

Fabricação e caracterização de filmes nanoestruturados
de poli(o-etoxianilina) e avaliação de seu desempenho em
uma língua eletrônica

Érica Dadario Brugnollo

USP/IFSC/SBI



8-2-001670

Dissertação apresentada à
Área Interunidades em
Ciência e Engenharia de
Materiais, da Universidade
de São Paulo, para obtenção
do título de Mestre em
Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

São Carlos – 2005

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Brugnollo, Érica Dadario

“Fabricação e caracterização de filmes nanoestruturados de poli(o-etoxianilina) e avaliação de seu desempenho em uma língua eletrônica”

Érica Dadario Brugnollo – São Carlos, 2005

Dissertação (Mestrado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2005 – páginas: 88

Área: Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

1. Polímeros condutores, filmes nanoestruturados, sensores, língua eletrônica.

1. Título



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ÉRICA DADÁRIO BRUGNOLLO, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 08/04/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso (Orientador e Presidente) – EMBRAPA

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior – IFSC/USP

Dr. Leonardo Giordano Paterno – EMBRAPA

DEDICATÓRIA

Às pessoas mais importantes da minha vida: meus maravilhosos pais Alcino e Maria Luiza, aos meus queridos irmãos Antônio Henrique e Mário Augusto e ao meu noivo Daniel. Por todo amor, compreensão e sacrifícios.

À memória de minhas amadas tia Cida e avó Maria, das quais sinto muito a falta.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Senhor do Universo que abençoa meus caminhos e ações, sempre me concedendo a paz

Ao meu orientador Dr. Luiz H. C. Mattoso pela motivação, orientação e oportunidade de uma vida científica

Ao Dr. Leonardo Paterno pela transmissão de conhecimentos e humildade

A Embrapa Instrumentação Agropecuária

Ao programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, pela oportunidade e apoio institucional

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida

À minha família, por toda paciência, encorajamento, eterno amor e confiança

Ao meu amado Daniel pela compreensão, apoio e inesgotável paciência

À Débora estagiária, por toda ajuda e dedicação

Aos funcionários da Embrapa Álvaro Rodrigues, Ferrazine, Renê, Alessandra, Ana Maria, Francisca e Kelen por toda presteza, boa vontade e carinho

Às colegas Aline, Giuliane, Martha, Nadja e Priscila pela gostosa amizade que conservamos

Aos meus colegas de jornada Eduardo, Fábio, Humberto, Leonardo e Nelson pelo companheirismo

E a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram com este trabalho

PUBLICAÇÕES

Érica D. Brugnollo, Leonardo G. Paterno, Luiz Henrique C. Mattoso - **Influência de diferentes dopantes na adsorção de filmes de Automontados de poli(o-etoxianilina)**. VII SICEM – Simpósio em Ciências e Engenharia de materiais. Outubro de 2004.

Érica D. Brugnollo, Débora S. Izidoro, Humberto H. Takeda, Fernando J. Fonseca, Leonardo G. Paterno, Luiz Henrique C. Mattoso - **Effect of dopants on Nanostructured Poly(o-ethoxyaniline) Films**. III Encontro DA SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Foz de Iguaçu, Outubro de 2004.

Fábio L. Leite, Leonardo G. Paterno, Érica D. Brugnollo, Eduardo C. Borato, Osvaldo N. Oliveira Jr, Paulo S. P. Herrmann, Luiz Henrique C. Mattoso - **Studies of polymer adsorption on to solid substrates by Atomic Force Microscopy (AFM): influences of doping process**. III Encontro DA SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Foz de Iguaçu, Outubro de 2004.

Érica D. Brugnollo, Luiz Henrique C. Mattoso – **Desenvolvimento de sensor gustativo para avaliação da qualidade e leite**. VI SICEM – Simpósio em Ciências e Engenharia de materiais. Outubro de 2003.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	X
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1- INTRODUÇÃO	3
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1- Polímeros Condutores.....	6
2.1.1- Condutividade elétrica nos polímeros.....	8
2.1.2- Polianilinas e seus derivados.....	10
2.2- Filmes poliméricos ultrafinos.....	14
2.3- Sensores químicos.....	17
2.3.1- Sensores baseados em polímeros condutores.....	17
2.3.2- sensores gustativos (“Língua Eletrônica”).....	19
2.4- Espectroscopia de Impedância.....	21
3- MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1- Materiais	24
3.1.1- Polímeros.....	24
3.1.2- Soluções poliméricas.....	25
3.1.3- Soluções reticulantes.....	27
3.1.4- Substrato.....	28
3.1.5- Microeletrodo interdigitado.....	28
3.2- Métodos	29
3.2.1- Fabricação dos filmes poliméricos por automontagem.....	29
3.2.2- Espectroscopia de ultravioleta visível.....	30
3.2.3- Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e de Reflectância.....	32
3.2.4- Microscopia de Força atômica.....	32
3.2.5- Caracterização elétrica dos filmes.....	33
3.2.5.1- Avaliação do desempenho das unidades sensoras.....	35
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1- Capítulo 1. Fabricação de filmes automontados de POEA dopados	

com diferentes ácidos.....	37
4.1.1- Estudo de soluções de POEA dopada com ácidos dopantes..	37
4.1.2- Fabricação dos filmes automontados e estudo da influência dos dopantes.....	40
4.2- Capítulo 2. Fabricação de filmes automontados reticulados.....	45
4.3- Capítulo 3. Estudo da estabilidade dos filmes automontados de POEA.....	49
4.3.1- Ensaios de lavagem.....	49
4.4- Capítulo 4. Espectroscopia na região do infravermelho.....	53
4.4.1- Espectroscopia na região do infravermelho das amostras (em pó) de POEA dopada, POEA desdopada e PSS.....	53
4.4.2- Espectroscopia na região do infravermelho dos filmes automontados de POEA e POEA/PSS.....	56
4.2.3- Espectroscopia na região do infravermelho por reflexão dos filmes de POEA reticulados.....	57
4.5- Capítulo 5. Caracterização morfológica dos filmes automontados por microscopia de força atômica.....	58
4.6- Capítulo 6. Caracterização elétrica e avaliação de filmes automontados depositados sobre microeletrodos interdigitados.....	63
4.6.1- Estudo da reversibilidade das unidades sensoras.....	67
4.6.2- Análise de sabores utilizando filmes de POEA/PSS.....	70
5- CONCLUSÕES.....	76
6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	80
7- REFERÊNCIAS.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Comparação da condutividade elétrica dos polímeros com os materiais isolantes, semicondutores e condutores tradicionais.....	8
Figura 2.2- Condução elétrica em polímeros através de defeitos estruturais: (a) sólitons positivo, (b) neutro e (c) negativo.....	9
Figura 2.3- Estrutura química generalizada da polianilina não dopada.....	10
Figura 2.4- Diferentes graus de oxidação da polianilina, ilustrados a partir de um octâmero deste polímero.....	11
Figura 2.5- Mecanismo de dopagem da polianilina: EB - Base esmeraldina e ES - sal de hidrocloreto de esmeraldina.....	12
Figura 2.6- Esquema ilustrativo do processo de automontagem por adsorção eletrostática de filmes ultrafinos.....	15
Figura 2.7- Circuito equivalente para um sistema representando um microeletrodo metálico coberto com um filme não muito condutor, imerso em uma solução eletrolítica.....	21
Figura 2.8- Curvas teóricas de capacitância e perda dielétrica para o circuito equivalente descrito na figura 2.7. Os valores utilizados para gerar as curvas de capacitância e perda dielétrica foram: $C_g = 20\text{pF}$; $C_b = 2\text{nF}$; $C_d = 100\text{nF}$; $G_t = 10^{-8}\text{S}$; $G_b = 10^{-7}\text{S}$; $G_d = 10^{-5}\text{S}$	23
Figura 3.1- Estrutura química da POEA na sua forma dopada (sal de esmeraldina). Os contra-íons foram omitidos.....	25
Figura 3.2- Estruturas químicas dos materiais utilizados: a) poli(estireno sulfonato de sódio), PSS, massa molar 70,000 g/mol, b) poli (álcool vinílico), PVA, massa molar 90,000 g/mol e c) glutaraldeído, massa molar 100,12 g/mol.	25
Figura 3.3- Ilustração da vista frontal do microeletrodo interdigitado usado na fabricação de sensores.....	29
Figura 3.4- Curva de calibração para POEA dopada com diferentes ácidos dopantes em pH 3.....	30
Figura 3.5- Espectros de absorção de UV-Vis das soluções de POEA dopadas com H ₂ SO ₄ em diferentes pH's.....	31
Figura 3.6- Ilustração de uma Língua Eletrônica composta de 10 unidades sensoras.....	33

Figura 3.7- Sistema de medidas das Línguas eletrônicas: medidor de capacitância, placa de interface GPIB e computador.....	34
Figura 4.1- Espectro de absorção UV-Vis das soluções de POEA: a) imediatamente ao preparo das soluções e b) 24 horas após o preparo das soluções. Método 1 (DMAc/ Água/ dopante).....	38
Figura 4.2- Espectro de UV-Vis das soluções de POEA dopadas com diferentes ácidos, método 2 (DMAc/dopante/Água).....	40
Figura 4.3- Gráficos da quantidade de material (POEA) x número de camadas para os filmes automontados de POEA e POEA/PSS em pH 3: a) POEA dopada com CSA, b) POEA dopada com TSA, c) filme dopado com HNO ₃ , d) POEA dopada com H ₂ SO ₄ e e) POEA dopada com HCl.....	41
Figura 4.4- Espectros de absorção UV-Vis dos filmes de POEA/PSS obtidos com diferentes dopantes.....	43
Figura 4.5- Fabricação de filmes automontados de POEA/PSS a partir de soluções com diferentes dopantes em pH 3.....	44
Figura 4.6- Espectro de absorção de UV-Vis para filmes poliméricos sem e com reticulação para número crescente de camadas de POEA de 1 a 10: a) filme de POEA/PVA (sem reticulação), b) filme de POEA/Glutaraldeído e c) filme de POEA/PVA + Glutaraldeído (com reticulação).....	46
Figura 4.7- Gráfico da fabricação de filmes automontados com e sem reticulação de, POEA/PVA (sem reticulação), POEA/Glutaraldeído e POEA/PVA + Glutaraldeído (reticulados).....	48
Figura 4.8- Gráfico da variação da absorbância em função do tempo de lavagem em filmes de POEA (base esmeraldina) contendo diferentes números camadas.....	50
Figura 4.9- Esquema da formação de camadas com cadeias poliméricas: a) formação de apenas uma camada polimérica e b) formação de multicamadas poliméricas.....	51
Figura 4.10- Gráfico da variação da absorbância em função do tempo de lavagem para diferentes filmes: a) filmes de POEA e POEA/PSS, b) filmes de POEA/PVA, POEA/Glutaraldeído, POEA/PVA+Glutaraldeído e c) filmes com e sem reticulação.....	52
Figura 4.11- Espectros FTIR obtido para POEA desdopada e dopada na forma de pó.....	54
Figura 4.12- Espectro de absorção de FTIR obtido para a amostra de PSS em pó.....	55

Figura 4.13- Espectro de absorção de FTIR dos filmes automontados de POEA e POEA/PSS dopados com CSA.....	56
Figura 4.14- Espectros de infravermelho para os filmes reticulados: a) POEA/PVA + Glutaraldeído, b) POEA/ Glutaraldeído e c) POEA/PVA.....	58
Figura 4.15- Imagens obtida por AFM de um filme automontado de POEA–EB (desdopada) contendo 5 camadas: (a) imagem 2D e (b) imagem 3D.....	59
Figura 4.16- Imagens em 2D e 3D obtida por AFM para os filmes de POEA/PSS preparada com diferentes ácidos dopantes em pH 3: (a) CSA, (b) TSA, (c) H ₂ SO ₄ , (d) HNO ₃ e (e) HCl.....	61
Figura 4.17- Variação temporal da capacitância elétrica de microeletrodos interdigitados recobertos com filmes automontados de POEA/PSS com diferentes dopantes imersos em cafeína: a) 100Hz e b) 1kHz.....	65
Figura 4.18- Variação temporal da capacitância elétrica de microeletrodos interdigitados recobertos com filmes automontados de POEA/PSS com diferentes dopantes imersos em cafeína num intervalo entre 0s e 180s: a) 100Hz e b) 1kHz.....	66
Figura 4.19- Ciclagem de filmes de POEA/PSS em água e sal (NaCl 20 mM) com lavagem entre cada medida nas frequências de 100Hz e 1kHz: a) TSA, b) CSA, c) HNO ₃ , d) H ₂ SO ₄ e e) HCl.....	69
Figura 4.20- Valores de capacitância para diferentes microeletrodos contendo filmes de POEA/PSS com diferentes dopantes, medidos na presença de diferentes sabores, em: a) 100Hz e b) 1kHz.....	71
Figura 4.21- PCA da língua eletrônica I para os sabores salgado, azedo, amargo e doce: a) 100Hz e b) 1kHz. Medidas repetidas em 5 dias e seqüência de análise de paladares diferentes.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Ácidos utilizados para dopagem da POEA e suas constantes físicas.....	27
Tabela 3.2- Valores de absorvidade para POEA dopada com diferentes ácidos em pH 3.....	31
Tabela 4.1- Valores de rugosidade para os filmes de POEA/PSS contendo 3 camadas de POEA depositadas a partir de soluções com diferentes dopantes, em pH 3.....	62
Tabela 4.2- <i>Conjunto I e Conjunto II</i> - composto de unidades sensoras com diferentes filmes e sem filme.....	63

RESUMO

A Embrapa Instrumentação Agropecuária tem se dedicado ao desenvolvimento de metodologias, instrumentos, materiais, sensores e tecnologias relacionadas à instrumentação, que contribuam para a melhoria da competência e sustentabilidade do agronegócio Brasileiro. Neste contexto, este projeto visa o estudo de filmes nanoestruturados de poli(o-etoxianilina), POEA, poli(estirenosulfonado de sódio), PSS e poli(álcool vinílico), PVA, visando sua utilização em um sistema de sensor gustativo. Numa primeira parte do projeto foram necessários estudos de dopagem da solução de POEA. Desse modo, a POEA desdopada foi dissolvida em uma mistura de dimetilacetamida/água ultrapura (20/80), seguida da adição do ácido desejado para pH 3. Entretanto, somente a dopagem parcial da solução de POEA pode ser observada, através das medidas de espectroscopia de UV-Visível realizadas. Para a dopagem completa da solução de POEA, o ácido dopante desejado foi adicionado antes que a água ultrapura fosse colocada, observando-se assim, a dopagem da POEA com o aparecimento da banda polarônica típica deste polímero dopado. Diferentes ácidos dopantes foram empregados para a dopagem da solução de POEA e posteriormente, filmes nanoestruturados de POEA e POEA/PSS foram fabricados através da técnica de automontagem. De acordo com as medidas de espectroscopia de UV-Vis obtidas, a POEA permaneceu dopada no filme e a quantidade deste polímero aumentou linearmente com o número de camadas depositadas. Filmes reticulados de POEA, PVA e glutaraldeído também foram produzidos, de modo a obter filmes mais estáveis. A reticulação dos filmes foi confirmada por análise de FT-IR, mostrando a presença dos grupos funcionais originados da reação entre os grupos carbonil e o hidroxil. Filmes de multicamadas compostos de POEA, PSS e PVA apresentaram-se estáveis a sucessivas lavagens, conforme análise de UV-Vis, o que mostrou uma perda de material polimérico não significativa. A performance das unidades sensoras compostas de filmes nanoestruturados de POEA, PSS e PVA depositados em microeletrodos interdigitados de ouro foi analisada através de medidas de capacitância elétrica em soluções paladares padrões (cloreto de sódio – salgado, ácido clorídrico - azedo, sacarose – doce e cafeína - amargo). De acordo com os dados obtidos em frequências de 100Hz e 1kHz, os valores de capacitância de todas as unidades sensoras foram rapidamente estabilizados após imersão no líquido analisado, reversíveis e reproduzíveis durante vários ciclos de operação. O conjunto dessas unidades sensoras foi capaz de detectar e distinguir diferentes quantidades de sabores, demonstrando o potencial dos materiais poliméricos estudados para aplicação em sistemas sensores de paladar.

