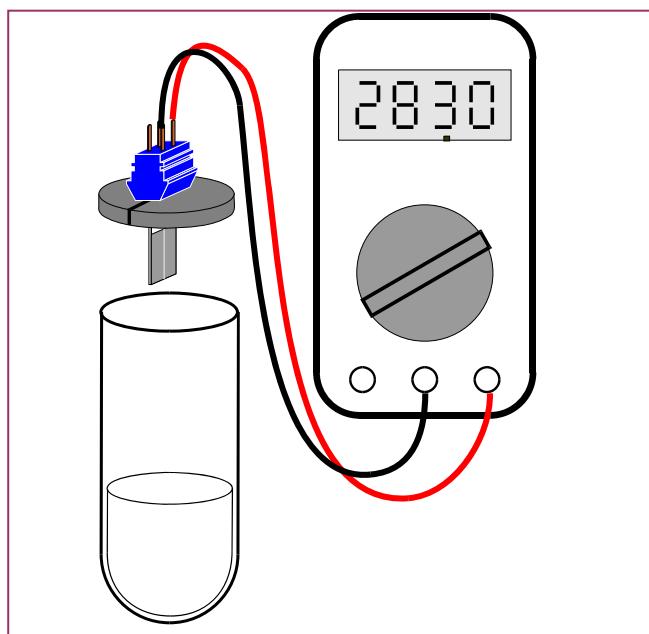


Figura 54 - Representação esquemática do dispositivo de testes da sensibilidade dos sensores.

5.3 - Discussão e Resultados

5.3.1 - Testes de Solubilidade

Com o objetivo de facilitar a preparação das blendas, realizamos preliminarmente um estudo a respeito da solubilidade do pirrol, do cloreto férrico e de 14 polímeros convencionais (Tabela 1) frente aos solventes metanol, acetonitrila, benzeno, dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), clorofórmio e água como discutidos a seguir.

a) Pirrol: Em cada um dos experimentos colocamos 5 mL do solvente a ser testado em tubo de ensaio e em seguida adicionamos 50 μ l de pirrol. O pirrol se mostrou solúvel em todos os solventes testados.

b) Cloreto Férrico: Em um tubo de ensaio, colocamos 10 mL do solvente analisado e 0,5 g de cloreto férrico. O cloreto férrico apresentou-se insolúvel no benzeno e no clorofórmio e solúvel nos demais.

c) Polímeros : No teste de solubilidade dos polímeros utilizamos 0,5g de cada um deles e 10 mL do solvente; os resultados obtidos são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Polímeros convencionais usados nos testes de solubilidade

Nome	Solventes
Poliestireno	THF (15), Benzeno (20) , Clorofórmio (15)
Poli (4 – Vinilfenol) (PVF)	THF, Acetonitrilo, Metanol, DMSO
Polividona 25 (PVD25)	Acetonitrilo, Metanol, DMSO, Clorofórmio, Água
Poli (α metil-estireno)	THF (5), Benzeno, Clorofórmio
Poli (fluoreto de Vinilideno) (PFV)	Insolúvel nos solventes testados
Policaprolactona (PCP)	THF (20), Benzeno (35), Clorofórmio (25)
Poli (metil- metacrilato) (PMMA)	Acetonitrilo (15) , Benzeno, DMSO , Clorofórmio
Poli (vinil acetato) (PVAC)	THF (4), Acetonitrilo (2), Metanol (10), Benzeno(10), Clorofórmio (8)
Polissulfona (PSF)	THF (20), Benzeno (10), Clorofórmio (5)
Poli (óxido de etileno) (PEO)	Acetonitrilo, Benzeno (10), Clorofórmio (5), Água
Poli (etileno tereftalato) (PET)	insolúvel nos solventes testados
Poli (bisfenol A carbonato) (PC)	THF,(20), Benzeno (13), Clorofórmio (15)
Poli (estireno–sulfonato de sódio) (PSS)	Água (15)
Poli (vinil álcool) (PVA)	Água

Os números entre parênteses indicam o tempo em minutos para a solubilização do polímero.

5.3.2 - Preparação de Blendas Poliméricas

As blendas PPI-PVA, PPI-PMMA, PPI-PVAC, PPI-PCP e PPI-PEO foram preparadas através da técnica da polimerização da fase de vapor, onde uma matriz polimérica constituída por um filme do polímero não condutor é impregnado pelo oxidante é exposta a vapor de

pirrol (monômero): ao entrar em contato com o oxidante contido na matriz polimérica, o pirrol sofre polimerização no interior da matriz.

a) Preparação da blenda PPI-PVAC

Inicialmente, preparamos à temperatura ambiente uma matriz polimérica formada por uma solução de PVAC (4%) e FeCl_3 0,05 mol/L em metanol. A solução é transferida tanto para o substrato de vidro comum quanto para lâminas de ITO, com o uso de um pincel. Após secagem a temperatura ambiente, obtém-se um filme da matriz polimérica espalhado na superfície do substrato (Fig. 55).

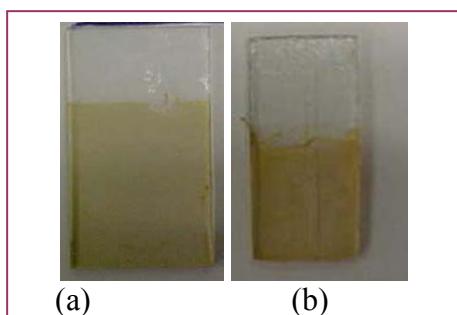


Figura 55 – Matriz polimérica depositada em lâmina de microscopia (a) e ITO (b).

A blenda é formada através da polimerização da fase de vapor quando expomos a matriz polimérica aos vapores de pirrol (50 μL) por 5 minutos, de acordo com o esquema indicado na Fig. 56.

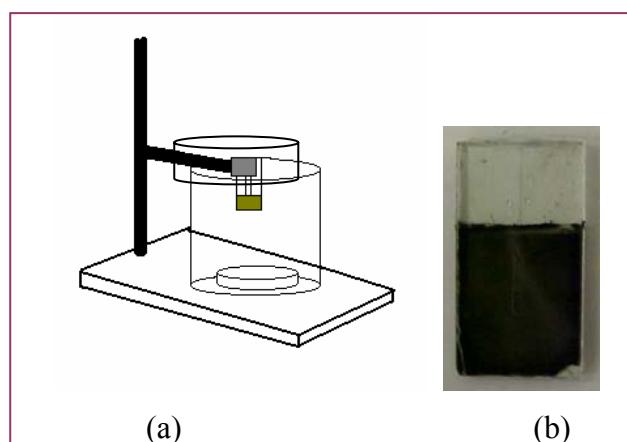


Figura 56 - a) Esquema para preparação de uma blenda através da Polimerização da fase de vapor, (b) Fotografia de uma blenda PPI em ITO.

b) Preparação da Blenda PPI-PVA

Uma solução aquosa de PVA (4%) e FeCl_3 0,05 mol/L é levemente aquecida para facilitar a solubilização do polímero, e então transferida para os substratos de vidro comum e de ITO com o uso de um pincel. Após secagem à temperatura ambiente, obtém-se um filme da matriz polimérica espalhado na superfície do substrato. A blenda é formada através da polimerização da fase de vapor quando expomos a matriz polimérica por 5 minutos ao vapor do pirrol emanado de um recipiente contendo 200 μL , segundo o esquema mostrado na Fig. 56.

c) Preparação da blenda PPI-PMMA

Uma solução de PMMA (4%) e FeCl_3 0,05 mol/L em THF foi levemente aquecida para facilitar a solubilização do PMMA, e dispersa em substratos de vidro e de ITO via “casting”. A Fig.57a mostra a matriz depositada em substrato de ITO e a Fig 57b mostra a blenda PPI-PMMA formada após a exposição da matriz polimérica aos vapores do pirrol emanado de um recipiente contendo 200 μL durante 30 minutos.