ABSTRACT

The Brazilian Agricultural Instrumentation Center has been dedicated to the development of methodologies, instruments, materials, sensors and technologies related to instrumentation which contribute to the improvement of competence and sustainability of Brazilian agrobusiness. In this sense, this work was based on the study of nanostructured films of poly(o-ethoxyaniline) POEA alternated with sulfonated polystyrene PSS and polyvinyl alcohol PVA, aiming their utilization in a taste sensor system. In a first part of this work it was necessary to study the doping process of POEA in solution. For that desprotonated POEA was dissolved in dimethyl acetamide/water mixture (20/80) followed by addition of desired acid in pH 3. However, only a partial doping was observed, according to UV-Vis spectroscopy. For a complete doping, the doping acid had to be added before water addition which was confirmed by the presence of a polaronic band. Different doping acids were employed for POEA doping and afterwards nanostructured films of POEA and PSS were fabricated by the self-assembly technique. According to UV-Vis spectroscopy, POEA remains doped into film form and the amount of POEA increased linearly with the number of polymeric layers deposited. Crosslinked films of POEA, PVA and glutaraldehyde were also produced in order to obtain more stable films. The crosslinking was confirmed by FT-IR analysis, showing the presence of functional groups originated from the reaction between carbonyl and hydroxyl groups. Multilayer films composed of POEA, PSS and PVA were stable to successive washing according to UV-Vis spectroscopy which showed no significant loss of polymeric material. The performance of sensor units composed of nanostructured films of POEA, PSS and PVA deposited onto interdigitated microelectrodes was evaluated by capacitance measurements into solutions containing standard tastes (sodium chloride for salty, hydrochloric acid for sour, sucrose for sweet and caffeine for bitter). According to data obtained in 100Hz and 1kHz, the capacitance of all sensor units was rapidly stabilized after being immersed into the liquid analysed, reversible and reproducible after many cycles of operation. An array of these sensor units was able to detect and distinguish among different tastes, showing their technological potential for taste sensor development.

1. INTRODUÇÃO

Há diversas razões para se preocupar com a qualidade dos produtos alimentícios, as principais estão relacionadas à industrialização e às conseqüências para a saúde humana. A adequação às normas internacionais, a certificação da qualidade, a sobrevivência em um mercado competitivo e o maior nível de exigência dos consumidores têm levado à valorização do controle de qualidade. No entanto, o desenvolvimento de metodologias rápidas e de aplicação em larga escala é uma das grandes demandas nas quais a instrumentação pode contribuir [1].

Neste sentido, este trabalho faz parte de uma pesquisa da Embrapa Instrumentação Agropecuária que foi feito visando o desenvolvimento de sensores gustativos, produzidos a partir de filmes ultrafinos poliméricos condutores para aplicação na análise da qualidade de bebidas. O desenvolvimento de um sensor gustativo é baseado na sua capacidade de discriminar líquidos pela diferença de paladar entre eles, de acordo com os cinco sabores básicos conhecidos: azedo, salgado, doce, amargo e umami [2]. No entanto, o sensor gustativo deve ser capaz de reconhecer sabor, e não identificar o conjunto de substâncias químicas presentes na bebida, esse conceito é denominado de *seletividade global*. Dessa

maneira, um sensor químico é um dispositivo formado por materiais sensíveis e por um transdutor, capaz de transformar informações químicas obtidas pelo material sensível em um sinal elétrico analiticamente mensurável, como variação de resistência elétrica, condutividade, um sinal ótico, entre outros [2,3,4]. As principais características de um sensor químico, em geral, são alta sensibilidade, estabilidade e seletividade.

Os polímeros condutores apresentam grande potencial tecnológico para sua aplicação em sensores gustativos, pois podem ser empregados como materiais ativos e transdutores em sistemas químicos e biológicos. Os polímeros condutores podem sofrer vários fenômenos físicos e eletrônicos na presença de uma substância química desconhecida, exercendo sua capacidade de detecção e transdução. Por esta razão, a polianilina e seus derivados possuem grande potencial para a atuação como sensores [5,6], apresentando grandes vantagens por serem de fácil obtenção, baixo custo, quimicamente estáveis, apresentar elevados níveis de condutividade e boas propriedades mecânicas. No entanto, não existe nenhum estudo na literatura que investigue o efeito do tipo de dopante na fabricação do filme e na estabilidade à lavagem do uso.

Dessa maneira, esta dissertação de mestrado foi direcionada ao estudo, fabricação e caracterização de filmes ultrafinos nanoestruturados do polímero poli(o-etoxianilina) e várias combinações de materiais sensíveis com diferentes ácidos dopantes, produzidos pela técnica de automontagem [7] e avaliação de seu desempenho em línguas eletrônicas. Em uma primeira parte deste projeto foi realizado estudos de combinações de polímeros com materiais sensíveis e fabricação de filmes ultrafinos por automontagem, investigando a influência de diferentes dopantes na quantidade de material adsorvido e na morfologia de diferentes filmes obtidos. Posteriormente realizamos a formação de filmes reticulados com o objetivo de obter filmes mais estáveis e resistentes a sucessivas

lavagens, visando a sua aplicação em sensores gustativos para análise de bebidas. Além disso, realizamos a caracterização das propriedades elétricas dos filmes e a avaliação do desempenho de alguns desses filmes selecionados para a aplicação como unidade sensorial em uma língua eletrônica.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Polímeros condutores

Há alguns anos acreditava-se que diferentemente dos materiais metálicos os materiais orgânicos eram isolantes, uma vez que são formados por ligações químicas covalentes e os seus elétrons não possuem mobilidade para condução de eletricidade [8]. Até então, a utilização de materiais poliméricos na indústria elétrica limitou-se a área de isolantes elétricos, em substituição do papel por serem leves e baratos [8]. A partir da década de 60, foram investigadas combinações de polímeros com cargas condutoras como o negro de fumo e fibras metálicas, suficiente para permitir o seu emprego em blindagem contra radiação eletromagnética e proteção antiestática de circuitos eletrônicos. Esses compósitos polímero - carga são considerados condutores extrínsecos de eletricidade, uma vez que as cargas introduzidas à matriz polimérica permitem a condução elétrica [9]. No entanto, em 1977 com a síntese do primeiro polímero condutor intrínseco de eletricidade, o poliacetileno [10], o uso de polímeros como materiais intrinsecamente condutores elétricos passou a concorrer com outros

materiais condutores, como os semicondutores, em função de sua variedade de propriedades elétrica, óptica e magnética [11].

A descoberta do primeiro polímero condutor aconteceu por acaso, quando um estudante do grupo do professor Shirakawa, sintetizou poliacetileno com uma solução concentrada de catalisador cerca de 1000 vezes maior que o calculado. O poliacetileno foi obtido na forma de um filme brilhante, prateado, flexível e com condutividade relativamente baixa de $10^{-8} - 10^{-7}$ S/cm para o cis-poliacetileno e $10^{-3} - 10^{-2}$ S/cm para o trans-poliacetileno. Posteriormente, em 1977 no laboratório do Dr. MacDiarmid, na Universidade da Pensilvânia (EUA), ele juntamente com os pesquisadores Dr. Shirakawa e Dr. Heeger efetuaram a dopagem do filme com iodo, o que converteu o filme de prateado para dourado e cuja condutividade elétrica aumentou cerca de sete ordens de grandeza. Com isso, demonstraram pela primeira vez a possibilidade de condutividade elétrica em polímeros, que os rendeu o prêmio Nobel de Química de 2000 [12]. No entanto, devido à instabilidade química e baixa processabilidade (insolubilidade e infusibilidade) dos filmes obtidos, tornou-se necessário a investigação de outros polímeros condutores processáveis e estáveis, como o politiofeno, o poli(p-fenileno), o polipirrol e a polianilina.

Desde então, várias pesquisas têm proporcionado grande contribuição na geração de novos polímeros condutores com uma variedade enorme de aplicações. Dentre as aplicações tecnológicas para estes materiais podemos citar os eletrodos para baterias recarregáveis, diodos emissores de luz, capacitores, proteção contra corrosão de metais, recobrimento condutor para fibras têxteis e para eliminação de cargas estáticas, blindagem eletrostática contra interferência magnética, transdutores para robótica, sensores para gases e líquidos etc [12-15].

2.1.1- Condutividade elétrica em polímeros conjugados

Após a descoberta que certos polímeros orgânicos podem conduzir carga elétrica [16] vários estudos têm sido realizados visando a obtenção de polímeros condutores estáveis, processáveis e com condutividade elétrica controlada. Os polímeros potencialmente condutores são formados por ligações químicas conjugadas que são responsáveis pelo baixo potencial de oxidação da cadeia polimérica. Com isso, estes polímeros podem se tornar condutores após a remoção/inserção de elétrons, gerando um íon polimérico cujas condutividades podem se estender entre o regime semicondutor e condutor.

A condutividade nos materiais condutores atinge ordem de até 10^6 S/cm. No entanto os materiais isolantes possuem condutividade muito baixa entre 10^{-10} e 10^{22} S/cm e os semicondutores possuem condutividade intermediária, geralmente de 10^{-8} a 10^6 S/cm [13-14]. A figura 2.1 mostra um diagrama de condutividade elétrica em diferentes materiais.

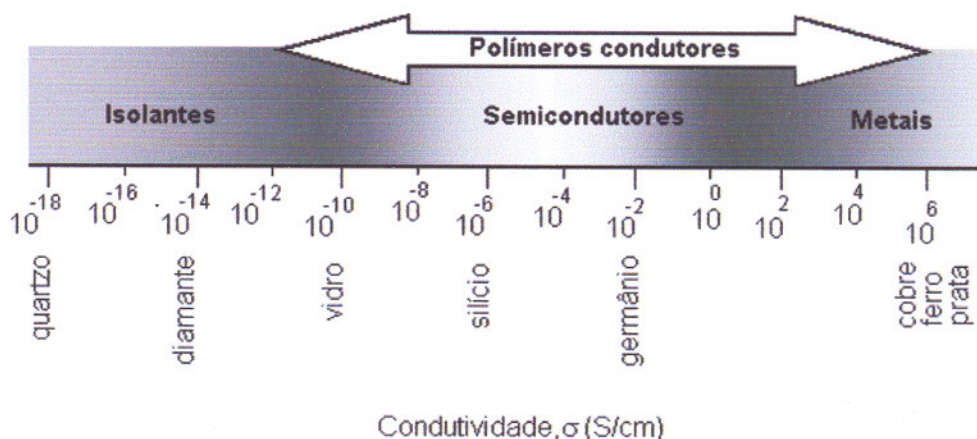


Figura 2.1. Comparação da condutividade elétrica dos polímeros condutores com os materiais isolantes, semicondutores e condutores tradicionais.

O processo de condução dos polímeros condutores baseava-se na teoria de bandas [17]. Acreditava-se que o poliacetileno, o qual apresenta a estrutura química mais simples entre os demais polímeros condutores com cadeia polimérica constituídas de ligações simples e duplas alternadas, tornava-se condutor elétrico quando os elétrons através do processo de dopagem eram removidos da banda de valência ou adicionados na banda de condução. Entretanto, essa teoria [17] não estava associada a portadores de cargas de spin nulo [18] e sim apenas ao movimento de elétrons desemparelhados na presença do sóliton neutro o qual se comporta como uma onda que se propaga sem dispersão em um meio e incapaz de gerar condutividade elétrica no material. Anos mais tarde para considerar a condutividade sem momento de spin nulo, o conceito de transporte de defeitos estruturais eram originados na cadeia polimérica após o processo de dopagem dos polímeros. Assim, a condução elétrica se dava pela adição ou remoção de elétrons extras gerando cargas negativas ou positivas sobre as cadeias poliméricas (sólitons carregados) com número de spin zero e bandas totalmente preenchidas no estado fundamental [18].

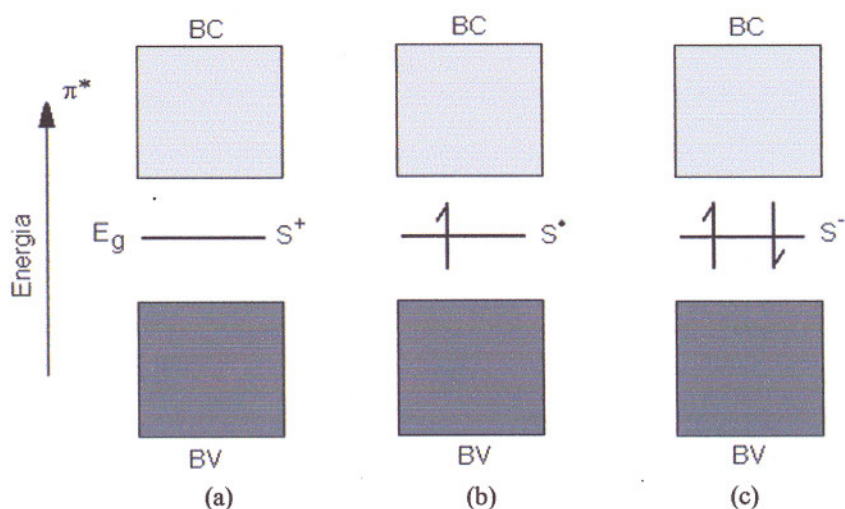


Figura 2.2. Condução elétrica em polímeros através de defeitos estruturais: (a) sólitons positivo, (b) neutro e (c) negativo.

A teoria [18] proposta não se estende ao comportamento de outros polímeros como aqueles contendo anéis aromáticos (polipirrol, polianilina, poli (p-fenileno) e etc.). Nestes materiais, a remoção inicial de um elétron da cadeia polimérica leva a formação de um íon radical denominado de polaron, cátion radical de spin $\frac{1}{2}$ ao qual está associada uma distorção local da rede cristalina da estrutura benzóide para a forma quinóide dos anéis aromáticos. Diferentemente do que acontece no poliacetileno, o estado polarônico se localiza no meio da lacuna proibida de energia, entre as bandas de valência e de condução do material. Com a remoção de um segundo elétron há formação de um par de cargas denominado de bipôlaron [19].

2.1.2- Polianilinas e seus derivados

A polianilina (Pani) é conhecida desde 1834 [20] quando era usada para o tingimento do algodão, porém foi reportada pela primeira vez na literatura científica em 1862 [21] e descrita em 1910 [21] com a existência em estados de oxidação distintos. No entanto, somente em meados da década de 1980 as propriedades condutoras da polianilina foram reconhecidas [22,23].

As polianilinas podem ser encontradas em diferentes estados de oxidação os quais são representados por uma fórmula geral apresentada na Figura 2.3 e que consiste de unidades reduzidas (contendo nitrogênio amina: y) e oxidadas (contendo nitrogênios imina: $1-y$) repetitivas.

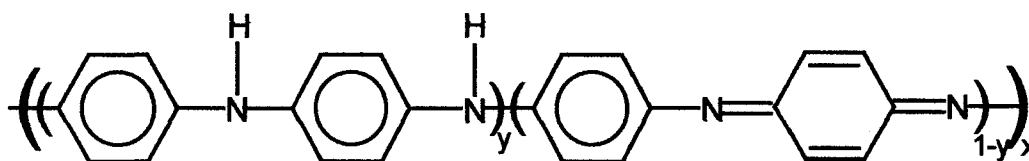


Figura 2.3. Estrutura química generalizada da polianilina não dopada.

O estado de oxidação do polímero varia de acordo com o número de unidades benzóide e quinóide, representado por y . Assim, para o polímero completamente reduzido $y=1$, estados intermediários com os polímeros "parcialmente oxidado" onde $y=0,5$ e para $y=0$, o que corresponde ao polímero completamente oxidado. Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina, quando y corresponde aos valores de 1; 0,5 e 0 respectivamente [14]. A figura 2.4 ilustra os diferentes graus de oxidação da polianilina, a partir de um octâmero.

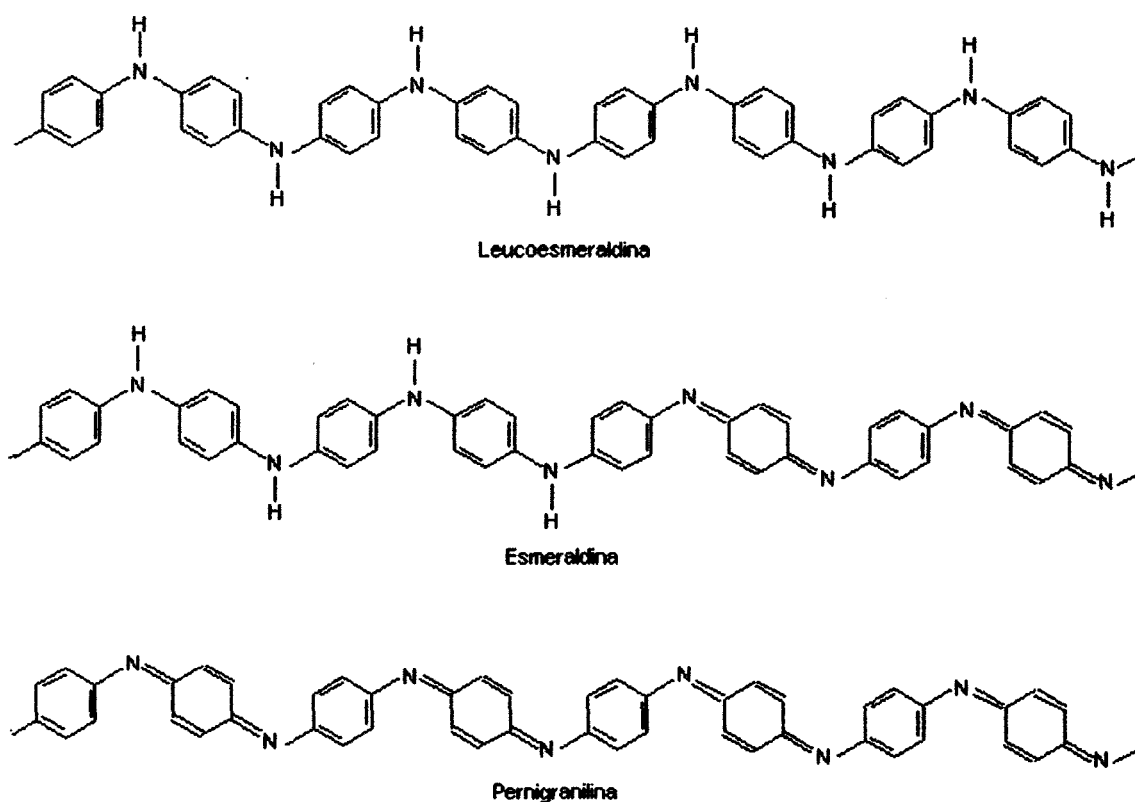


Figura 2.4. Diferentes graus de oxidação da polianilina, ilustrados a partir de um octâmero deste polímero.