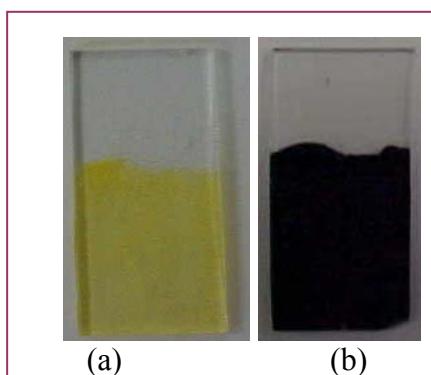


Figura 57 – Matriz polimérica de PMMA/ FeCl_3 (a) e blenda PPI-PMMA em ITO (b).

Como a resistência do filme obtido ficou maior que $20\text{ M}\Omega$, preparamos uma nova blenda em que o ácido p-toluenossulfônico foi incluído como dopante do polipirrol, de modo a melhorar a condutividade do filme resultante.

d) Preparação da blenda PPI-PCP

A matriz polimérica foi preparada a partir de uma solução de PCP (4%) e FeCl_3 0,05 mol/L em THF, mais uma vez com um leve aquecimento para melhorar a solubilização do polímero. A solução foi transferida para substratos de vidro e de ITO com o uso de um pincel, do que resulta um filme da matriz polimérica espalhado na superfície do substrato, após secagem a temperatura ambiente. No entanto, nas primeiras tentativas de formação da matriz polimérica observamos que após a secagem o filme formado blenda se apresentava quebradiço e sem aderência ao substrato (Ver Fig. 58).



Figura 58 – Matriz de PCP.

Para tornar o filme de PCP mais flexível e aderente ao substrato, adicionamos um agente plastificante (diisooctil-ftalato), na concentração de 10% do volume total da composição da matriz polimérica. A formação da blenda ocorreu quando expusemos a matriz polimérica ao vapor de pirrol (200 μL) por 30 minutos (ver Fig. 59).

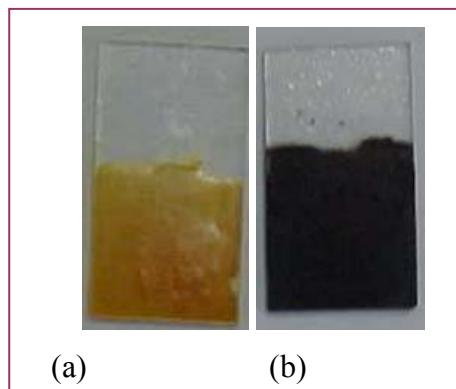


Figura 59 – (a) Matriz polimérica do PCP
(b) Blenda de PPI-PCP.

e) Preparação da blenda PPI-PEO

Uma solução aquosa de PEO (4%) e FeCl_3 0,05 mol/L é depositada via “casting” sobre substratos de vidro comum e de ITO e então colocada em uma estufa a vácuo, à temperatura de 80°C, por 60 minutos. A Fig. 60a mostra a matriz depositada em substrato de ITO e na Fig. 60b podes ser vista a blenda PPI-PEO formada após a exposição da matriz polimérica aos vapores de pirrol (200 μL) durante 30 minutos.

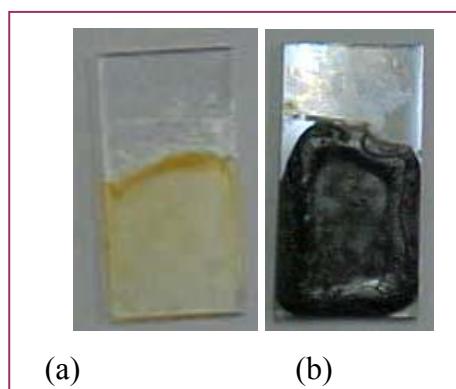


Figura 60 – (a) Matriz polimérica do PEO
(b) Blenda de PPI-PEO.

5.4 – Caracterização Elétrica

As blendas preparadas foram caracterizadas eletricamente para comprovar a ocorrência de um comportamento ôhmico na faixa de corrente utilizada (10 μA a 100 μA): o resultado obtido para a blenda PPI/PVA está mostrado na Fig. 61, e é semelhante ao encontrado para as demais blendas.

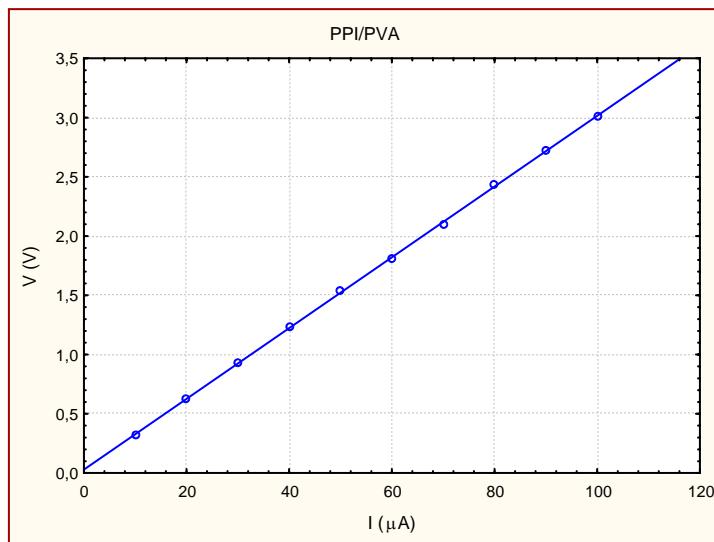


Figura 61 – O comportamento da curva I x V do sistema PPI/PVA.

5.5 – Caracterização Espectroscópica

Já vimos na seção 2.3.1 que o espectro UV-VIS do polipirrol depende do nível de dopagem do polímero e exibe duas bandas largas de absorção, **A** e **B** (Fig. 8 do Cap. 2), atribuídas respectivamente à transição entre as bandas de valência e condução (através do “band-gap”) e a transições no meio do “gap” (Genies et al,1983; Brédas et al., 1984). A Fig 62 apresenta os espectros UV-VIS-NIR da blenda PPI/PVAC e dos filmes PPI/PTSA e PVAC. A presença do polipirrol na blenda pode ser constatada pelo aparecimento de suas bandas características.

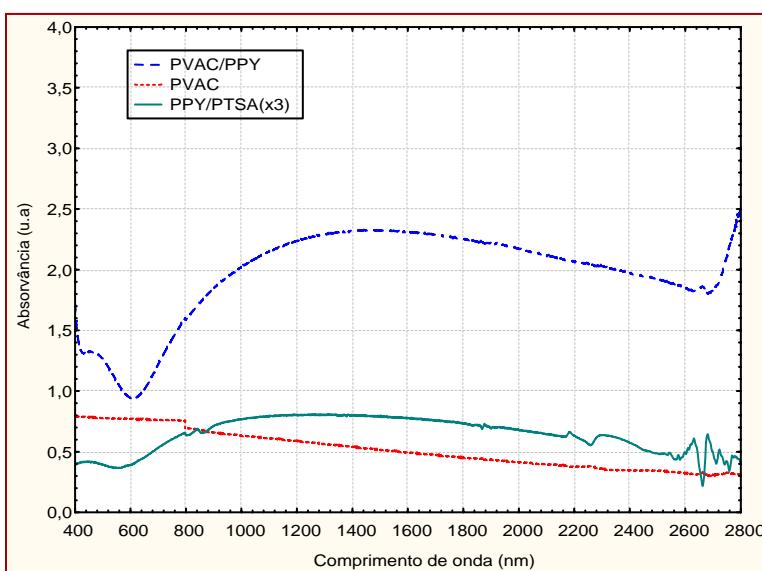


Figura 62 – Espectro UV-VIS-NIR da blenda PPI/PVAC, matriz PVAC e de um filme de PPI/PTSA.

No espectro infravermelho da blenda PPI/PVAC, mostrado na Fig. 63, podem ser observados o pico em 1546 cm^{-1} , correspondente à vibração simétrica e assimétrica C=C/C-C no anel do pirrol, e a banda em 1730 cm^{-1} , correspondente à vibração C=O no PVAC (Rangamani et al, 1994). Essas características evidenciam que quando o vapor de pirrol é absorvido dentro do filme de PVAC, a presença do FeCl_3 induz a formação do polipirrol na matriz dielétrica e resulta na formação da blenda.

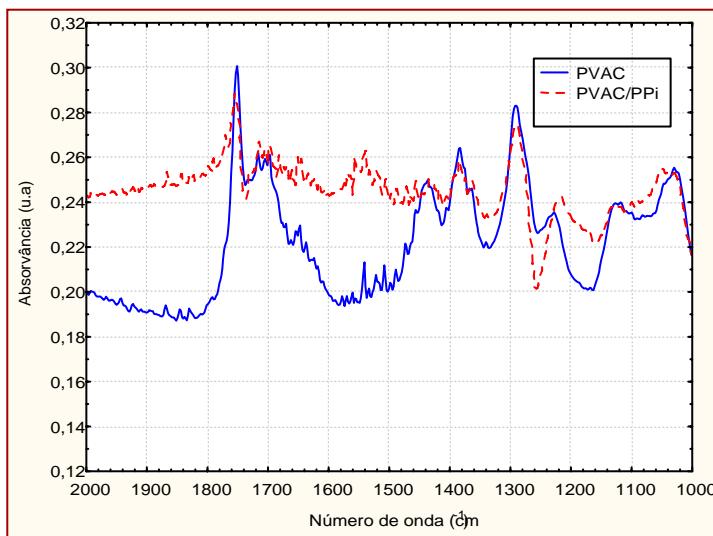


Figura 63 - Espectro FT-IR de PPI/PVAC depositado sobre ITO.

5.6 – Sensibilidade e Seletividade Frente a Compostos Orgânicos Voláteis

Analisamos a sensibilidade dos sensores frente aos compostos orgânicos voláteis metanol, etanol, tetracloreto de carbono e benzeno, de acordo com a metodologia descrita na seção 2.4. A resposta dos sensores é baseada na diferença fracional percentual (DF %) da resistência, definida como

$$DF(\%) = \left(\frac{R_t - R_0}{R_0} \right) * 100,$$

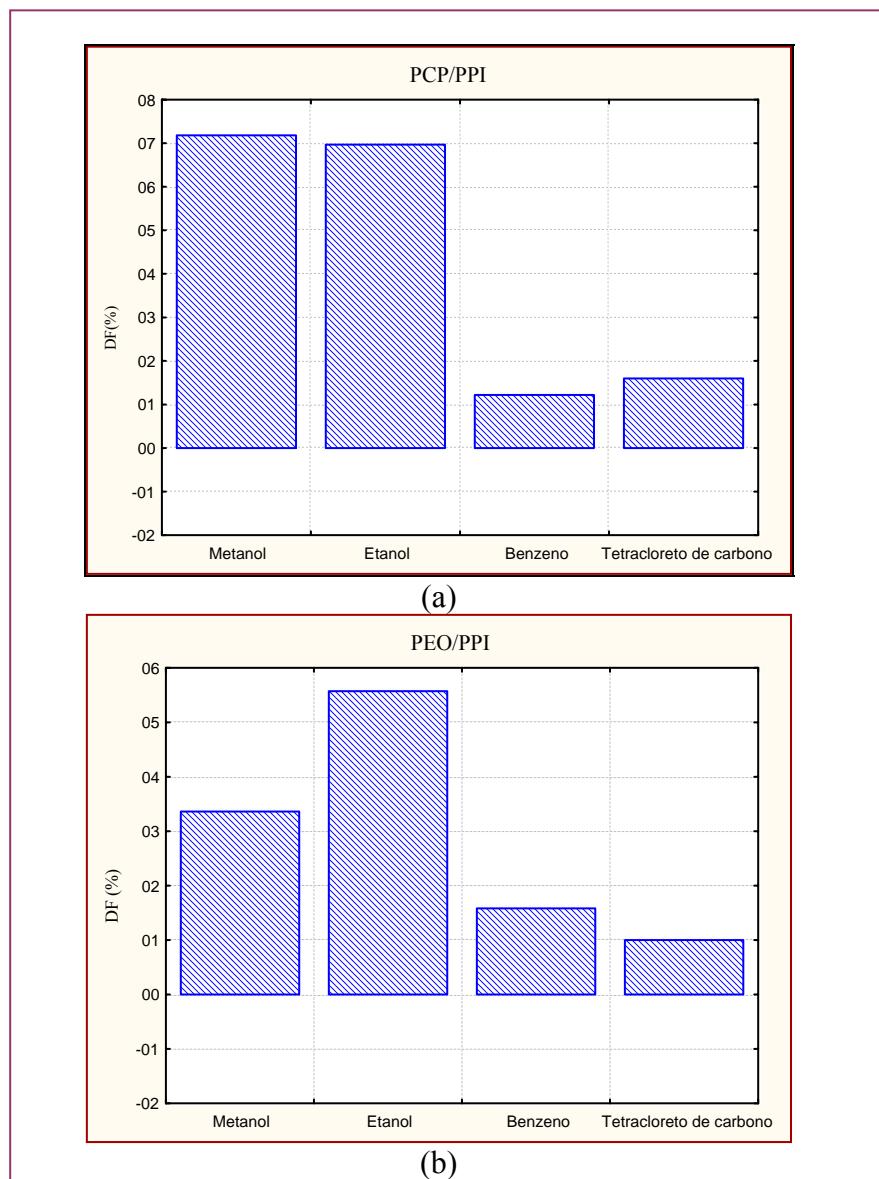
e correspondendo à diferença entre o valor da resistência de um determinado sensor em um determinado tempo (R_t) e a resistência da linha de base (R_0), isto é, aquela obtida quando os sensores não estão expostos ao volátil (Gardner e Bartlett, 1994).

A tabela 23 apresenta a resposta média dos sensores frente aos compostos analisados

Tabela 23 - Resposta média dos sensores em termos da diferença fracional da resistência

Compostos	PVA	PCP	PMMA	PVAC	PEO
Metanol	-14,000	7,180	-65,340	-27,330	3,360
Etanol	-14,000	6,970	-19,670	-38,070	5,570
Benzeno	15,600	1,220	5,030	-1,720	1,580
Tetracloreto de carbono	14,000	1,600	8,280	-1,510	1,000

Na Fig. 64 mostramos o resultado obtido para o comportamento dos sensores PCP/PPI e PEO/PPI frente aos compostos orgânicos voláteis (COV), após 10 minutos de exposição, quando podemos observar que os sensores apresentam sensibilidade aos compostos analisados, com uma resposta mais intensa sendo observada para o caso dos compostos polares.

**Figura 64** - Sensibilidade dos sensores PCP/PPI e PEO/PPI frente aos COV após 10 minutos de exposição.

Na Fig. 65 é mostrada a sensibilidade dos sensores PMMA/PPI, PVA/PPI e PVAC/PPI após 10 minutos de exposição frente aos COV analisados. Mais uma vez verificamos que em geral a sensibilidade dos sensores frente aos compostos polares é maior que quando os compostos apolares estão presentes.

Embora todos os sensores respondam aos compostos analisados, os padrões de sensibilidade variam. Por exemplo, enquanto para os sistemas PCP/PPI e PEO/PPI a diferença fracional observada é sempre positiva (os filmes tornam-se menos condutores), para os sensores PMMA/PPI, PVA/PPI e PVAC/PPI há um substancial aumento na condutividade após 10 min de exposição aos compostos metanol e etanol.

Deve ser notado que, como as mudanças observadas na condutividade são reversíveis (as condutividades dos filmes retornam ao mesmo nível da linha de base após a purga da câmara de teste com um fluxo de N₂), é que essa mudança química não deve estar associada à interação vapor-polímero. Uma explicação possível é que esse aumento da condutividade seja resultado da formação de um maior número de caminhos de percolação através do interior da blenda (de Oliveira et al, 2003, Segal, et al, 2005).

Testamos a reproduzibilidade das respostas de cada sensor pela realização em duplicita da análise de cada composto volátil testado, e obtivemos uma boa concordância entre os resultados, como se pode perceber na Fig. 66.