A dopagem da polianilina – base esmeraldina (EB) – é feita em solução ácida aquosa de HCl à 1M, na qual os átomos de nitrogênios são protonados resultando na

formação de um sal esmeraldina (ES). Depois de dopado o polímero atinge valores de condutividade entre 1 a 5 S/cm [24]. O processo de desdopagem do polímero ocorre por tratamento reversível com solução aquosa básica de NH_4OH 0,1M, acarretando pouca ou nenhuma degradação da cadeia principal do material. O mecanismo de dopagem pode ser melhor visualizado na Figura 2.5 a seguir.

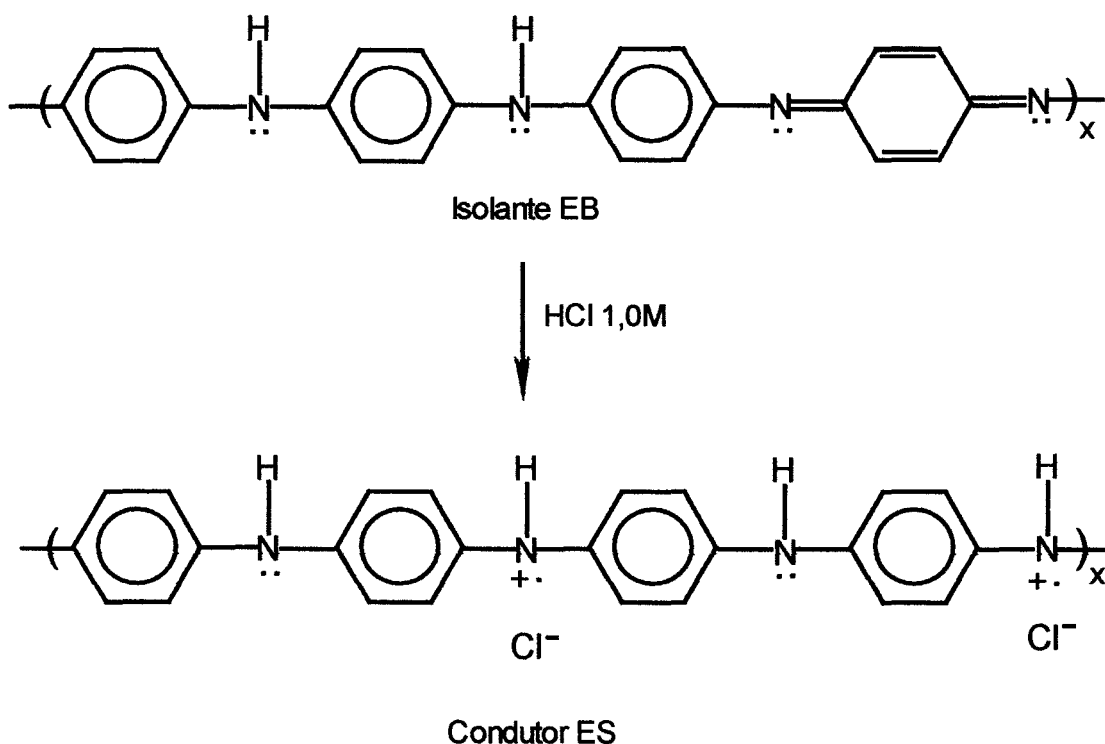


Figura 2.5. Mecanismo de dopagem da polianilina: EB – Base Esmeraldina e ES – sal de hidroclorato de esmeraldina.

Diferentemente dos demais polímeros condutores, o mecanismo de dopagem da polianilina e seus derivados [23] não ocorre via reações de óxido-redução e sim pela utilização de ácidos protônicos e, portanto, o número de elétrons da cadeia não é alterado. Uma grande variedade de ácidos têm sido empregado no processo de dopagem por protonação da polianilina como os ácidos funcionalizados p-tolueno

sulfônico (ácido aromático), TSA, o ácido canforsulfônico (com grande volume estérico), CSA e o surfactante ácido dodecil benzenossulfônico, DBSA. O uso de ácidos funcionalizados são capazes de promover ao mesmo tempo, dopagem e solubilidade da polianilina em diversos solventes orgânicos. Enquanto o próton do ácido protônico dopa o polímero condutor, o contra - íon do dopante interage fortemente com as moléculas do solvente proporcionando a solubilidade da polianilina. Por isso, também podem plastificar o polímero conferindo maior mobilidade às cadeias polimérica. Esse efeito recebeu o nome de *dopagem secundária* que é resultante de uma mudança da conformação das cadeias poliméricas de enovelada para estendida, ocasionando um aumento adicional na condutividade elétrica da polianilina de até 10 vezes [25,26]. A polianilina também pode sofrer o efeito de *autodopagem* quando o polímero no estado base esmeraldina reage com o ácido sulfúrico concentrado, e um átomo de hidrogênio do anel benzênico é substituído pelo grupo $-SO_3H$, resultando em uma polianilina sulfonada com a condutividade de 0,1 S/cm [27].

A PANi pode ser sintetizada pelo método químico na forma de um pó verde escuro ou pelo método eletroquímico na forma de filmes finos sobre eletrodos de diferentes materiais inertes. As sínteses química e eletroquímica são de fácil realização e o material é relativamente barato. Entretanto, as vantagens da síntese química é a produção do polímero em larga escala, de alta massa molar, resistência mecânica maiores, bem como um estudo melhor das propriedades físicas [7,8,13-15].

A polimerização química da anilina é realizada utilizando diferentes oxidantes químicos como $(NH_4)_2S_2O_8$, MnO_2 , $K_2Cr_2O_7$ na presença de diferentes ácidos. Um método mais comum utilizado na síntese da PANi consiste na utilização do $(NH_4)_2S_2O_8$ em solução aquosa de HCl 1M seguido de uma razão molar de 4:1 do monômero para o oxidante [22,23].

A polianilina têm sido uma material muito promissor, devido a facilidade de síntese e dopagem, relacionados à elevada condutividade térmica, baixo custo do monômero e à estabilidade térmica [14]. A síntese de seus derivados, apresenta materiais com propriedades melhoradas como maior solubilidade que a própria polianilina, dos quais podem ser obtidos filmes finos de alta organização. Atualmente existe uma variedade de aplicações baseada nas propriedades apresentadas pela Pani e seus derivados como sensores químicos, térmicos, biológicos, absorvedor e refletor de radiação eletromagnética, protetor contra corrosão de metais etc. [28-36].

Dentre os derivados da polianilina mais investigados, destaca-se a poli(o-etoxianilina) [37] como um dos polímeros mais importantes por ser solúvel em água e em vários solventes como dimetilacetamida, dimetilformamida, acetronitrila, clorofórmio etc., o que confere a utilização desses materiais em filmes finos nanoestruturados na fabricação de sensores para gases, bebidas e alimentos [38,39].

2.2- Filmes poliméricos ultrafinos

A fabricação de filmes ultrafinos de moléculas orgânicas foi proposta no começo do século XX através da técnica de Langmuir-Blodgett (LB) [11], na qual moléculas anfifílicas (cabeça hidrofílica e cauda hidrofóbica) como os ácidos graxos, são dissolvidas num solvente orgânico volátil e, posteriormente dispersadas sobre uma superfície de água. A partir disso forma-se uma camada monomolecular que é então transferida para um substrato adequado. Os filmes obtidos são organizados em nível nanométrico, e suas propriedades podem ser controladas, variando-se as condições de deposição, o número de camadas e o tipo de material de depósito [40-44].

Métodos alternativos a técnica LB tem sido desenvolvidos desde a década de 1980, Savig e colaboradores [44] foram pioneiros na técnica de automontagem com a construção de filmes compostos por monocamadas quimicamente adsorvidas entre si. Decher e colaboradores propuseram no início da década de 90, a técnica de automontagem [45] que envolve a fabricação de filmes de multicamadas baseada na interação eletrostática de espécies aniônicas e catiônicas. Neste método, um substrato sólido previamente tratado é imerso em uma solução aquosa contendo, por exemplo, um sal da substância a ser depositada (o policátion). Atrações eletrostáticas ocorrem entre a carga do substrato e a carga oposta das moléculas na solução. Posteriormente, após a lavagem e secagem, o conjunto é então imerso numa solução contendo outro sal de carga oposta (o poliânion), resultando em camadas catiônicas e aniônicas, alternadamente adsorvidas. A repetição deste processo conforme o número de camadas que se deseja depositar resulta em um filme ultrafino com multicamadas. A figura 2.6 ilustra o processo de automontagem por adsorção eletrostática de filmes ultrafinos.

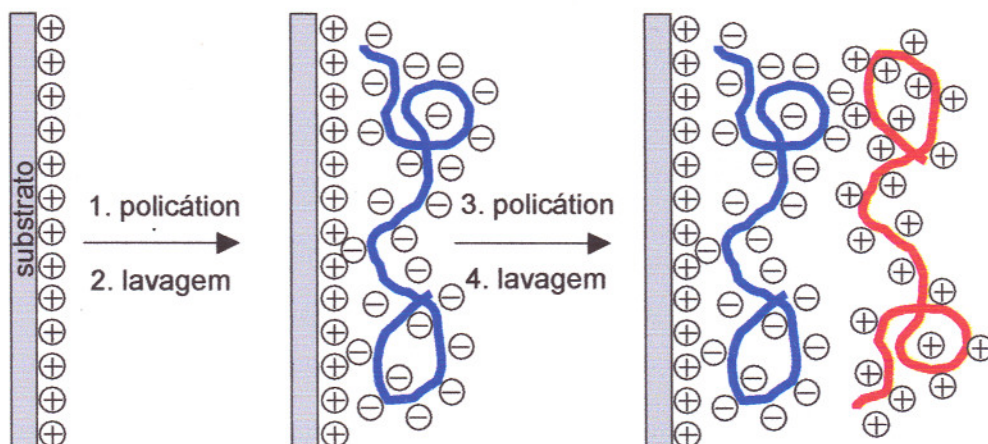


Figura 2.6. Esquema ilustrativo do processo de automontagem por adsorção eletrostática de filmes ultrafinos.

Através de medidas de espectroscopia de UV-Visível, Decher e colaboradores constataram um aumento linear da absorbância do filme formado, à medida que cada camada era depositada [45]. O filme depositado tem seu crescimento controlável por camada depositada, uma vez que sendo a absorbância diretamente proporcional à quantidade de material absorvente, cada camada depositada contribui com aproximadamente uma mesma quantidade de material [45]. Esse controle tem sido obtido com diferentes sistemas poliméricos.

Trabalhos recentes mostram que o processo de automontagem pode ser produzido por outros tipos de interações diferentes da atração eletrostática. Rubner e Stockton [46] foram os pioneiros a sugerir que o processo de automontagem pode ser governado por ligações de hidrogênio. Estes autores verificaram que a quantidade de polianilina desdopada adsorvida num filme automontado é maior quando camadas desta são alternadas com camadas de polímeros que tem facilidade de fazer ligações de hidrogênio. Isto é explicado pelo fato das cadeias de polianilina não dopada assumirem uma conformação mais enovelada, ocupando menos espaço no substrato e facilitando a aproximação e a acomodação de mais polímero.

A técnica de automontagem apresenta grandes vantagens por permitir a fabricação de filmes ultrafinos a partir de diferentes tipos de materiais, de maneira rápida e barata, não exigindo sala limpa e nem equipamentos para a deposição. Esta técnica serve para qualquer tipo de substrato (vidro, quartzo etc.) e utiliza basicamente bequers para a deposição do material.

2.3- Sensores químicos

2.3.1- Sensores baseados em polímeros condutores

O interesse crescente tem estendido o uso de polímeros condutores como materiais ativos e transdutores em sensores químicos e biológicos, em diferentes tipos de configurações [47-53]. Isso resultou em uma interação de diversas áreas como eletroquímica, química analítica, ciência dos materiais, e bioquímica, aumentando rapidamente o número de produções literárias e patentes no assunto. A diversidade de investigação científica nesse campo varia desde pesquisas básicas a estudos de configuração e design dos dispositivos [54,55], atingindo muitas vezes resultados positivos como a aplicação e comercialização dos sensores.

Um sensor químico é um dispositivo que transforma informações químicas em um sinal elétrico analiticamente utilizável, como uma variação de resistência elétrica, condutividade, diferença de potencial e frequência [56]. Os polímeros condutores sofrem inúmeros fenômenos físicos e eletrônicos na presença de substâncias químicas desconhecidas, como modificações na conformação de suas cadeias, efeitos de solvatação tanto das cadeias como dos contra-íons dos dopantes, mudanças no seu estado de oxidação e atração ou inserção de elétrons na matriz polimérica alterando a mobilidade dos portadores de carga, o que pode provocar sensível mudança na resistência elétrica do polímero, um sinal que pode ser precisamente medido [56-58]. Estes fenômenos físicos e eletrônicos na presença de um analito fazem com que os polímeros condutores exerçam tanto a detecção como transdutor do sinal [56, 59].

Um caminho para a fabricação de sensores gustativos poliméricos é a utilização de materiais transdutores similares aos encontrados nos sistemas biológicos. O

sistema gustativo humano consegue distinguir os cinco padrões básicos de paladar [5]:

- i) azedo (acidez) produzido por íons hidrogênio presentes em ácido acético, ácido cítrico, e substâncias ácidas em geral;
- ii) salgado (salinidade) representado principalmente por cloreto de sódio (NaCl);
- iii) doce (doçura) produzido por sacarose, frutose, glicose e substâncias similares;
- iv) amargo(amargor) normalmente produzido por cafeína, quinina e cloreto de magnésio ($MgCl_2$);
- e v) umami presente em carnes e frutos do mar, provenientes de inosinato dissódico e glutamato monossódico.

Essas substâncias são detectadas pela membrana biológica das células gustativas composta principalmente de lipídios e proteínas, localizada em canais especiais na língua. As informações trazidas pelas diferentes substâncias responsáveis pelo paladar são transformadas em sinais elétricos que são transmitidos pelos nervos ao cérebro, onde o gosto é identificado. O cérebro não identifica uma substância específica, mas pode responder a um conjunto de informações e a uma grande quantidade de substâncias em diferentes grupos, ou seja, faz uma seletividade global dessas substâncias de maneira a formar padrões de paladar para cada tipo de analito analisado (alimentos, bebidas e etc.)

Portanto, o desenvolvimento de um sensor gustativo está baseado no reconhecimento do paladar e não na discriminação das substâncias químicas presentes no analito. O sensor gustativo é muito mais sensível que a língua humana, pois diferencia sem dificuldades os padrões do paladar citados anteriormente e a mistura entre eles em concentração muito a baixo da capacidade do ser humano.

2.3.2- Sensores gustativos ("Línguas Eletrônicas")

Tradicionalmente as indústrias alimentícias e de bebidas acompanham seus produtos em termos de qualidade e controle do processo de produção (aquecimento, congelamento, fermentação, etc.), executando análises físico-químicas (pH, concentração, cor entre outras) determinadas por vários métodos de espectroscopia (FTIR, UV-Vis, etc.) e acabam esquecendo da extrema importância do aroma como um indicador da qualidade e conformidade dos produtos.

O acompanhamento das características organolépticas desses produtos como o odor, sabor, textura e a cor, tem sido realizado por um painel de degustadores o que vem tomando um tempo bastante longo para avaliação da qualidade dos produtos e liberação dos mesmos para o mercado consumidor.

Assim, com o desenvolvimento de sensores gustativos é possível fazer testes contínuos na linha de produção e também auxiliar o degustador, permitindo uma maior precisão. Entretanto, instrumentos alternativos rápidos, simples e de custo acessível como as línguas eletrônicas, tem sido desenvolvidos com o objetivo de avaliar a qualidade de vários produtos alimentícios, de bebidas, farmacêuticos, etc.

Basicamente quatro tipos de sensores gustativos já foram reportados na literatura. O primeiro sistema foi introduzido por Toko e colaboradores [60], em 1990. O sistema é composto por diferentes lipídios dispersos em uma membrana de PVC [5,62,63] e identifica diferentes tipos de alimentos e bebidas como tomates, cervejas, café, água mineral, vinho e outras substâncias. Medidas potenciométricas indicam padrões distintos para cada substância com sabor diferente e padrões similares para substâncias com sabores semelhantes. O outro tipo de sensor, desenvolvido por Vlasov e colaboradores [6,64-66] utiliza vidros calcogênicos, também com membranas

de PVC e eletrodos convencionais para detecção de íons em soluções [6,63]. Tem sido utilizado até o momento para análise de água mineral e vinhos.