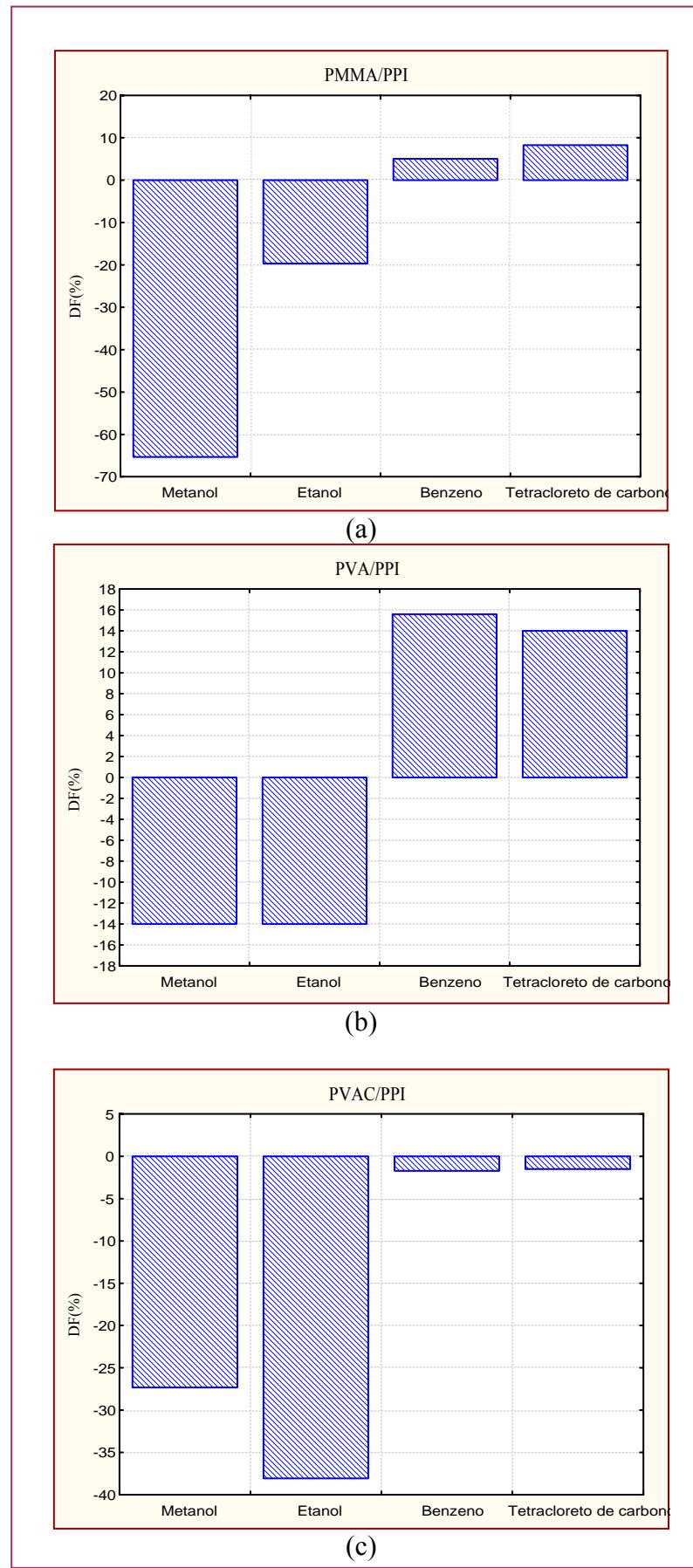


Figura 65 –Sensibilidade dos sensores PMMA/PPI, PVA/PPI e PVAC/PPI frente aos COV após 10 minutos de exposição.

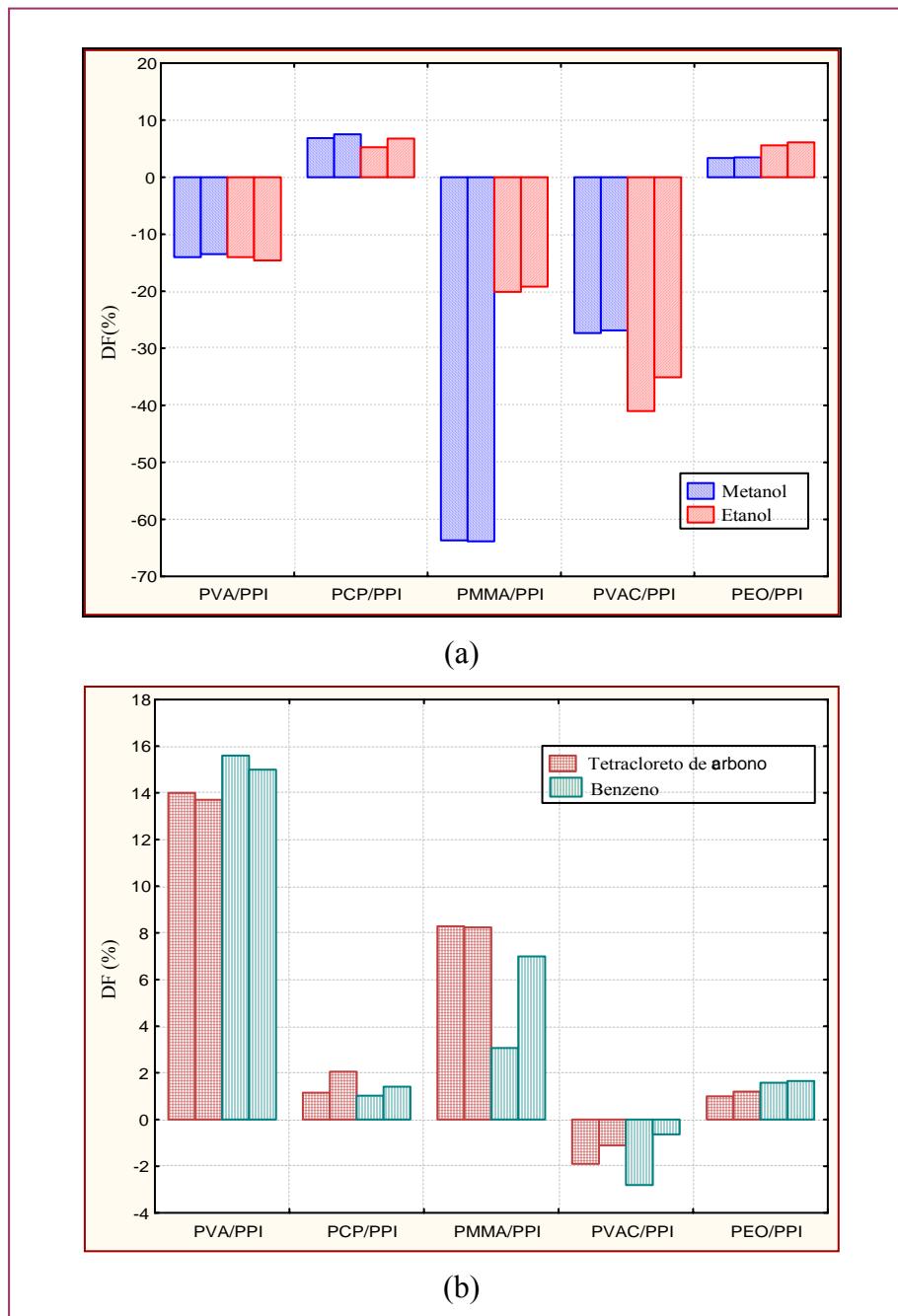


Figura 66 – Reproducibilidade das respostas das blendas para duas medidas na presença dos COV após 10 minutos de exposição.

Pela comparação dos resultados mostrados nas Figs. 64 e 65, pode-se constatar que em geral a intensidade das respostas dos sensores é maior para os compostos polares. No entanto, podemos identificar dois aspectos que diferenciam o comportamento das blendas PMMA/PPI e PVA/PPI, quando comparadas com os outros sistemas: o primeiro é a inversão dos sinais

algébricos apresentada pela diferença fracionária da resistência para os grupos dos COV analisados, enquanto que o segundo é o fato de que a intensidade da resposta desses sensores para os compostos apolares se apresenta maior que nos demais sistemas estudados. Estas duas características poderão ser exploradas pela inclusão desses sensores quando da composição de um arranjo de sensores em um dispositivo do tipo “nariz eletrônico”.

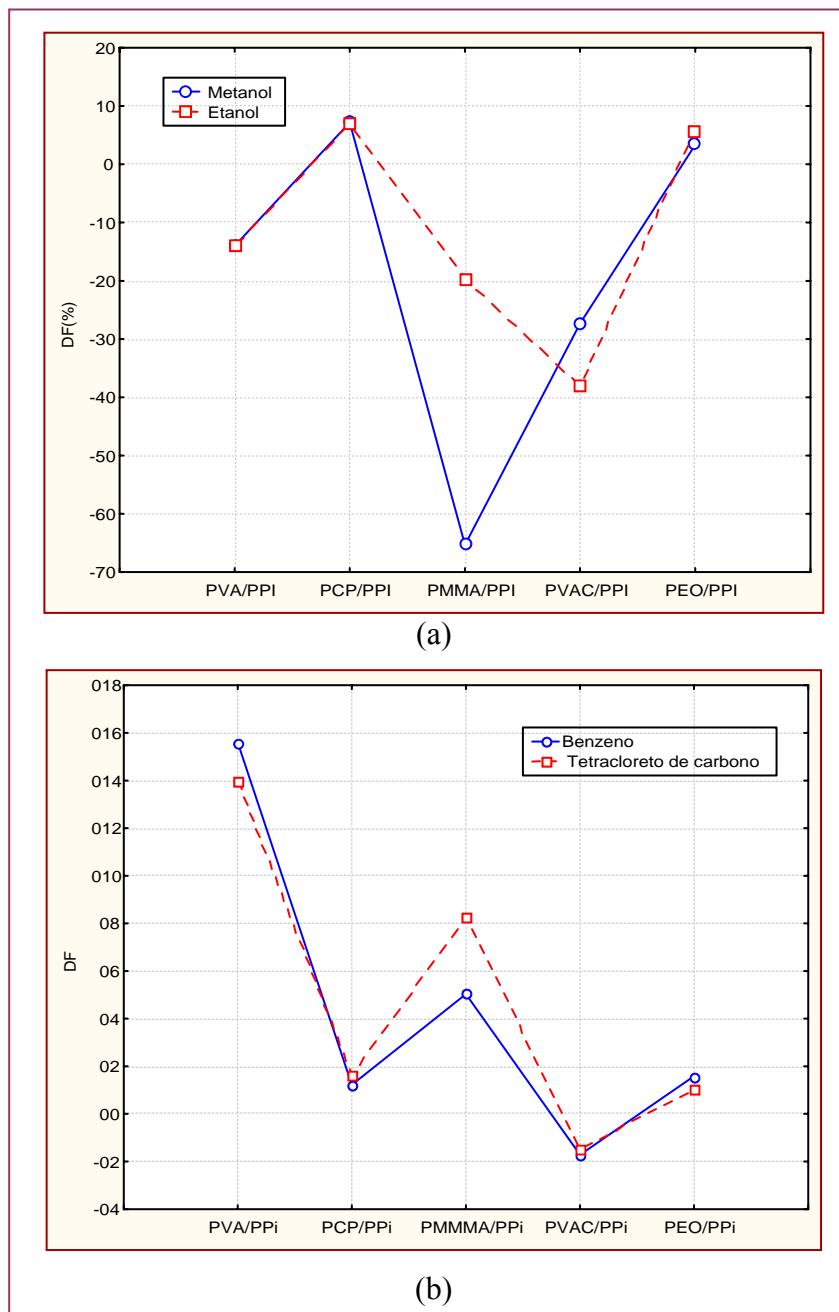


Figura 67 – Diferença fracional da resistência do arranjo de sensores frente a compostos polares e apolares típicos após 10 minutos de exposição.

A identificação de espécies voláteis pode ser mais facilmente realizada quando os filmes são utilizados simultaneamente em um arranjo. Na Fig. 67 mostramos a assinatura dos sensores para cada composto orgânico volátil analisado, onde o padrão assimétrico das respostas dos sensores PPMA/PPI e PVA/PPI frente aos compostos polares e apolares pode ser destacado.

Utilizamos a Análise de Componentes Principais (PCA) como técnica de reconhecimento dos padrões das espécies voláteis testadas (Massart et al, 1997), onde a matriz de dados formada pela diferença fracional dos sensores foi autoescalonada. A variância explicada e acumulada para as duas primeiras componentes foi de 99,67%. Na Fig. 68 são mostrados os gráficos dos pesos (a) e dos escores (b) para as duas primeiras componentes principais.

Enquanto, na Fig. 68a, onde é mostrado o gráfico dos pesos, pode-se identificar dois grupos bem distintos de sensores ao longo da PC1, no gráfico dos escores (Fig.68b), constatamos que a PC1 está associada à separação entre compostos polares e apolares. Esta distinção é baseada no contraste das sensibilidades dos dois grupos de sensores aos voláteis polares e apolares. Quanto maior esse contraste, mais positivo o escore em PC1, e vice-versa. É por isto que o etanol e o metanol, com valores de DF (%) positivos para o grupo (PCP,PEO) , porém negativos para o grupo (PVAC,PVA,PMMA), aparecem no lado direito da Fig. 68(b).

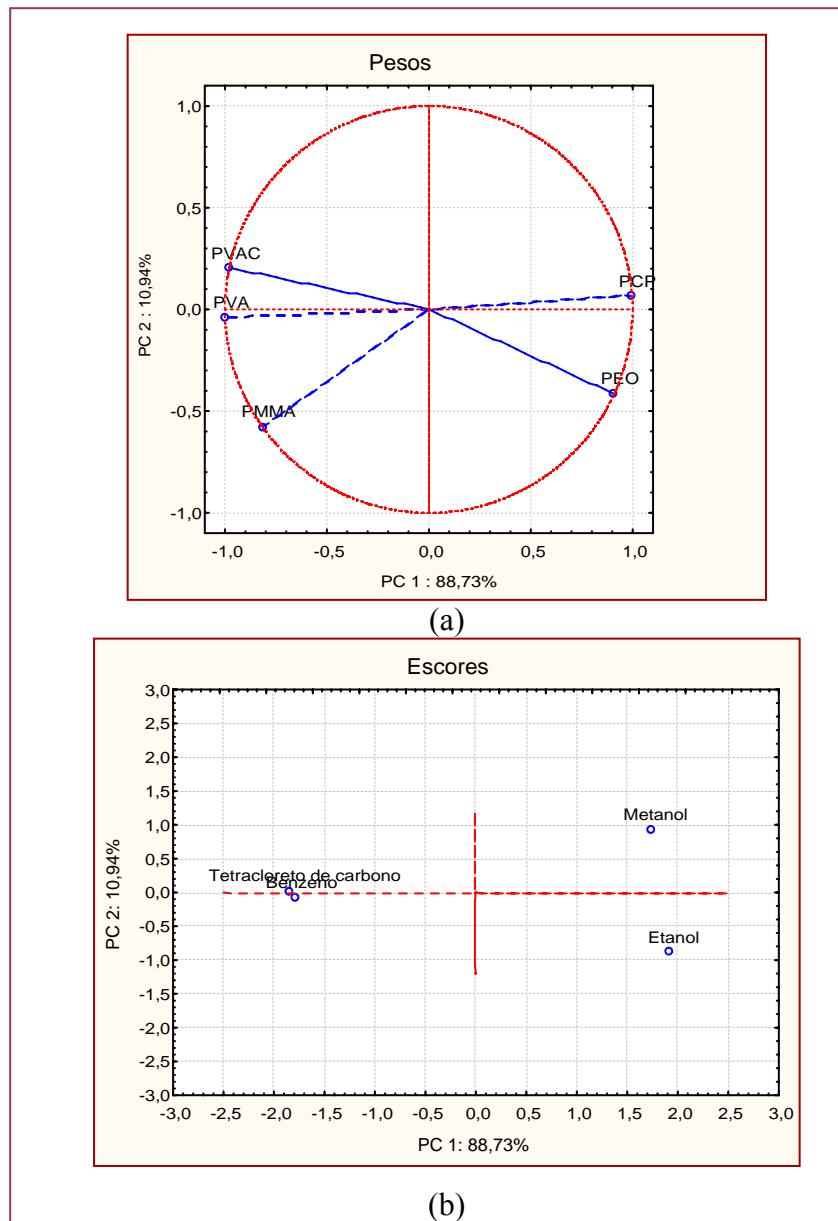


Figura 68 – Análise de componentes principais para amostras analisadas: (a) gráfico dos pesos (b) gráficos dos escores.