Um terceiro tipo de língua eletrônica foi idealizada por Winquist e colaboradores [66]. O sensor emprega medidas de voltametria cíclica pulsada num sistema tradicional de três eletrodos, sendo que o eletrodo de trabalho pode ser feito de diferentes metais, como ouro, irídio, paládio, platina, rênio e ródio. O sistema sensor baseado nesta configuração conseguiu diferenciar entre os tipos de bebidas analisadas, como sucos de laranja, abacaxi e maçã, refrigerantes de laranja e leites fermentados e também pode detectar o processo de envelhecimento e de fermentação dos sucos e dos leites analisados.

Recentemente, o outro tipo de língua eletrônica foi desenvolvida em projetos na Embrapa Instrumentação Agropecuária, utilizando filmes finos de polímeros condutores (polianilina, polipirrol, politiofeno, e derivados) mistos com lipídios depositados por via química e eletroquímica em microeletrodos interdigitados. Este sistema tem sido capaz de reconhecer os padrões de paladar e detectar contaminantes inorgânicos presentes em água, vinhos, água de coco de vários fabricantes, chá e café. [67-69].

A seguir, discutiremos com mais detalhes o princípio do funcionamento da língua eletrônica desenvolvida neste trabalho, a qual propõe analisar soluções de paladares padrões (salgado, azedo, doce e amargo) a partir de unidades sensoras compostas de filmes quimicamente diferentes, bem como avaliar seu desempenho quanto à reprodutibilidade das medidas de capacitância elétrica e estabilidade da lavagem em seu uso. As propriedades elétricas dos filmes e o funcionamento dos sensores serão avaliados por espectroscopia de impedância (corrente AC). O desempenho dos dispositivos será analisado por ferramentas computacionais de análise de padrão de resposta.

2.4- Espectroscopia de Impedância

Neste trabalho foi utilizado medidas de corrente alternada (AC), pois estas permitem a obtenção direta de variações de cargas nos dispositivos, evitando alguns defeitos indesejáveis como a polarização do filme e o deslocamento de espécies químicas ionizadas no interior da membrana, podendo alterar de forma irreversível as propriedades elétricas do filme polimérico a ser utilizado.

O estudo no analisador de impedância possibilita a definição de uma faixa de frequência de medida onde ocorre uma maior sensibilidade de operação dos dispositivos. A aquisição de dados em função da frequência permite a identificação de dispersões características atribuídas aos vários processos envolvidos nos mecanismos de condução, sendo de grande valia para o modelamento de circuitos equivalentes que representem o sistema em estudo.

Um circuito equivalente descreve as características elétricas de um microeletrodo coberto com um filme não muito condutor, imerso em uma solução eletrolítica, está esquematizado na figura 2.7 [70].

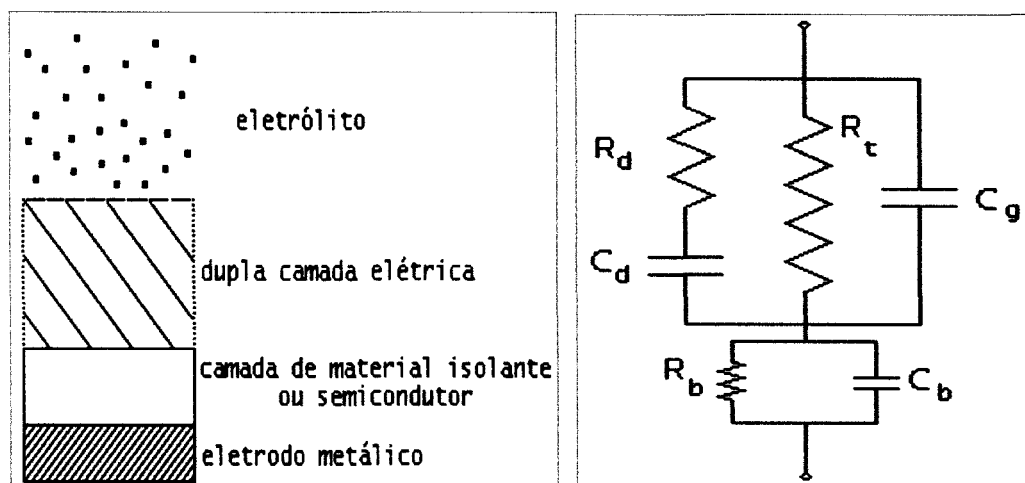


Figura 2.7. Circuito equivalente para um sistema representando um microeletrodo metálico coberto com um filme não muito condutor, imerso em uma solução eletrolítica.

Um circuito desse tipo é formado levando-se em conta todos os processos que contribuem para a impedância do sistema. C_g é a capacitância geométrica do conjunto de eletrodos interdigitados imerso em uma solução eletrolítica, e uma maneira simples e alternativa de calculá-la está descrita na referência [55]. R_t representa uma condutância que permite a transferência de carga através da interface filme/eletrólito. A dupla camada formada pela adsorção de íons na superfície do eletrodo é representada pela capacitância C_d , que é carregada pela condutância eletrolítica R_d . A condutância total do eletrólito é $(R_d + R_t)$, mas devido à natureza pouco condutora do filme que cobre os eletrodos $R_t \ll R_d$, de forma que R_d acaba representando efetivamente a condutância da solução eletrolítica. O filme que cobre os eletrodos é representado pela associação em paralelo de C_b e R_b , em série com a impedância da solução.

A partir desse circuito equivalente é feito um estudo da dependência global da capacitância (C) e perda dielétrica (G/ω) para diferentes faixas de frequência. Os resultados desse estudo estão representados na figura 2.8.

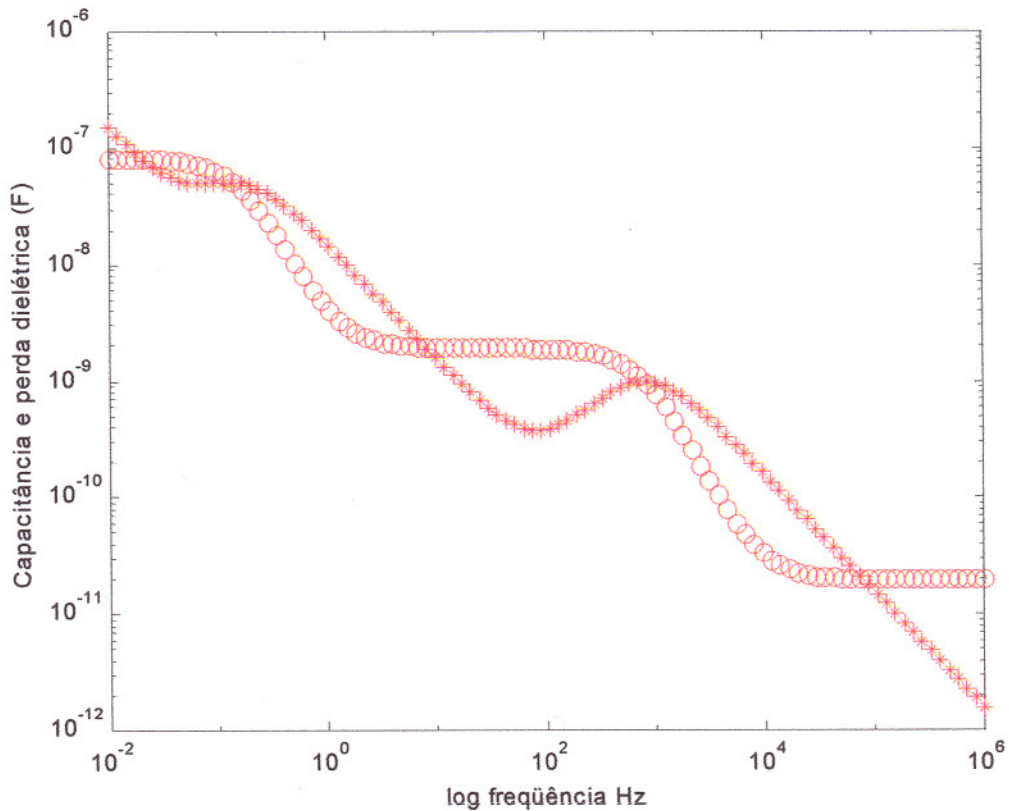


Figura 2.8. Curvas teóricas de capacitância e perda dielétrica para o circuito equivalente descrito na figura 2.7. Os valores utilizados para gerar as curvas de capacitância e perda dielétrica foram: $C_g = 20 \text{ pF}$; $C_b = 2 \text{ nF}$; $C_d = 100 \text{ nF}$; $G_t = 10^{-8} \text{ S}$; $G_b = 10^{-7} \text{ S}$; $G_d = 10^{-5} \text{ S}$.

De acordo com a figura 2.8, podemos dizer de uma maneira geral que na região de baixas frequências a capacitância é dominada por efeitos de dupla camada, sendo que na região de 10 Hz a 10^4 Hz aparecem os efeitos devido à presença do filme sobre os eletrodos. Em frequências muito altas, acima de 10^5 Hz, a impedância do sistema é dominada pela capacitância geométrica dos eletrodos.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- MATERIAIS

3.1.1- Polímeros

O polímero poli(o-etoxianilina), POEA, foi o único polímero condutor utilizado no arranjo das unidades sensoriais. A POEA foi obtida por síntese química segundo o método descrito por Mattoso e colaboradores [44]. A polimerização oxidativa do monômero o-etoxianilina da marca Aldrich. Co., ocorreu em meio reacional ácido, HCl 1,0 M utilizando persulfato de amônio como agente oxidante, a 0°C. Ao término da reação, cerca de 2 horas, o precipitado escuro foi filtrado e lavado com porções de HCl 1M. Posteriormente, foi efetuada a desdopagem do polímero, na qual o polímero obtido na forma dopada foi suspenso por uma solução 0,1 M de NH₄OH sob agitação por 18 horas e depois filtrado e seco em dessecador sob vácuo dinâmico por 24 horas. Na Figura 3.1 é mostrada as estruturas químicas deste polímero na sua forma protonada (dopada, sal de esmeraldina).

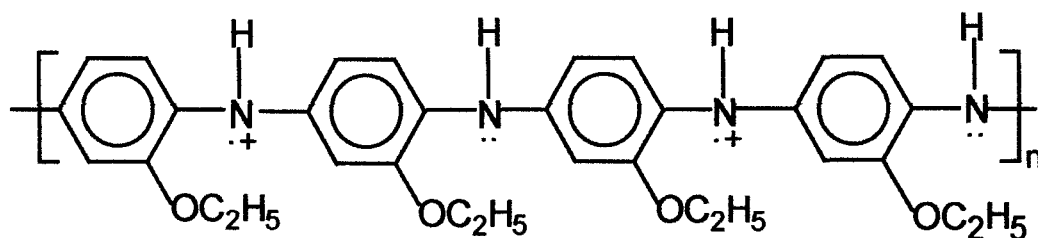


Figura 3.1. Estrutura química da POEA na sua forma dopada (sal de esmeraldina). Os contra-íons foram omitidos.

Outros materiais empregados na realização desse projeto foram: o poli(estireno sulfonato de sódio), o poli(álcool vinílico), e o glutaraldeído, esses materiais são representados na figura 3.2 a seguir.

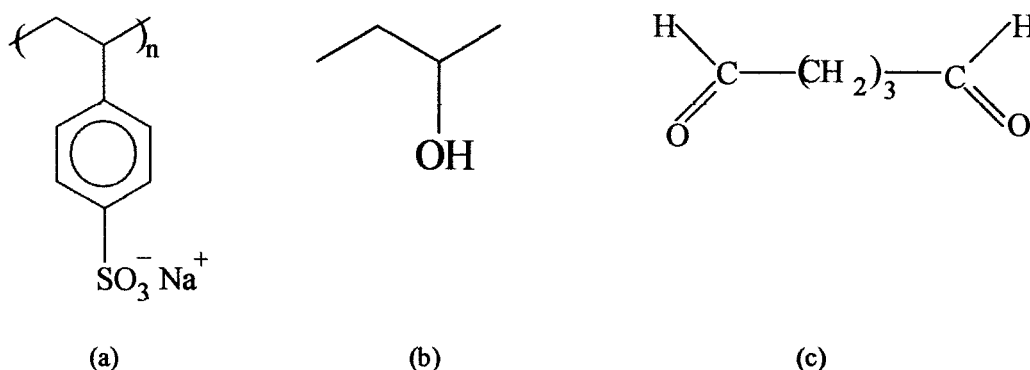


Figura 3.2. Estruturas químicas dos materiais utilizados: a) poli(estireno sulfonato de sódio), PSS, massa molar 70,000 g/mol, b) poli(álcool vinílico), PVA, massa molar 90,000 g/mol e c) glutaraldeído, massa molar 100,12 g/mol.

3.1.2- Soluções poliméricas

Duas diferentes condições de preparação das soluções de dopagem da POEA foram adotadas para os filmes estudados nesse trabalho. Numa primeira condição, método 1, foram preparadas soluções de POEA dopada com diferentes ácidos dopantes (CSA, TSA, H₂SO₄, HNO₃ e HCl) pela dissolução de 0,005g de POEA desdopada (base esmeraldina), primeiramente em 10 mL de (dimetil

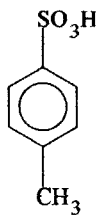
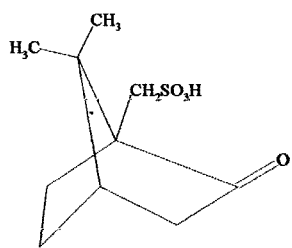
acetamida) DMAc, seguida da adição de 35 mL de água ultra pura, obtendo-se uma solução de POEA dopada com concentração de 0,1 g/L. Posteriormente, foi adicionado o ácido dopante desejado sob agitação e por final completou-se com água ultra pura até atingir um volume total de 50 mL e pH 3.

Na segunda condição, método 2, foram preparadas soluções de POEA dopada com diferentes ácidos pela dissolução de 0,005g de POEA desdopada (base esmeraldina), primeiramente em 10 mL de (dimetil acetamida) DMAc, seguida da adição do ácido dopante desejado até mudança de sua coloração, de azul para verde (referente a transição de desdopado → dopado). Certificando-se do não aparecimento de precipitado, procedeu-se a adição de 35 mL de água ultra pura e ajustou-se o pH da solução com o ácido desejado. A esta situação foi adicionada água ultrapura até o volume de 50 mL da mistura e mediu-se o pH. Este procedimento foi repetido para os demais ácidos dopantes empregados. Dessa maneira, foi utilizado uma razão de 10:40 mL de DMAc/Água ultra pura, concentração final de 0,1 g/L e pH 3 para cada solução de POEA dopada com os diferentes dopantes.

Soluções de PSS 0,1 g/L e pH 3 foram preparadas pela dissolução do material diretamente em água ultra pura sob agitação e com posterior adição do ácido dopante desejado.

Os dopantes utilizados, grau analítico de pureza, estão listados na Tabela 3.1 com suas respectivas estruturas químicas e constantes físicas.

Tabela 3.1: Ácidos utilizados para dopagem da POEA e suas constantes físicas.

Nome dos ácidos	Estrutura química	Massa Molar (g/mol)
Ácido clorídrico	HCl	36,5
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,00
Ácido p-toluenossulfônico		190,22
Ácido canforsulfônico		232,00
Ácido nítrico	HNO ₃	63,01

3.1.3- Soluções reticulantes

Soluções de glutaraldeído e PVA foram preparadas para a obtenção de filmes ultrafinos de POEA reticulados, com o propósito de assegurar a aderência desses filmes nos substratos utilizados de forma a não causar desorção do material durante o processo de lavagem.

A solução de PVA 0,1 g/L foi preparada em um béquer de 200 mL a partir de 0,0027 g de PVA em 100 mL de água ultra pura. Essa solução foi mantida sob aquecimento à 50°C e agitação constante por 40 minutos.

Foi preparada uma solução de glutaraldeído 0,1 g/L a partir de 20 µL do mesmo em 50 mL de água ultra pura.

3.1.4- Substratos

Placas de vidro óptico (BK7, dimensões 30x10x1 mm) foram utilizadas como substrato após terem sido limpas conforme o método descrito por Kern [72], no qual as placas são primeiramente imersas em uma solução de H_2SO_4/H_2O_2 , 7:3 (v/v), por 1 hora em ultra-som e depois enxaguadas várias vezes com água ultrapura. Posteriormente as lâminas são imersas em uma solução de $H_2O/H_2O_2/NH_4OH$, 5:1:1 (v/v), mantidas por 40 minutos em ultra-som e novamente enxaguadas com água ultra pura. As lâminas utilizadas para a gravação dos microeletrodos também foram previamente limpas segundo o mesmo procedimento.

3.1.5- Microeletrodos Interdigitados

Filmes finos de polímeros condutores foram depositados sobre microeletrodos interdigitados de ouro fornecidos pelo laboratório de microeletrônica da Escola Politécnica da USP/SP através de colaboração com o Prof. Dr. Fernando J. Fonseca. Os microeletrodos possuem 50 pares de dígitos com dimensões de 10µm de espaçamento entre os microeletrodos, 0,1µm de espessura da camada de ouro depositada e 0,2µm de altura do dígito. A figura 3.3 mostra uma ilustração simplificada do microeletrodo.

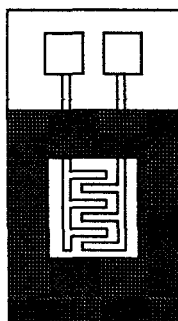


Figura 3.3. Ilustração da vista frontal do microeletrodo interdigitado usado na fabricação dos sensores.

3.2- MÉTODOS

3.2.1- Fabricação dos filmes poliméricos por automontagem

Filmes ultrafinos de POEA, POEA/PSS, POEA/Glutaraldeído, POEA/PVA, POEA/PVA + Glutaraldeído foram fabricados pela técnica de automontagem conforme ilustrada pela Figura 2.6. A deposição alternada das camadas pode ser descrita pelas seguintes etapas: i) imersão do substrato na solução do polycation por 3 minutos e lavagem da lâmina em uma solução aquosa do ácido desejado de mesmo pH dos políons por 30 segundos; ii) secagem do filme com um fluxo suave de nitrogênio gasoso; iii) imersão do substrato com 1 camada na solução do poliânion pelo mesmo tempo e repetição do processo conforme o número de bicamadas desejadas. Exceto para o filme de POEA/PVA + Glutaraldeído que após a imersão numa solução de PVA + Glutaraldeído em pH 5, o substrato foi lavado em pH 1 para ativar a reação.

3.2.2- Espectroscopia de ultravioleta visível

A espectroscopia de UV-Visível foi utilizada para acompanhar o crescimento dos filmes poliméricos automontados através do aumento da absorbância em função do número de camadas depositadas. Para tanto, espectros foram obtidos a cada camada de polímero depositada a partir de um espectrofotômetro de UV-Visível da marca Shimadzu, modelo UV 1601 PC, de duplo feixe.

A conversão dos valores de absorbância para quantidade de material (mg/m^2) foi feita a partir de curvas de calibração distintas obtidas para a POEA dopada com diferentes ácidos, em pH 3, de onde se obteve a absortividade (m^2/g) do polímero [73]. As curvas de calibração para a POEA com diferentes dopantes são mostradas na Figura 3.4.

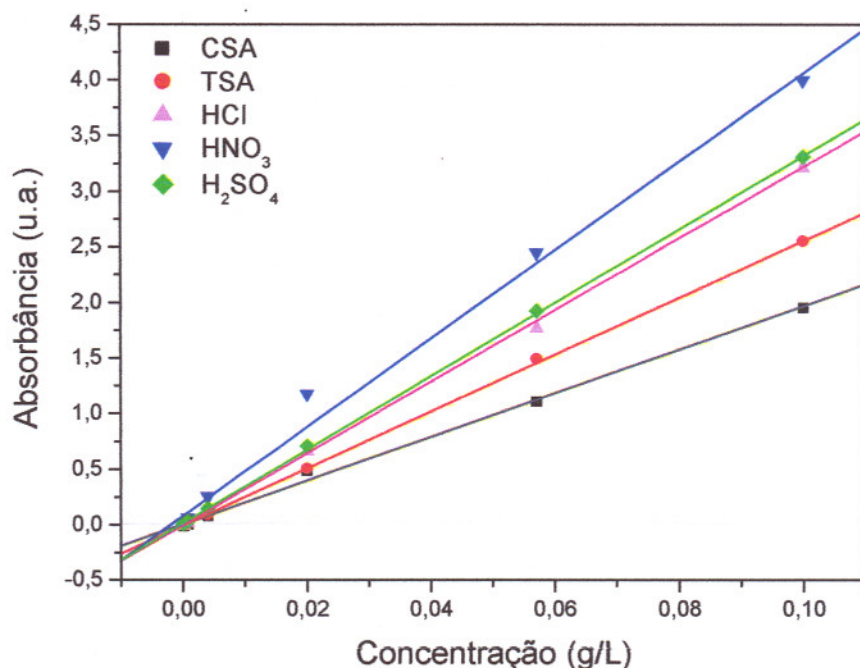


Figura 3.4. Curva de calibração para a POEA dopada com diferentes ácidos dopantes em pH 3.

Na tabela 3.2 a seguir, são apresentados os valores de absorvidade para POEA dopada com os respectivos ácidos.

Tabela 3.2. Valores de absorvidade para POEA dopada com diferentes ácidos em pH 3.

Dopantes	Absortividade (m^2/g)
HCl	3,22
H ₂ SO ₄	3,45
HNO ₃	3,97
TSA	2,18
CSA	2,43

Para os espectros de soluções de POEA nos pH's 2, 3, 4 e 5 foi encontrado no comprimento de onda de 455 nm um ponto isobéptico, como mostrado na Figura 3.5. No caso da POEA, o ponto isobéptico representa um valor de absorvância cujo comprimento de onda (455 nm) não varia com o pH.

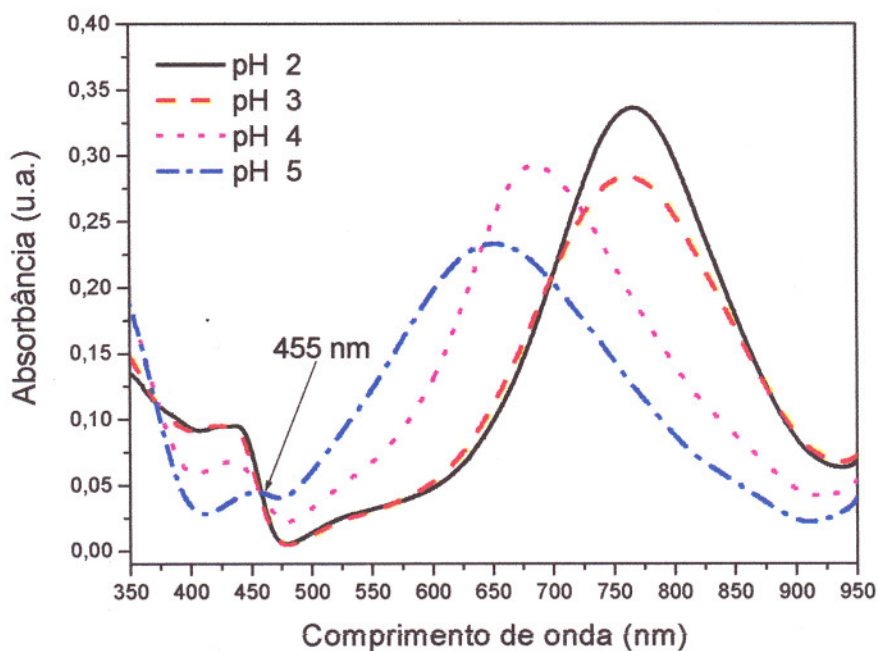


Figura 3.5. Espectros de UV-Vis de soluções de POEA na concentração 0,004 g/L, dopadas com H₂SO₄, em diferentes pH's.

3.2.3- Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e de Reflectância

Para a caracterização por FTIR de Reflectância, os filmes nanoestruturados contendo POEA, PSS, PVA e Glutaraldeído foram depositados sobre lâminas de ouro. Os espectros foram obtidos com 94 varreduras na região de 400 a 4000 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi o Nicolet Nexus 470 do Grupo de Polímeros Bernharnd Gross do instituto de Física da USP de São Carlos.

As análises de FTIR de POEA-EB, POEA-ES, PVA e PSS (na forma de pó), foram realizadas através do espectrômetro da Perkin Elmer modelo Paragon 1000 da Embrapa Instrumentação Agropecuária de São Carlos. Os espectros foram obtidos com 64 varreduras, na região de 400 a 4000 cm^{-1} . Utilizou-se para esta análise a técnica de pastilhamento com 1 mg de amostra (exceto para POEA dopada e desdopada com quantidade desconhecida) para 100 mg de KBr.

3.2.4- Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica - MFA baseia-se na caracterização morfológica dos materiais em nível molecular, medindo as interações entre uma ponta de contato (agulha ou sonda) e a superfície a ser analisada [72]. As medidas de MFA forneceram imagens topográficas da superfície dos filmes, indicando a presença de defeitos, ordenamentos moleculares, com suas alturas, profundidades e rugosidades. Neste trabalho obteve-se imagens através do modo de contato, no qual a agulha e a amostra são mantidas muito próximas, com faixa de distâncias interatômicas e com predominância de forças de repulsão na ordem de 10^{-6} até 10^{-9} N. Dessa maneira, utilizou-se um microscópio de força atômica Topometrix, Discoverer, modelo TMX 2010, equipado com um "scanner" de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ de área de varredura,

para obtenção das imagens. O conjunto haste-agulha utilizado é composto de nitreto de silício (formato em "V"). As condições ambientais de análise variam de 45-50% de umidade relativa do ar a temperatura de 24-26° C.

3.2.5- Caracterização Elétrica dos Filmes

Microeletrodos interdigitados de ouro foram utilizados para a deposição de filmes automontados de POEA/PSS contendo diferentes ácidos dopantes, e com filmes automontados de POEA/PVA e POEA/PVA + Glutaraldeído. Cada um dos microeletrodos representa uma unidade sensora. Posteriormente, diferentes conjuntos de unidades sensoras foram acoplados a um suporte, através de solda de estanho, formando a cabeça sensora, ou língua eletrônica (LE). Cada cabeça acondiciona até 10 unidades sensoras e a parte superior da cabeça dispõe de um conector paralelo, pela qual é conectada ao sistema de medidas. A Figura 3.6, apresenta uma ilustração de uma língua eletrônica composta de 10 unidades sensoras.

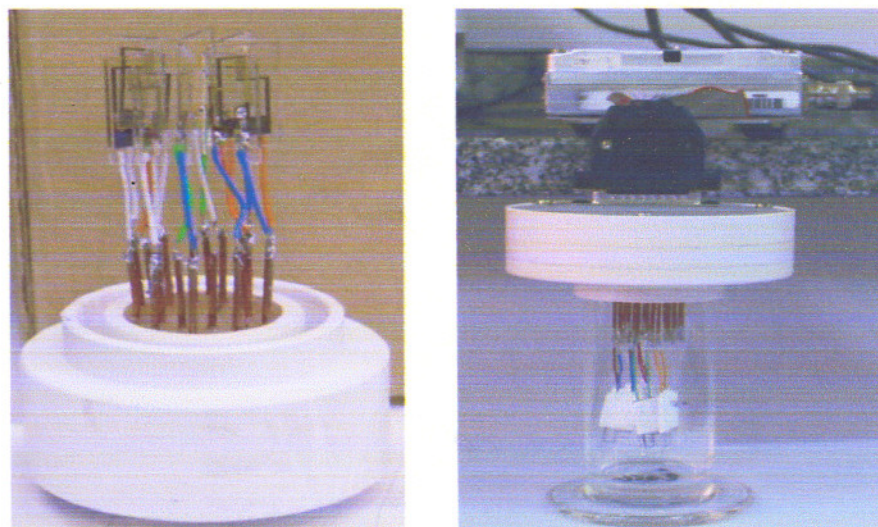


Figura 3.6. Ilustração de uma Língua Eletrônica composta de 10 unidades sensoras.

A capacitância elétrica de cada uma das unidades sensoras imersas em diferentes líquidos foi avaliada com um medidor de capacitância da marca HP modelo HP 4263 LCR. Um sistema multiplexador de sinais, desenvolvido pela Empresa Instrumentação Agropecuária, foi utilizado para que as capacitâncias de todas as unidades sensoras fossem medidas simultaneamente. O sistema de medidas dispõe também de um computador, no qual os dados são armazenados. Para tanto, o medidor de capacitância e o computador foram conectados por meio de uma placa de interface GPIB, como pode ser visualizado através da figura 3.7. Além disso, um programa desenvolvido em LabView pela Empresa Instrumentação Agropecuária foi utilizado tanto para a coleta de dados quanto para a automatização das medidas. Foram realizadas medidas em duas frequências fixas, a saber, 100 Hz e 1 kHz. Todas as medidas foram realizadas em temperatura de 25°C com o auxílio de um banho termostatizado marca Quimis modelo QM450.

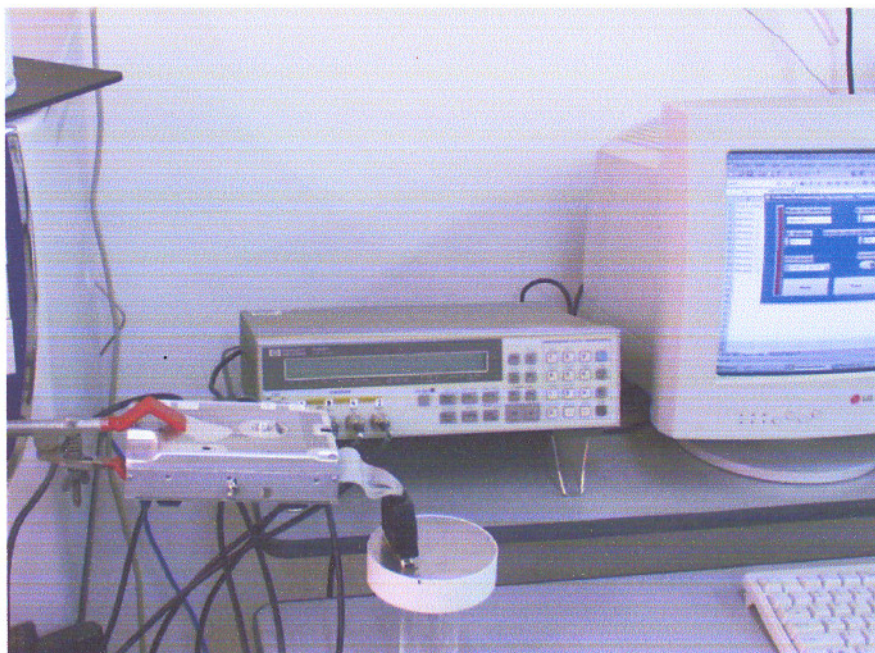


Figura 3.7. Sistema de medidas das Línguas Eletrônicas: medidor de capacitância, placa de interface GPIB e computador.

3.2.5.1- Avaliação do desempenho das unidades sensoras

As diferentes Línguas Eletrônicas montadas nesse trabalho foram empregadas na análise de soluções de quatro sabores diferentes: azedo, doce, amargo e salgado e também água ultrapura, a qual serviu de referência para todas as medidas realizadas. Num primeiro experimento foi avaliada a variação da resposta de cada LE com o tempo de imersão nas diferentes soluções analisadas. Para tanto, no programa de coleta foi selecionado um número fixo de medidas (350 medidas, aproximadamente 1 hora) e a coleta foi iniciada com a LE ainda no ar, de modo que pudéssemos detectar o momento em que a mesma entrou em contato com cada solução. Da mesma forma, esse experimento serviu para identificar o tempo mínimo para que as medidas de capacitância tornassem constantes e repetitivas.

Posteriormente, os quatro diferentes sabores e água ultrapura foram analisados com cada LE durante cinco dias diferentes, a fim de verificar a reprodutibilidade das medidas. Dessa forma, em um único dia os quatro sabores e a água foram medidos seguindo uma seqüência que não se repetiu nos demais dias. Ou seja, em cada dia a ordem de sabores foi diferente para evitar artefatos e comprovar a reprodutibilidade do sistema independentemente do caminho utilizado. Nesse experimento, cada LE foi mantida imersa no sabor analisado por 5 minutos antes da coleta dos dados. Um conjunto de 20 medidas foi obtido para cada sabor e um valor médio foi então calculado.

A reversibilidade de cada LE foi avaliada através de medidas sucessivas em água ultrapura e solução de NaCl. Nesse experimento, cada LE foi mantida na água por 5 minutos, depois a capacitância foi medida e então a mesma LE foi imersa na solução de NaCl e a capacitância medida da mesma maneira. Até 20 ciclos (água/sal) foram realizados com cada LE, envolvendo uma lavagem da LE em água

ultrapura entre cada ciclo.

Os líquidos analisados foram acondicionados num béquer, o qual foi mantido termostatizado a 25° C com o auxílio de um banho termostatizado. As medidas foram tomadas após o acondicionamento da língua por 30 minutos em cada líquido analisado. Os valores de capacitância para água ultrapura foram utilizados como referência para a língua eletrônica, inclusive para verificar o restabelecimento da capacitância após a análise dos líquidos, bem como eficiência da lavagem e limpeza da mesma.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- Capítulo 1: Fabricação de Filmes automontados de POEA dopados com diferentes ácidos

4.1.1- Estudo das soluções de POEA dopada em diferentes ácidos dopantes

A preparação das soluções de POEA dopada com diferentes ácidos foi realizada de duas maneiras. Na primeira delas, POEA-EB foi dissolvida em dimetilacetamida sob agitação, seguida da adição de água ultrapura até que a composição de solvente em volume fosse DMAc:H₂O 20/80 v/v. O pH da solução foi então ajustado para 3 com a adição de cada ácido desejado. Os espectros de UV-Vis de cada solução de POEA, obtidos logo após a sua preparação e após 24 horas, são apresentados na Figura 4.1.