Esta constatação é importante se compararmos a intensidade dos sensores PPMA/PI, PVAC/PPI e PVA/PPI frente aos compostos apolares com a intensidade e sensibilidade dos sensores formados por filmes de polipirrol com diferentes dopantes. Na Fig. 69 mostramos uma comparação das intensidades das respostas dos doze sensores estudados no Cap. 4 com os sensores formados pelas blendas. Podemos verificar que principalmente os sensores PPMA/PI e PVA/PPI apresentam uma sensibilidade maior que os demais sensores.

Uma conclusão direta desses resultados é que a inclusão de blendas em um arranjo de sensores pode aumentar a performance de equipamentos denominados “narizes eletrônicos” frente a compostos polares e apolares.

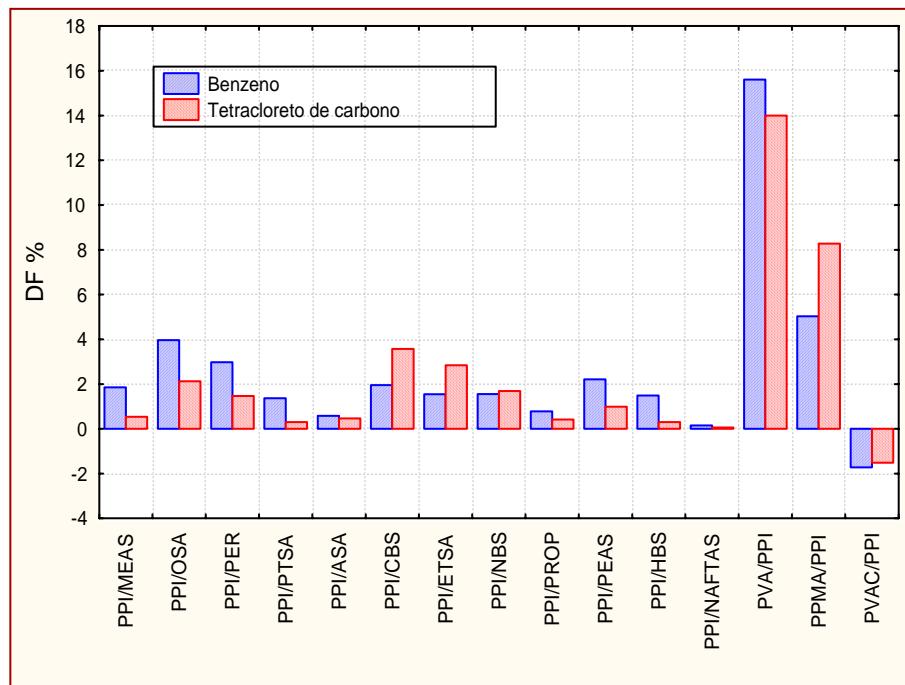


Figura 69 - Comparação das respostas frente aos compostos apolares das blendas PPVA/PPI, PMMA/PPI e PVAC/PPPI com os sensores formados por filmes de PPI com diferentes dopantes.

5.7 – Conclusões

Neste capítulo mostramos como a técnica da polimerização da fase de vapor pode ser usada para a obtenção de diferentes blendas poliméricas envolvendo a inclusão de cadeias de polipirrol no interior de matrizes poliméricas formadas por polímeros convencionais. Estas blendas poliméricas, obtidas sob forma de filmes depositados em substratos de ITO, mostraram um comportamento promissor quando usadas como sensores de compostos orgânicos voláteis, especialmente porque algumas delas apresentam uma nítida diferença em suas respostas quando expostas aos compostos orgânicos voláteis polares e apolares. A variação da diferença fracional da resistência dos filmes durante a exposição estática a

vapores selecionados foi o parâmetro físico monitorado para avaliação da interação COV-filme. A Espectroscopia UV-VIS- infravermelho próximo e FTIR foi usada para a caracterização das blendas formadas.

Os resultados encontrados revelam que todos os sensores exibiram uma boa sensibilidade frente aos vapores dos voláteis metanol, etanol, benzeno e tetracloreto de carbono, exemplos representativos de compostos polares e apolares. A análise de PCA para o arranjo dos cinco sensores preparados revelou que os sistemas PVA/PPI, PMMA/PPI e PVAC/PPI mostram um melhor nível de reconhecimento para os compostos apolares, inclusive quando são comparados com as respostas de sensores formados por filmes de polipirrol preparados com diferentes dopantes.

O desempenho apresentado pelos os sensores frente aos compostos orgânicos analisados, evidencia a possibilidade de utilização desses sensores em arranjos ou numa composição mista com sensores baseados em filmes de polipirrol, com o objetivo de otimizar a eficiência do sistema sensor principalmente frentes a compostos apolares.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O caráter multidisciplinar deste trabalho nos permitiu conhecer melhor vários aspectos dos polímeros condutores, em particular, o polipirrol, desde quais devem ser as condições ótimas para a síntese do polipirrol via polimerização *in situ*, até maiores detalhes sobre a cinética de adsorção do polímero ao substrato. Neste contexto foi também muito importante o avanço conseguido na compreensão do processo de interação entre as moléculas odorantes e os polímeros condutores, através da identificação de novos parâmetros físico-químicos que possam corresponder à definição de uma assinatura típica de um odor.

A análise dos espectros UV-VIS-NIR dos diferentes sistemas polipirrol/dopante depositados *in situ* em substratos de vidro permitiu acompanhar as diferenças no nível de dopagem dos filmes de polipirrol como função dos diferentes dopantes utilizados, nos permitindo inclusive determinar o tempo mais adequado para a otimização de cada sistema estudado. A velocidade de adsorção ao substrato de cada sistema polipirrol/dopante foi estimada pelo aumento incremental da área sob o espectro, quando podemos constatar a existência de dois diferentes de regimes de crescimento do filme no substrato (nucleação e crescimento). Assim considerando o fato de que o crescimento dos filmes ocorre a diferentes taxas de adsorção, verificamos que o tempo de polimerização requerido para a obtenção de filmes uniformes e com boa adesão na superfície do substrato se encontra na faixa de 60-90 minutos.

A influência da natureza dos dopantes sobre propriedades superficiais de filmes de polipirrol, tais como hidrofobicidade e a energia livre superficial (com suas componentes dispersiva e ácido-base), foi investigada através da medida do ângulo de contato de líquidos de referência sobre de filmes de polipirrol. A utilização de uma abordagem multivariada

(PCA) para a análise dos dados obtidos mostrou-se eficaz no estabelecimento das principais relações existentes entre dopantes e as propriedades superficiais dos filmes de polipirrol. Observamos que o caráter hidrofóbico dos filmes de polipirrol cresce tanto com o aumento da cadeia carbônica (para o caso dos dopantes alquilsulfônicos) quanto com o aumento do número de anéis aromáticos (para os dopantes aromáticos). Foi identificado ainda que os sistemas que apresentam maiores valores para a componente básica da tensão superficial são aqueles que apresentam maior variação dos valores da energia livre superficial.

Ao mesmo tempo, a monitoração do valor da resistência elétrica dos sensores durante sua exposição a vapores de compostos orgânicos voláteis foi o parâmetro utilizado para avaliação das relações existentes entre a seletividade e sensibilidade dos sensores e as propriedades superficiais dos filmes de polipirrol, como também na análise das propriedades associadas aos solventes analisados. Os dados obtidos são avaliados através de PCA, seguindo uma abordagem multivariada. Os sensores apresentaram sensibilidade aos compostos analisados, distinguindo não apenas entre substâncias apolares (como o benzeno e o tetracloreto de carbono) mas também entre os compostos polares; de uma maneira igual, porém, apresentaram uma maior intensidade das respostas para os compostos polares do que para os apolares. A análise de componentes principais das propriedades dos solventes mostrou que existe uma correlação positiva entre a intensidade do sinal dos sensores e os valores da constante dielétrica e da acidez, a basicidade e o momento de dipolo dos compostos orgânicos analisados. Finalmente, com relação às propriedades dos filmes (hidrofobicidade e energia livre), observamos ainda que os sistemas que estão correlacionados com a componente básica da energia superficial apresentam maior sensibilidade aos compostos polares do que aos compostos apolares. Após as análises realizadas constatamos que a sensibilidade dos sensores depende das propriedades associadas aos voláteis e das propriedades superficiais do filme sensor, as quais, por sua vez dependem do contra-íon utilizado como dopante.