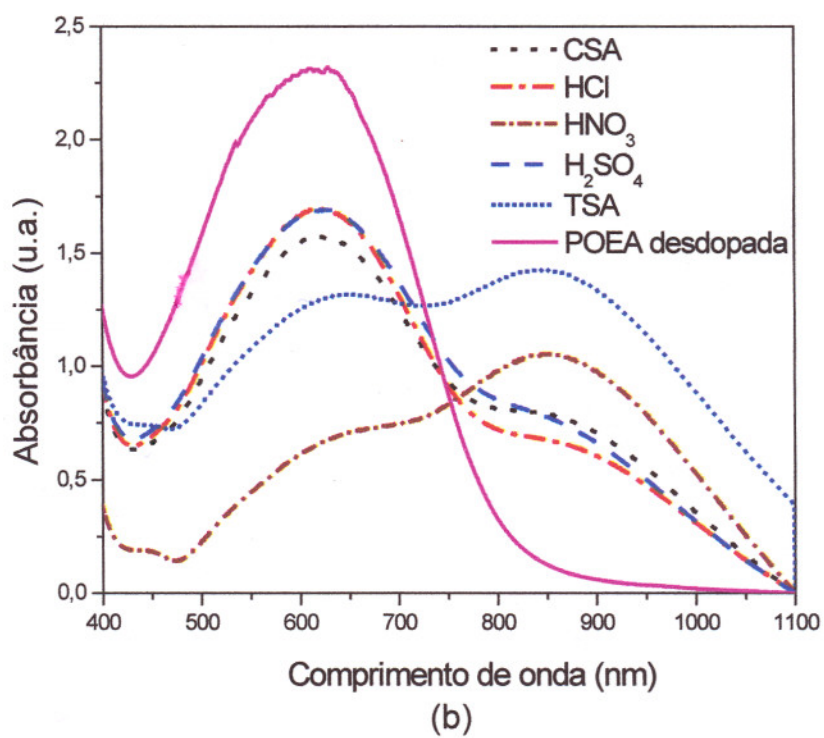
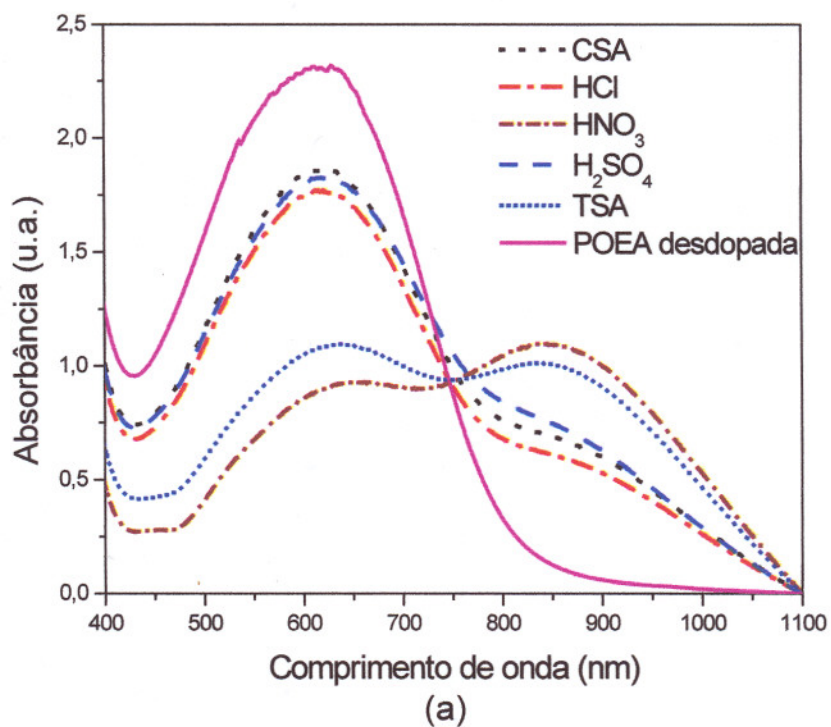


Figura 4.1. Espectro de absorção UV-Vis das soluções de POEA: a) imediatamente ao preparo das soluções e b) 24 horas após o preparo das soluções. Método 1 (DMAc/Água/dopante).

Conforme os espectros apresentados, notamos que independentemente do ácido utilizado não houve dopagem completa das soluções mesmo após 24 horas. A banda de absorção em comprimento de onda 600 nm referente a POEA desdopada (base esmeraldina) aparece para as soluções contendo os diferentes dopantes. No entanto, observa-se uma dopagem parcial quando se utilizou TSA e HNO_3 . Uma das hipóteses para o comportamento de não dopagem da POEA é devido à maior capacidade de dissolução dos contra-íons dos ácidos dopantes em água do que em DMAc. A capacidade de dissolução dos contra-íons está relacionada com a constante dielétrica dos solventes utilizados, onde a constante dielétrica da água é maior do que a do DMAc, sendo assim, quanto maior a constante dielétrica do solvente maior a solubilidade dos ácidos. Dessa maneira, a dissolução dos contra-íons dos ácidos dopantes em água e o volume estérico da molécula de DMAc, impede a aproximação e adsorção dos contra-íons na cadeia polimérica. Dessa forma, o uso de ácidos dopantes no método 1 (DMAc/Água/dopante) não contribuem para a dopagem protônica da POEA. No entanto, não sendo este método satisfatório, seguiu-se um outro procedimento, onde a POEA-EB foi dissolvida em DMAc sob agitação seguido primeiramente da adição do ácido desejado e com posterior adição de água ultra pura até a composição de solvente em volume DMAc:Água 20/80 v/v. Por final, o pH da solução foi ajustado para 3 com a adição de cada ácido desejado. A figura 4.2 ilustra a dopagem da solução de POEA por diferentes ácidos dopantes.

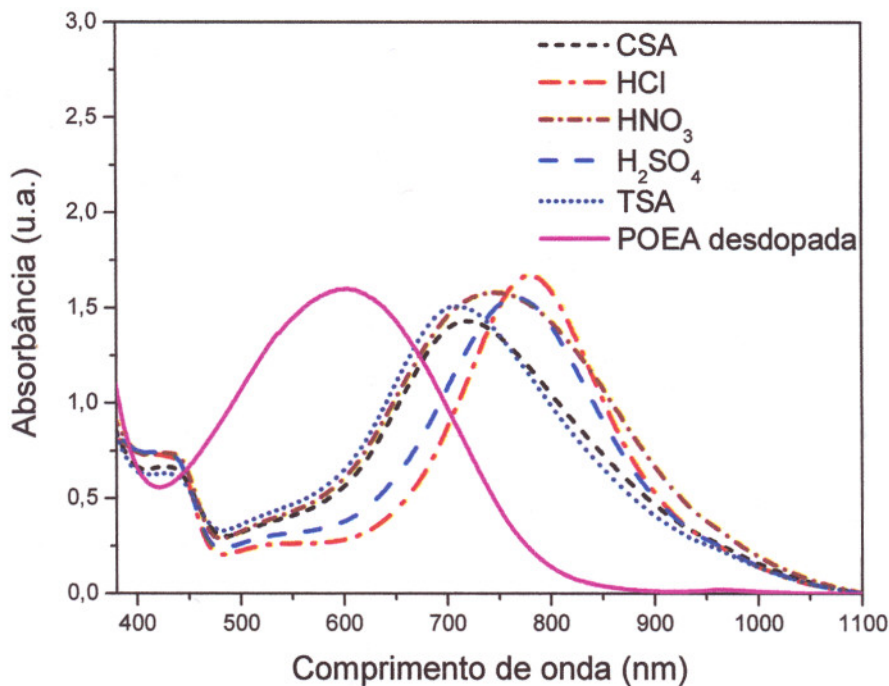


Figura 4.2. Espectro de UV-Vis das soluções de POEA dopadas com diferentes ácidos, método 2 (DMAc/ dopante /Água).

Através dos espectros de UV-Vis, observa-se a dopagem da solução de POEA para os diferentes ácidos dopantes com o aparecimento da banda polarônica em 700 – 800 nm característico do polímero dopado (POEA-ES). Neste método, o efeito de dopagem ocorreu devido a solvatação da POEA pelo solvente orgânico DMAc, promovendo a solubilidade e a dopagem por protonação da POEA. Dessa maneira, a sequência de misturas dos ácidos dopantes nos solventes é um fator importante na solubilidade e dopagem da POEA.

4.1.2- Fabricação de filmes automontados e estudo da influência dos dopantes

Na figura 4.3 são apresentados os gráficos comparativos da fabricação de filmes automontados de POEA e POEA/PSS depositados a partir de soluções poliméricas contendo diferentes ácidos dopantes, preparados segundo o método 2.

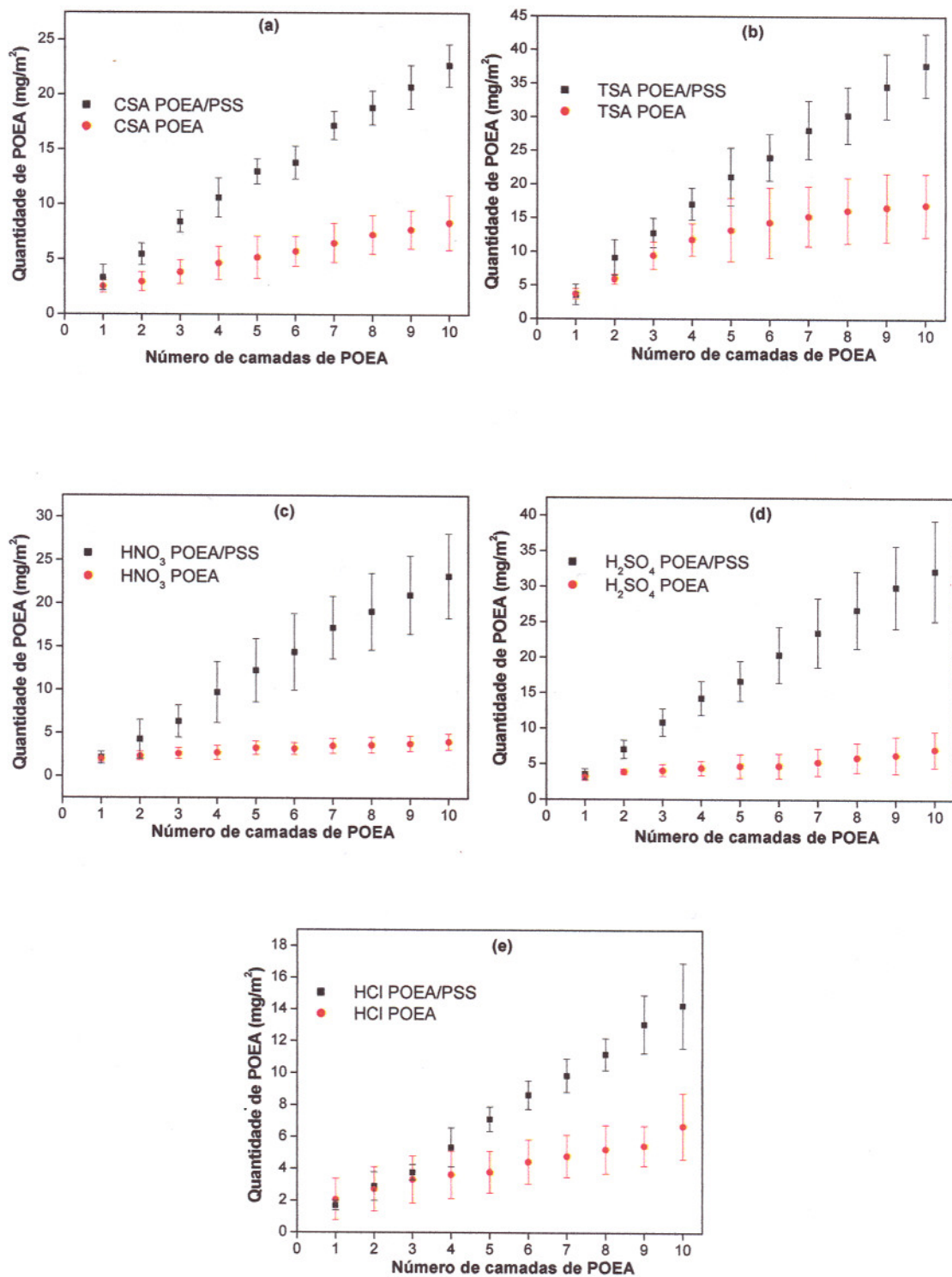


Figura 4.3. Gráficos da quantidade de POEA x número de camadas para os filmes automontados de POEA e POEA/PSS em pH 3: a) POEA dopada com CSA, b) POEA dopada com TSA, c) POEA dopada com HNO₃, d) POEA dopada com H₂SO₄ e e) POEA dopada com HCl.

Pode-se notar uma relação linear entre a quantidade de POEA adsorvida e o número de camadas depositadas, tanto para os filmes automontados contendo apenas camadas de POEA como para os filmes de POEA/PSS. A adsorção de material polimérico depositado em filmes ultrafinos de POEA dopada é mediada por pelo menos dois tipos de interações: interação iônica e interação de hidrogênio. No primeiro caso, os nitrogênios protonados das cadeias de POEA formam ligações do tipo iônica com os grupos hidrofílicos do substrato. No segundo caso, os nitrogênios da cadeia de POEA interagem por ligações de hidrogênio com os grupos hidrofílicos do substrato.

Após a deposição de uma camada do polycation POEA, a superfície do substrato torna-se positivamente carregada e a deposição de uma outra camada de POEA resulta na repulsão intramolecular dos grupos iônicos, fazendo com que a cadeia polimérica permaneça numa conformação mais estendida [74] e tem conseqüentemente a sua aproximação e acomodação nos sítios do substrato limitada. Neste sentido, a menor quantidade de material adsorvida em filmes contendo apenas POEA, conforme mostrado na figura 4.3, é devido a forte repulsão eletrostática intermolecular (a qual impede a aproximação de mais cadeias poliméricas após a adsorção efetiva de uma cadeia).

Através das comparações de quantidade de POEA adsorvido, observamos que a deposição alternada do polímero condutor (POEA dopada) com o polieletrólito PSS resultou numa maior quantidade de POEA adsorvida. Isso nos leva a crer que, com a deposição de camadas alternadas nos filmes automontados a quantidade de POEA adsorvida passa a depender da interação entre o polycation e o poliânion [75]. Assim, a deposição de uma camada do polycation (POEA), favorece a adsorção por atração eletrostática de uma camada do poliânion (PSS). Neste caso, a diminuição da repulsão intramolecular entre a POEA e o PSS ocorre, favorecendo a interação das cadeias poliméricas de POEA com o PSS.

A figura 4.4 ilustra os espectros de absorção UV-Vis dos filmes de POEA/PSS obtidos a partir de soluções poliméricas contendo diferentes ácidos dopantes, para 10 bicamadas depositadas, sendo que cada bi-camada corresponde a um par POEA/PSS. Notamos a presença da banda polarônica da POEA para todos os filmes automontados, o que indica a dopagem da POEA em torno de 780-800 nm, independentemente do ácido utilizado.

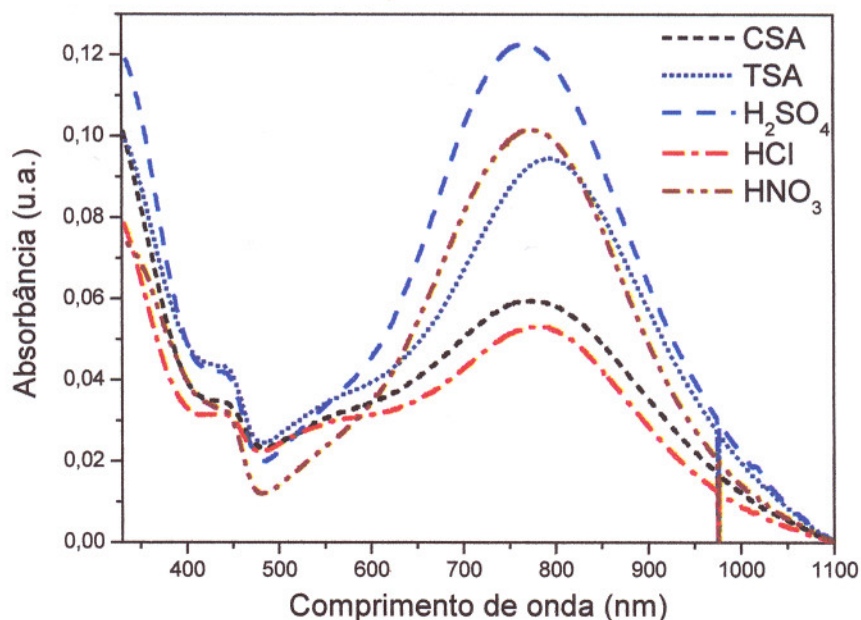


Figura 4.4: Espectros de absorção UV-Vis de filmes contendo 10 bicamadas de POEA/PSS obtidos com diferentes dopantes.

Através dos valores de absorbância medidos no pico da banda polarônica para cada filme automontado, foi possível converter esses valores em quantidade de POEA adsorvida (mg/m^2), conforme item 3.2.2. Assim, verificamos a influência do tipo de dopante empregado no crescimento de filmes automontados de POEA/PSS.

Na Figura 4.5 é apresentada a fabricação de filmes automontados de POEA/PSS depositados a partir de soluções com diferentes ácidos dopantes.

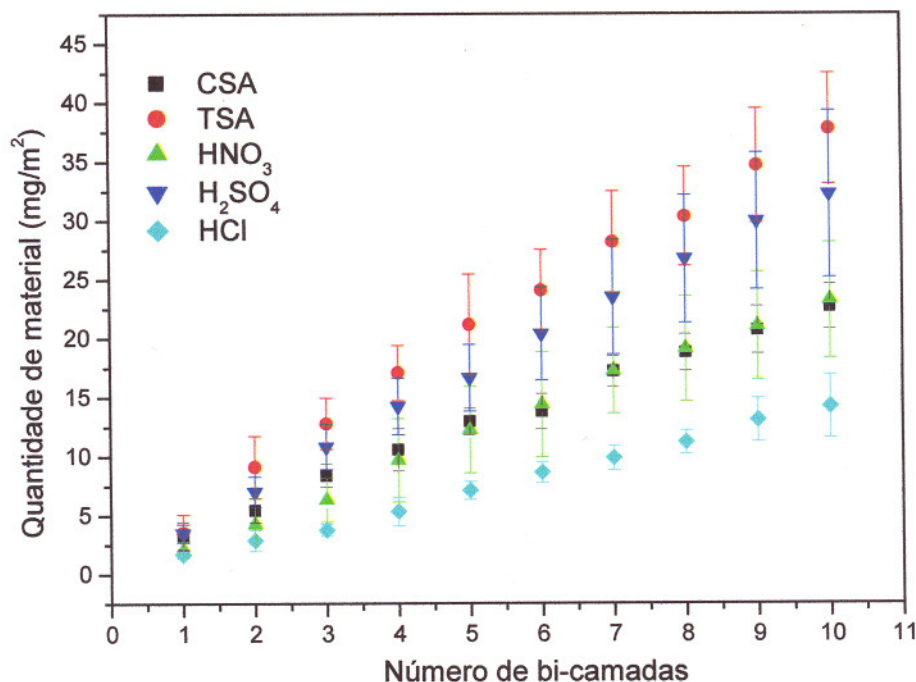


Figura 4.5. Fabricação de filmes automontados de POEA/PSS a partir de soluções com diferentes dopantes em pH 3.

Como ilustrado na figura 4.5, a quantidade de POEA em filmes de POEA/PSS aumenta linearmente com o número de camadas depositadas independentemente do tipo de ácido dopante usado na solução polimérica. Cada camada depositada tem contribuído com a mesma quantidade de material polimérico, mas essa quantidade é dependente do tipo de dopante. No geral, a quantidade de material depositado aumentou à medida que aumentamos o volume estérico dos ácidos dopantes. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Paterno e colaboradores [76], os quais concluíram que a quantidade de POEA adsorvida e a cinética de adsorção dependem do tipo de dopante empregado. Dessa forma, a quantidade de POEA adsorvida aumenta quando

dopantes de grande volume estérico (como o TSA e CSA) são utilizados. Esse efeito é atribuído à baixa solvatação dos contra-íons em água, que por isso permanecem muito próximos as cadeias de POEA e blindam as cargas formadas com a dopagem. Conseqüentemente, a repulsão eletrostática é diminuída, permitindo que mais cadeias se aproximem e adsorvam no substrato. Além disso, a mobilidade das cadeias em solução é diminuída, resultando em uma cinética de adsorção mais lenta [77-80].

Para o filme dopado com HCl os íons Cl^- estão mais solvatados, fazendo com que a cadeia polimérica seja mantida numa conformação mais estendida, devido a repulsão intramolecular dos grupos iônicos, e conseqüentemente a sua aproximação e acomodação nos sítios do substrato é limitada. Da mesma maneira, a repulsão inibe a aproximação de cadeias adicionais de POEA, resultando em uma rápida estabilização da adsorção e baixa quantidade de material adsorvido. O contrário acontece ao utilizar ácidos cujas bases conjugadas são menos solvatadas que o Cl^- , a repulsão intramolecular é diminuída e conseqüentemente há maior aproximação e acomodação das cadeias de POEA nos sítios do substrato. Assim como também, há uma conformação enovelada da cadeia polimérica permitindo maior adsorção de material.

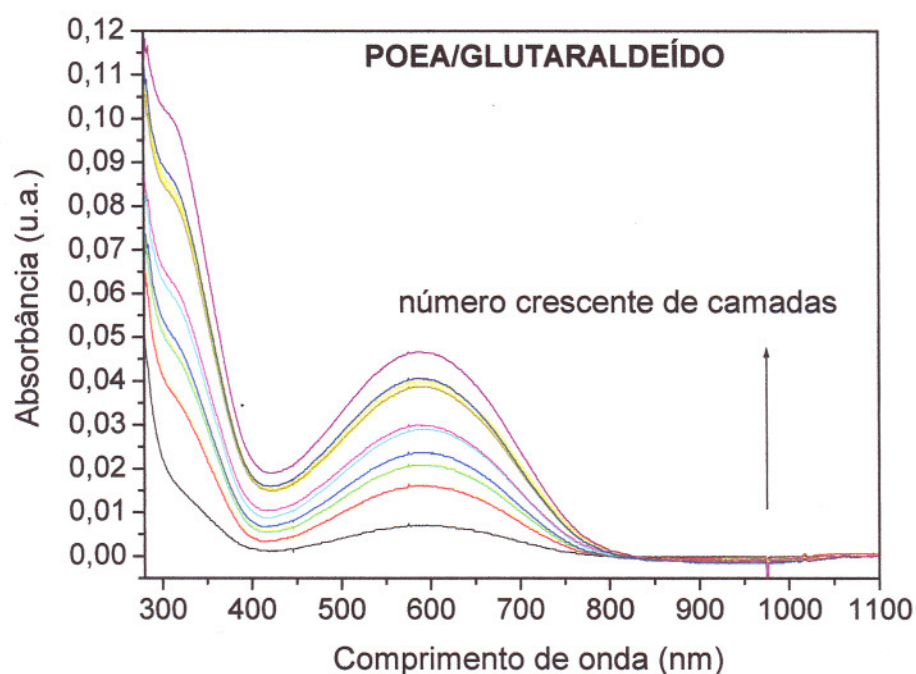
4.2- Capítulo 2: Fabricação de Filmes automontados reticulados

A fabricação de filmes poliméricos reticulados foi realizada com o objetivo de obter filmes mais estáveis e resistentes a sucessivas lavagens, as quais são submetidos durante sua utilização na língua eletrônica. Os filmes de POEA/PVA e POEA/Glutaraldeído foram fabricados em soluções de pH 5 e seus substratos foram lavados a cada imersão em mesmo pH. Já os filmes de POEA/PVA + Glutaraldeído foram depositados em soluções de pH 5 e a lavagem do substrato

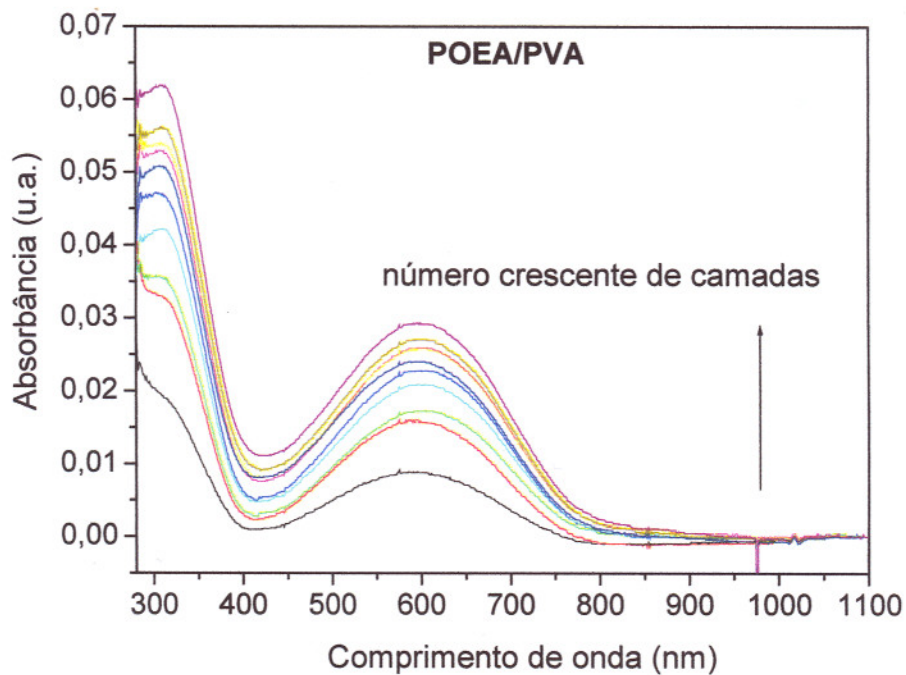
após a imersão na solução de PVA + Glutaraldeído foi realizada em pH 1, de modo a catalisar a reação de reticulação.

Dessa maneira a razão para o uso de POEA, glutaraldeído e PVA para formar polímeros semi-interpenetrados (combinações de polímeros lineares com polímeros reticulados, resultando em vários graus de interpenetração) vem do fato do PVA ser um álcool polivalente onde seus grupos hidroxil são todos secundários. Assim, eles são facilmente esterificados ou eterificados e sofrem outras reações devido a alta massa molar dos álcoois [81]. Neste trabalho utilizou-se o glutaraldeído como agente reticulante do PVA [82].

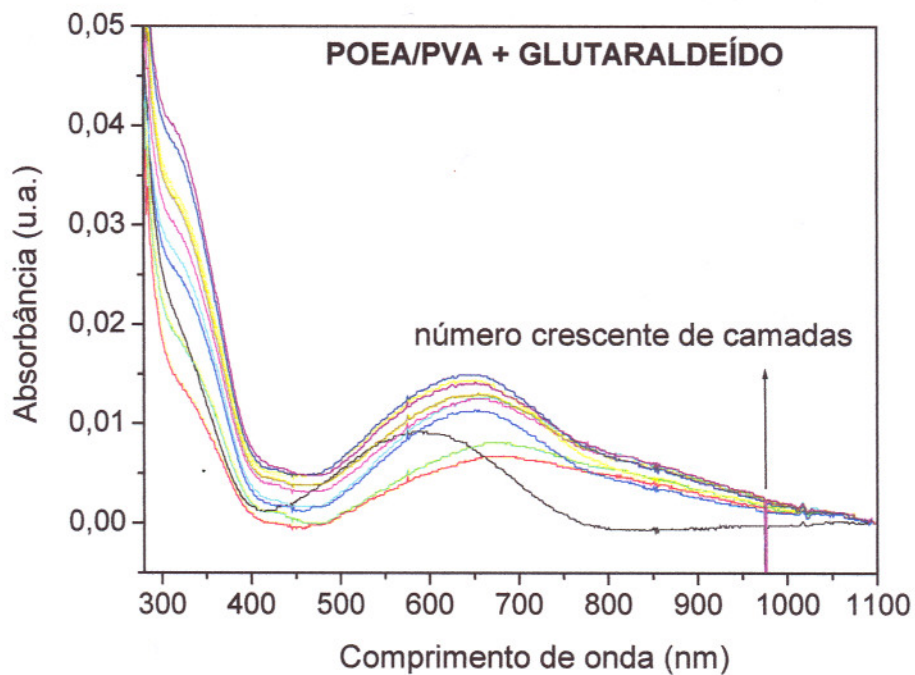
A figura 4.6 ilustra os espectros de UV-Vis dos filmes automontados de POEA/PVA, POEA/Glutaraldeído e POEA/PVA + Glutaraldeído obtidos a cada bicamada depositada.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.6. Espectro de absorção de UV-Vis para filmes poliméricos sem e com reticulação, para número crescente de camadas de POEA de 1 a 10: a) filme de POEA/Glutaraldeído, b) filme de POEA/PVA (sem reticulação) e c) filme de POEA/PVA + Glutaraldeído (com reticulação).

Através dos espectros de UV-Vis obtidos pode-se notar inicialmente a presença da banda de POEA desdopada em torno do comprimento de onda 600 nm independentemente do tipo de filme empregado. Para os filmes POEA/Glutaraldeído e POEA/PVA, observa-se a banda da POEA desdopada por volta de 600 nm em cada bi-camada depositada. No entanto, a partir da segunda camada de POEA do filme POEA/PVA + Glutaraldeído (reticulado) observa-se o aparecimento de bandas para comprimentos de onda maiores devido a lavagem do substrato em pH 1 após cada imersão na solução de PVA + Glutaraldeído.

Na figura 4.7 são apresentados os gráficos da fabricação de filmes automontados com e sem reticulação.

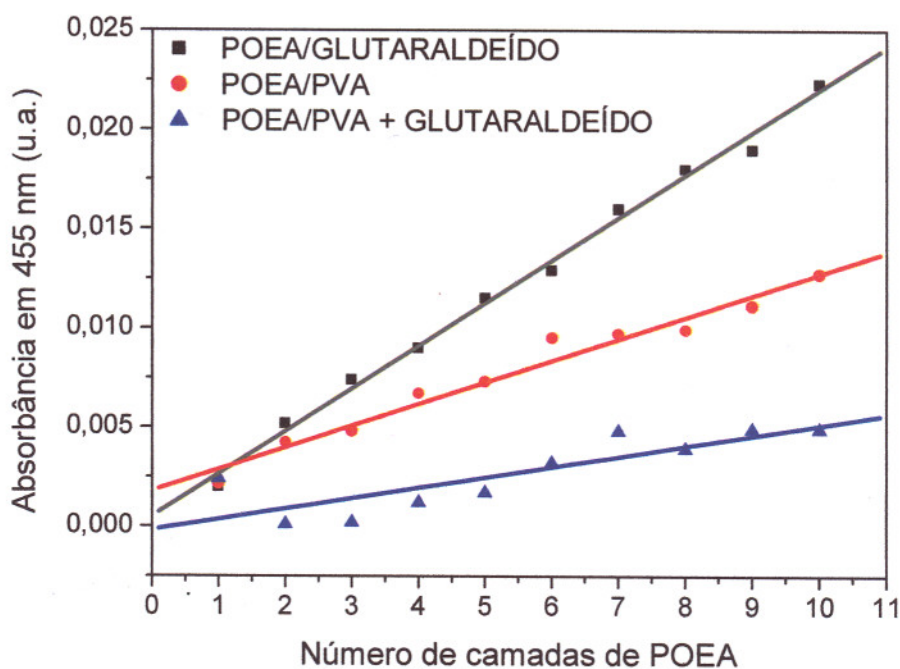


Figura 4.7. Gráfico da fabricação de filmes automontados com e sem reticulação de POEA/PVA (sem reticulação), POEA/Glutaraldeído e POEA/PVA + Glutaraldeído (reticulados).

Conforme ilustrado pela figura 4.7, a absorbância dos filmes cresceu linearmente com o número de bicamadas depositadas indicando que cada camada depositada contribui com uma mesma quantidade de material para o filme. A

fabricação desses filmes por automontagem permitiu a formação de multicamadas de POEA alternada com camadas de polímero não iônico e solúvel em água (PVA), bem como com o agente reticulante glutaraldeído. Acredita-se assim, que os polímeros não iônicos são capazes de formar ligações de hidrogênio com a POEA. Esses resultados corroboram com o trabalho de Stockton e Rubner [46], os quais foram os primeiros a sugerir a formação de multicamadas por automontagem via ligação de hidrogênio.

Para o filme de POEA/PVA + Glutaraldeído observa-se uma menor quantidade de material adsorvido em relação aos outros filmes fabricados, o que nos leva a acreditar que a lavagem do substrato na solução ácida de H_2SO_4 pode causar remoção parcial da quantidade de filme depositado, através do rompimento das ligações de hidrogênio presentes na formação de suas camadas.

4.3- Capítulo 3: Estudo da estabilidade dos filmes automontados de POEA

4.3.1- Ensaio de lavagem

Ensaio de lavagem foram realizados com o propósito de verificar a estabilidade de filmes automontados visando sua aplicação em uma língua eletrônica. O processo de lavagem consistiu em lavar os filmes após 24 horas da deposição, sob leve agitação em água ultrapura em pH 7 a cada 15 minutos por 3 horas. Ao término de cada lavagem os substratos foram secos com um fluxo suave de nitrogênio e o espectro de UV-Vis foi obtido de modo a estimar a variação da quantidade de POEA desorvida.

A figura 4.8 apresenta o gráfico do processo de lavagem nos filmes de POEA desdopada, contendo diferentes números de camadas.