A preparação de blendas poliméricas com o objetivo de obter novos materiais sensores foi realizada através da inclusão de cadeias de polipirrol no interior de matrizes poliméricas formadas por polímeros convencionais, via polimerização da fase de vapor. Os sensores preparados exibiram uma boa sensibilidade frente aos vapores dos voláteis analisados, com alguns sistemas mostrando um melhor nível de reconhecimento para os compostos apolares, inclusive quando são comparados com as respostas de sensores formados por filmes de polipirrol preparados com diferentes dopantes.

Dessa forma, portanto, acreditamos que o conhecimento adquirido sobre os parâmetros envolvidos na interação de compostos orgânicos voláteis com sensores baseados em filmes de polipirrol traz a perspectiva da montagem de arranjos de sensores que apresentem um comportamento previamente conhecido para utilização em dispositivos chamados de “nariz eletrônico”, capazes de serem usados na monitoração de diferentes ambientes químicos com a correspondente otimização de sua sensibilidade. A continuidade desse trabalho envolve ainda a utilização de arranjo de sensores em novas aplicações, como também o design de novos materiais sensores baseados não apenas em blendas poliméricas, mas na preparação de sistemas nanoestrurados.

Referências Bibliográficas

AMEER, Q.; ADELOJU, S. B. polypyrrole-based electronic nose for environmental and industrial analysis, **Sensors and Actuators B**, Amsterdam, 106, 541-552, 2005.

ARMES, S. P. Optimum Reaction Conditions for the Polymerization of Pyrrole by Iron (III) Chloride in Aqueous Solution, **Synthetic Metals**, Amsterdam, 20, 365-371, 1987.

ARSHAK, K.; MOORE, E.; LYONS, G.M. et al. A review of gas sensors employed in electronic nose applications, **Sensor Review**, Boston, 24, 181-196, 2004.

AVLYANOV, J. K.; KUHN, H. H.; JOSEFOWICZ, J. Y.; MacDIARMID A. G. In-situ Deposited Thin Films of Polypyrrole: Conformational Changes Induced by Variation of Dopant and Substrate Surface, **Synthetic Metals**, Amsterdam, 84, 153- 154, 1997.

BABY, R. E.; CABEZAS, E. N.; DE RECA, W. Electronic nose: a useful tool for monitoring environmental contamination, **Sensors and Actuators B**, Amsterdam, 69, 214-218, 2000.

BARISCI, J. N. ; WALLACE, G. et al, **Sensors and Actuators B**, Amsterdam, 84, 252-257, 2002.

BARTLETT, P. N.; LING-CHUNG, S. K. Conducting Polymer Gas Sensors - Part III - Results for Four Different Polymers and Five Different Vapours, **Sensors and Actuators B**, Amsterdam, 20, 287-292, 1989.

BHATTACHARYA, A.; De, AMITABHA. Conducting composites of polypyrrole and Polyaniline: a review, **Prog.Solid St. Chem.**, Great Britain, 24, 141-181, 1996.

BLACKWOOD, D.J.; Tan, C.K. Interactions between polyaniline and methanol vapour, **Sensors and Actuators B**, 71, 184-191, 2000.

BOURRROUNET,B.; TALOU.T.; GASET, A. Application of a Multi-Gas-Sensor Device in the Meat Industry for Boar-Taint Detection. **Sensors and Actuators B**, Amsterdam, 26-27, 250-254, 1995.

BRÉDAS, J. L.; SCOTT, J. C.; YAKUSHI, K.; STREET, G. B. Polarons and Bipolarons in Polypyrrole: Evolution of the Band Structure and Optical Spectrum Upon Doping, **Physical Review B**, 30, 1023-1025, 1984.

de MELO, C. P. ; de SOUZA, J. E. G.; dos SANTOS F. L.; et al. Polypyrrole Based Aroma, **Synthetic Metals**, Amsterdam , 102, 1296-1299, 1999.

de OLIVEIRA, H. P.; SANTOS M. V. B.; SANTOS,C. G.; de MELO ,C. P. Electrical Properties of PVA/PPY Blends. **Synthetic Metals**, Amsterdam, 135, 447– 448, 2003.

de PAOLI, M. A. **Conductive Polymer Blends and Composites**, Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: Vol 2, Edited H. S. Nalwa, New York, Wiley, 1997.

de SOUZA, J. E. G.; dos SANTOS, F. L.; de MELO, C. P.; NETO, B. B.; dos SANTOS, C. G. Polypyrrole Thin films Gas Sensors, **Synthetic Metals**, Amsterdam, v.119, p.383 - 384, 2001.

de SOUZA, J. E. G.; de MELO, C. P.; dos SANTOS, C. G.; NETO, B.B.; SANTOS, F. L.; SANTOS, M. V. B. Polypyrrole Thin Films as Sensors of Volatile Organic Compounds. **Molecular Crystal & Liquid Crystals**., v.374, p.521 - 526, 2002.

de SOUZA, J. E. G.; dos SANTOS, F. L.; NETO, B. B.; dos SANTOS, C. G.; dos SANTOS, M. V. B; de MELO, C. P. Free-Grown Polypyrrole Thin Films as Aroma Sensors, **Sensors & Actuators B**, Amsterdam, 88,(2003) 246.

Di NATALE, C.; DAVIDE, F. A. M. An Electronic Nose for the Recognition of the Vineyard of a Red Wine, **Sensors and Actuators B**, Amsterdam, 33, 83-88, 1996.

DIAZ, A .F.; BARGON, J. **Electrochemical Synthesis of Conducting Polymers** in Handbook of Conducting Polymers, Ed. Skotheim, New York, Marcel-Dekker, vol.1, 1986.

dos SANTOS, F. L. **Caracterização Elétrica de Polímeros Condutores e Sensores de Aroma**, Tese de Doutorado, UFPE, 1999.

EPSTEIN,A .J; YANG ,Y. Polymeric and Organic Electronic Materials: From Scientific Curiosity to Applications, **MRS Bulletin**, June, 1997.

FOU A. C.; RUBNER M. F. Molecular- Level Processing of Conjugated Polymers.2. Layer-by-Layer Manipulation of *In-Situ* Polymerized p-Type Doped Conducting Polymers, **Macromolecules**, New York, 28, 7115-7120, 1995.

FUNAZAKI, N.; HEMMI, A.; ITO, S.; ASANO, Y.; YANO, Y.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. Application of Semiconductor Gas Sensor to Quality Control of Meat Freshness in Food Industry, **Sensors and Actuators B**, Amsterdam ,24-25, 797- 800, 1995.

GARBASSI, F.; MORRA, M.; OCCHIELLO, E. **Polymer Surfaces**, New York, Wiley, 1998.

GARDNER J. W.; BARTLETT, P. N. A Brief History of Electronic Noses. **Sensors and Actuators B**, Amsterdam, 18-19, 211-220, 1994.

GENIES, E.M.; BIDAN, G. Spectroelectrochemical Study of Polypyrrole Films, **J. Electroanal. Chem**, Amsterdam, 149, 101-113, 1983.

GRATE, J.W.; ABRAHAM, M. H. Solubility interacions and the design of chemically selective sorbent coatings for chemical sensors and arrays, **Sensores and Actuators B**, Amsterdam, 3, 85-111, 1991.

- GREGORY, R. V.; KIMBRELL, W. C.; KUHN, H. H. Conductive Textiles, **Synthetic Metals**, Amsterdam, 28, C823-C835, 1989.
- GUSTAFSSON, G.; LUNDSTROM, I.; et al. The Interaction Between Ammonia and Poly(Pyrrole), **Synthetic Metals**, Amsterdam, 31, 163-179, 1989.
- HAMILTON, S.; HEPHER, M. J.; SOMMERVILLE, J. Detection of *Serpula lacrymans* infestation with a polypyrrole sensor array, **Sensors and Actuators B**. Amsterdam, 113, 987-997, 2006.
- HARSANYI, G. polymer films in sensor applicatins: a review of present uses and future possibilities, **Sensor Review**, Boston, 20, 98-105, 2000.
- HERNANDEZ , J. A.; SKARDA J.; POTJE- KAMLOTH K. Insulador- Semiconductor Composite Polyoxyphenylene-Polypirrole: Electrochemical Synthesis, Characteriza- tion and Chemical Sensing Properties, **Synthetic Metals**, Amsterdam, 95, 197-209, 1998.
- HO, C. K.; ROBINSON, A.; MILLER, D. R. and DAVIS, M. J. Overview of Sensors and Needs for Environmental Monitoring, **Sensors**,Basiléia, 5, 4-37,2005. www.mdpi.org/sensors .
- HODGINS, D. The Development of an Electronic Nose for Industrial and Environmental Applications, **Sensors and Actuators B**, Amsterdam, 26-27,255-258, 1995.
- HUANG Z.; WANG, P.C.; FENG J.; MacDIARMID A .G. Selective Deposition of Films of Polypyrrole, Polyaniline and Nickel on Hydrophobic/Hydrophilic Patterned Surfaces and Applications, **Synthetic Metals**, Amsterdam, 85, 1375-1376,1997.
- ISRAELACHVILI, J. N. Intermolecular and Surface Forces, London, Academic Press. 1997.
- JANATA, J.; JOSOWICS, M.; et al., Electrochemical and Ultraviolet-Visible Spectroelectrochemical Investigation of Selectivity of Potentiometric Gas sensors Based on Polypyrrole, **Anal. Chem.**, 59, 253-258, 1987
- JANATA, J.; JOSOWICZ, M.; VANÝSEK, P.; DE VANAY, M. D. Chemical Sensors. **Anal. Chem.**, 70, 179R-208R, 1998.
- JANATA, J.; JOSOWICZ, M. Conducting polymers in electronic chemical sensors, **Nature Materials**, London, 2, 19-24, 2003.
- JOSOSWICZ, M.; JANATA, J. **Anal. Chem.**, 58, 514, 2003.
- KAPLAN, G.; BRAHAM, R. The How and Why of Electronic Noses, **IEE Spectrum**, September, 22-38, 1998.
- KRESS-ROGERS, E. **Handbook of Biosensors and Electronic Noses**, New York, CRC, 1997.

KUHN H.H.; KIMBRELL W.C.; FOWLER J.E. *et al.* Properties and applications of conductive textiles, **Synthetic Metals**, Amsterdam, 55-57,3707-3712,1993.

MacDIARMID, A .G.; EPSTEIN A .J. The Concept of Secondary Doping as Applied to Polyaniline, **Synthetic Metals**, Amsterdam, 65,103-116, 1994.

MacDIARMID, A. G. Polyaniline and Polypyrrole: Where are We Headed?,**Synthetic Metals**, Amsterdam ,84, 27-34, 1997.

MAKELA, T.; ISOTALO, H.; et al. Thin Polyaniline Films in EMI Shielding, **Synthetic Metals**, Amsterdam, 85, 1335-1336, 1997.

MASSART, D.L.; VANDEGINSTE, B. G. M; DEMIG, S.N.; et al. **Chemometrics: a Textbook**, Amsterdam, Elsevier, 1988.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G .M.; BUYDENS, L. M. C.; et al. **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics**, Amsterdam, Elsevier, 1997.

MIYATA, S.; MACHIDA, S.; TECHAGUMPUCH, A. Chemical Synthesis of Highly Electrically Conductive Polypyrrole, **Synthetic Metals**, Amsterdam, 31, 311-318, 1989.

OTERO,T.F.; SANTAMARIA, C.; et al. Artificial Muscles From Bilayer Structures, **Synthetic Metals**, Amsterdam, 55-57, 3713-3717,1993.

PARK, S.M.; *et al.* Morphology and Electrochemical Properties of Polypyrrole Films Prepared in Aqueous and Nonaqueous Solvents, **J.Electrochem. Soc.**, 3,905-909, 1990.

PARTRIDGE A. C.; HARRIS P.; ANDREWS M. K. High Sensitivity Conducting Polymer Sensors, **Analyst** , London, 121, 1349-1353, 1996.

PEARCE T.C.; GARDNER, J. W.; FRIEL, S. Electronic Nose for Monitoring the Flavour of Beers, **Analyst**, 118, 1993.

PERSAUD K.; DODD G. Analysis of Discrimination Mechanisms in the Mammalian Olfactory System Using a Model Nose, **Nature**, London, 299,23, 1982.

RANGAMANI, A. G.; MCTIGUE, P. T.; VERITTY, B. Total Internal Reflectance IR Spectroscopy of Polypyrrole on a Silicon Electrode, **Synthetic Metals**, Amsterdam, 64, 91-95, 1994.

RAPOSO M.; OLIVEIRA JR, O. N. Adsorption Mechanisms in Layer-by- Layer Films, **Brazilian of Journal Physics**, São Paulo, 28,392-404,1998.

RODRIGUEZ, J.; GRANDE, H. J; OTERO, T. F. **Polypyrroles: From Basic Research to Technological Applications** in Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Ed. Nalwa, H. S, New York, Wiley, vol.2, 1997.

ROTH, S.; GRAUPNER W. Conductive Polymers: Evaluation of Industrial Applications. **Synthetic Metals**, Amsterdam, 55-57, 3623-3631, 1993.

- ROTH, S. **One Dimensional Metal**, New York, VCH, 1995.
- SATOH, M.; KANETO, K.; YOSHINO, K. Highly Conducting Polypyrrole Prepared by Electrochemical Oxidation Method in Aqueous Solution, **Japanese Journal of applied Physics**, 24, 1423-1424, 1985.
- SATOH, M.; KANETO, K.; YOSHINO, K. Dependences of Electrical and Mechanical Properties of Conducting Polypyrrole Films on Conditions of Electrochemical Polymerization in an Aqueous Medium, **Synthetic Metals**, Amsterdam , 14, 289-296, 1986.
- SCHRADER, M.; LOEB,G.I. **Modern Approches to Wettability**, New York, Plenum, 1992.
- SCHOCH, K. F.; BYERS, W. A.; BUCKLEY, L. J. Deposition and Characterization of Conducting Polymer Thin Films on Insulating Substrates, **Synthetic Metals**, Amsterdam, 72,13-23,1995.
- SEGAL, E.; TCHOUDAKOV, R.; NARKIS, M. et al. Polystyrene/Polyaniline nanoblends for sensing of aliphatic alcohols, **Sensors & Actuators B**, Amsterdam, 104, 140-150,2005.
- SHARAF, M. A.; ILLMAN, D. L.; KOWALSKI, B. **Chemometrics**, New York, Wiley, 1986.
- SHEN, Y.; WAN, M. In Situ Doping Polymerization of Pyrrole with Sulfonic Acid as a dopant, **Synthetic Metals**, Amsterdam, 96, 127-132, 1998.
- WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; TEASDALE, P.R. **Conductive Electroactive Polymers- Intelligent Materials Systems**, Technomic, Pennsylvania, 1997.
- WANG, P. C.; HUANG, Z.; MacDIARMID, A. G.Critical Dependency of the Conductivity of Polypyrrole and Polyaniline Films on the Hydrophobicity/ Hydrophilicity of the Substrate Surface, **Synthetic Metals**, Amsterdam, 102, 151- 158,1999.
- WEAST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press, Ohio, 56th,1976.
- YAKUSHI, K.; LAUCHLAN, L. J.; CLARKE, T. C.; STREET, G. B. Optical Study of Polypyrrole Perchlorate, **J. Chem.Phys**, 79, 4774-4778,1983.
- ZOTTI, G. **Electrochemical Synthesis of Polyheterocycles and Their Applications** in Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, edited Nalwa, H. S, New York, Wiley, vol.2, 1997.