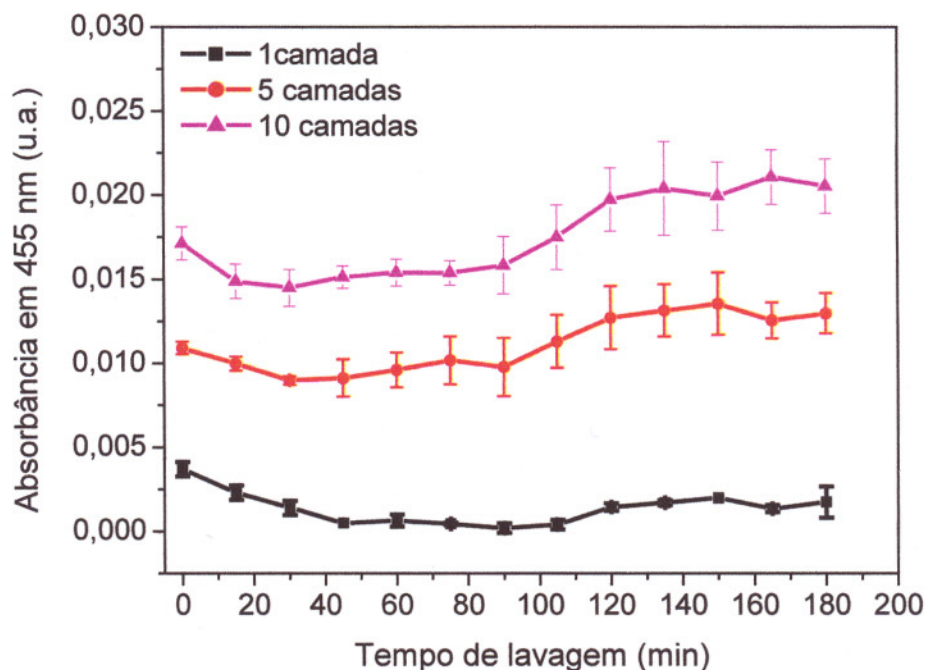


Figura 4.8. Gráfico da variação da absorbância em função do número de lavagens em filmes de POEA (base esmeraldina) contendo diferentes números de camadas.

Diante do gráfico da figura 4.8, pode-se notar que independentemente do número de camadas depositadas, não houve dessorção significativa na quantidade de material do filme polimérico em relação ao número de lavagens realizadas, embora se observa uma tendência de perda de material no filme contendo apenas uma camada de POEA. Pode-se dizer que as variações observadas estão dentro do erro experimental e que há estabilidade nos filmes de 5 e 10 camadas de POEA durante o processo de lavagem. Uma hipótese para esse comportamento é que em filmes de multicamadas ocorre a formação de cadeias interpenetrantes que participam de mais de uma camada formando reticulações físicas entre elas. Conseqüentemente, embora as interações de adsorção envolvidas sejam relativamente fracas, as moléculas não são facilmente removidas do filme por fazerem parte dos emaranhamentos causados pela interpenetração das macromoléculas. No entanto, para os filmes contendo apenas 1 camada de POEA

a fixação de poucos segmentos da cadeia no substrato leva um menor empacotamento intra camada, onde há uma tendência de perda de material pelo processo de lavagem. Além disso, as ligações de hidrogênio entre o polímero POEA e o substrato podem ser rompidas, levando a perda de material polimérico. Na figura 4.9 é apresentado um esquema da formação de cadeias poliméricas ilustrando cadeias interpenetradas.

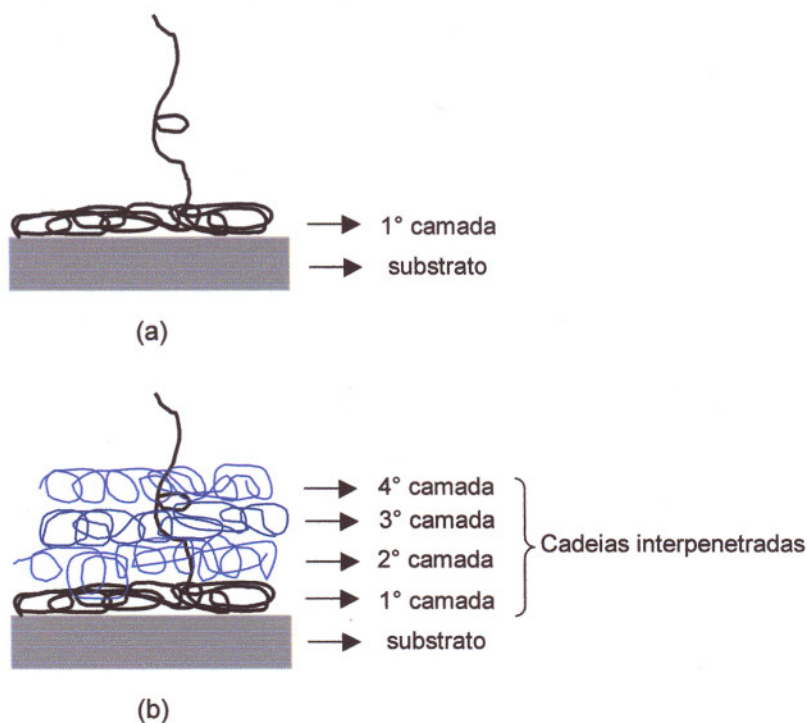


Figura 4.9. Esquema da formação de camadas com cadeias poliméricas: a) formação de apenas uma camada polimérica e b) formação de multicamadas poliméricas.

Para um melhor estudo da estabilidade dos filmes submetidos a lavagens, foram realizadas lavagens em filmes de POEA (dopada), POEA/PSS em pH 3, POEA/PVA em pH 5 e em filmes contendo glutaraldeído atuando como agente reticulante químico em filmes ultrafinos. A figura 4.10 mostra a variação de absorvância dos filmes em função do tempo de lavagem.

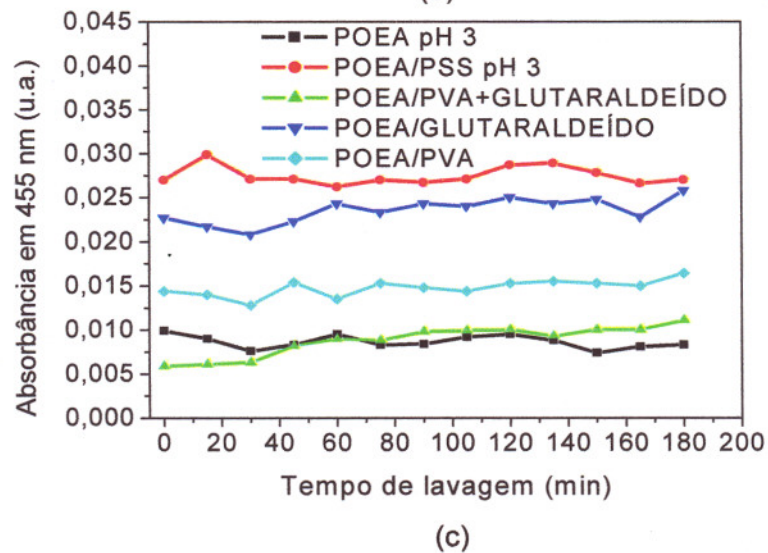
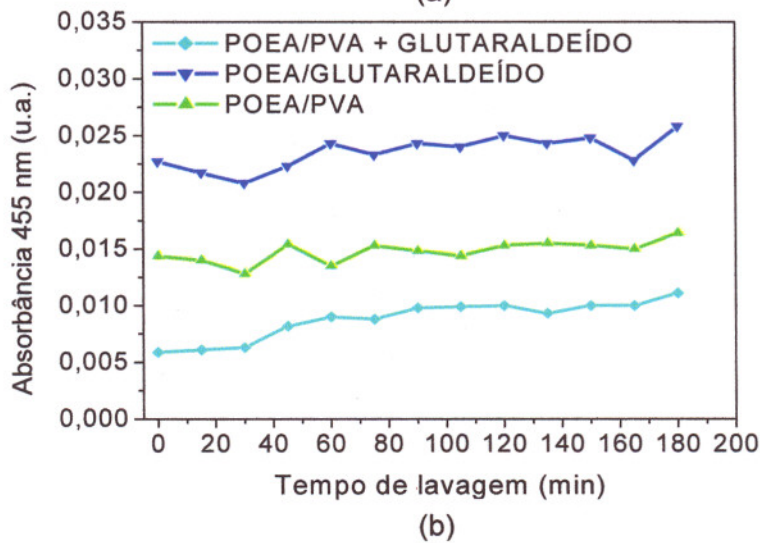
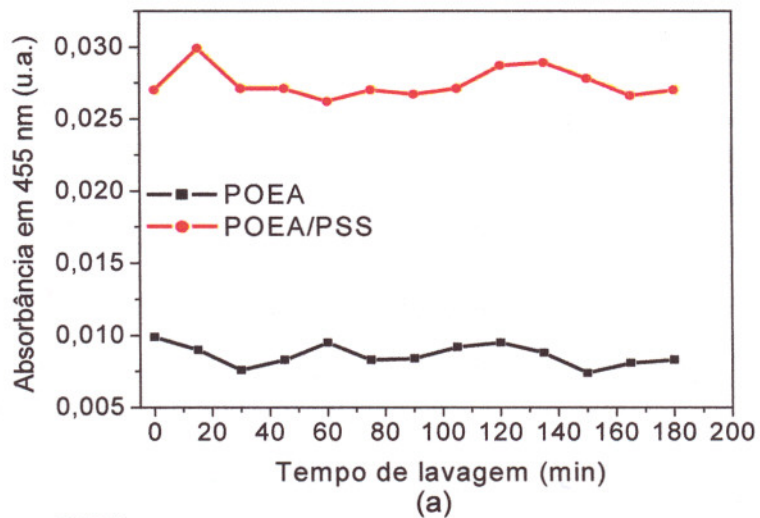


Figura 4.10. Gráfico da variação da absorvância em função do tempo de lavagem: a) filmes de POEA e POEA/PSS dopados com HCl e b) filmes desdopados de POEA/PVA, POEA/Glutaraldeído, POEA/PVA + Glutaraldeído e c) filmes com e sem reticulação.

Em geral, pode-se observar que todos os filmes apresentam estabilidade após sucessivas lavagens dos substratos. Acredita-se com isso, que os filmes de POEA não apresentam dessorção significativa de material, devido as reticulações físicas presentes na formação de suas multicamadas. Da mesma forma, pode-se dizer que os filmes de POEA/PSS também apresentam reticulações físicas com um grande emaranhamento de suas cadeias poliméricas, bem como interações iônicas entre o policação (POEA) e o poliânion (PSS). Em filmes de POEA alternados com reticulantes há uma maior interpenetração inter e intramolecular das cadeias poliméricas formadas, ocasionando uma maior aderência dos filmes e dificultando a perda dos mesmos durante o processo de lavagem. Através dessas investigações pode-se notar que, independentemente dos filmes serem feitos com ou sem reticulantes, os filmes de multicamadas são mais estáveis.

4.4- Capítulo 4: Espectroscopia na região do Infravermelho

4.4.1- Espectroscopia de Infravermelho das amostras (em pó) de POEA dopada, POEA desdopada e PSS.

Os espectros de infravermelho, na região de $4000-1000\text{ cm}^{-1}$ obtidos experimentalmente para as amostras de POEA dopada e POEA desdopada, através da síntese química encontram-se na Figura 4.11.

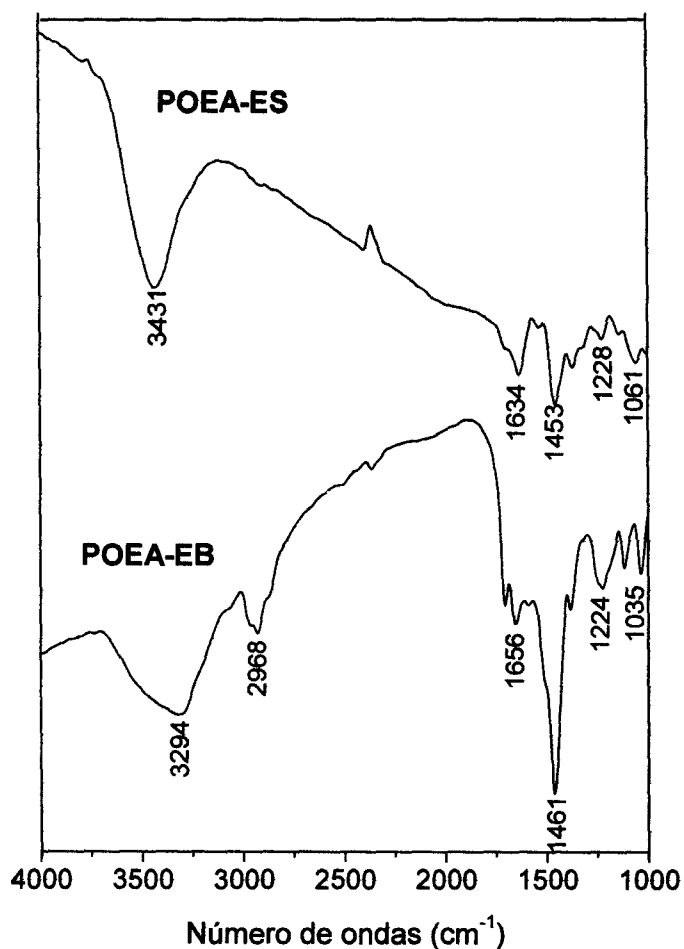


Figura 4.11. Espectros de FTIR obtidos para POEA desdopada e dopada na forma de pó.

Através dos espectros obtidos observa-se uma similaridade entre os mesmos, com a presença de uma banda larga em torno de 3294-3431 cm^{-1} a qual refere-se à vibração de estiramento da ligação N-H, resultantes de aminas secundárias e iminas. Uma fraca absorção em 2968 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C-H do anel aromático, presente no espectro da POEA desdopada. As absorções nas regiões de 1634-1656 e 1461 cm^{-1} são relacionadas a deformação da ligação N-H e estiramento das ligações N=Q=N e N-B-N, das formas quinóide e benzóide da POEA, respectivamente. Múltiplas bandas nas regiões de 1370-1225 cm^{-1} são oriundas do estiramento da ligação C-N. Assim, através da

identificação dessas bandas podemos comprovar a síntese de POEA dopada e desdopada.

O espectro de infravermelho da amostra de PSS (em pó), na região de 4000–1000 cm^{-1} é representado na figura 4.12.

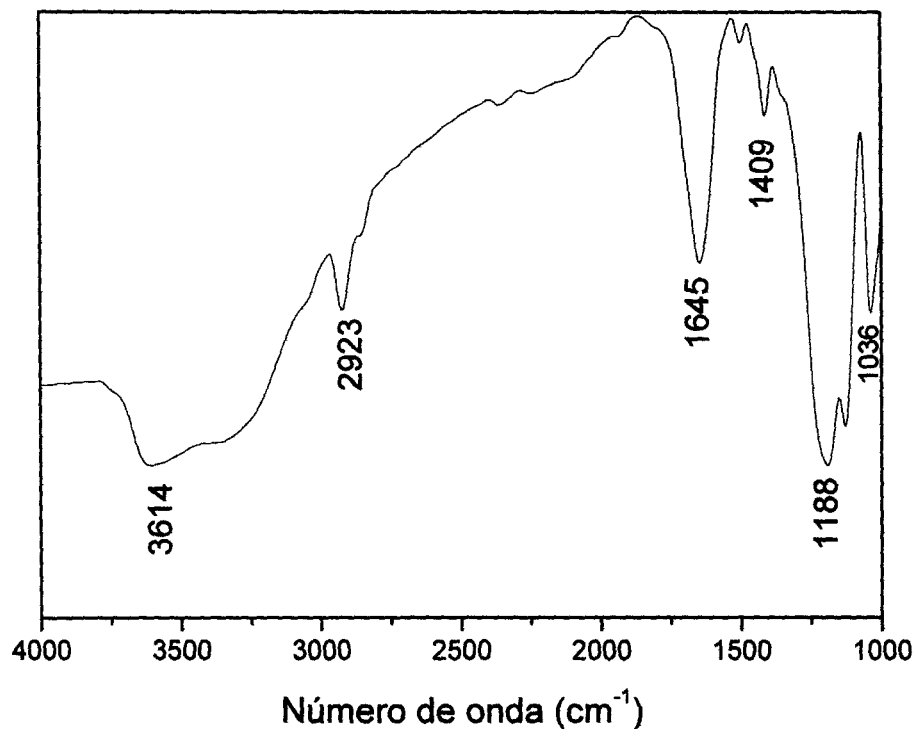


Figura 4.12. Espectro de absorção de FTIR obtido para a amostra de PSS em pó.

Observa-se a presença das bandas em 3614 e 2923 cm^{-1} atribuídas a deformação axial da ligação C-H, bandas médias e fracas em 1645 e 1409 cm^{-1} referentes à deformação axial da dupla C=C do anel aromático e bandas em torno de 1188 e 1.036 cm^{-1} correspondentes aos sais sulfonatos.

4.4.2- Espectroscopia de Infravermelho dos filmes automontados de POEA e POEA/PSS

Na figura 4.13 são mostrados os espectros de FTIR por reflexão obtidos para os filmes automontados de POEA e POEA/PSS dopados com CSA.

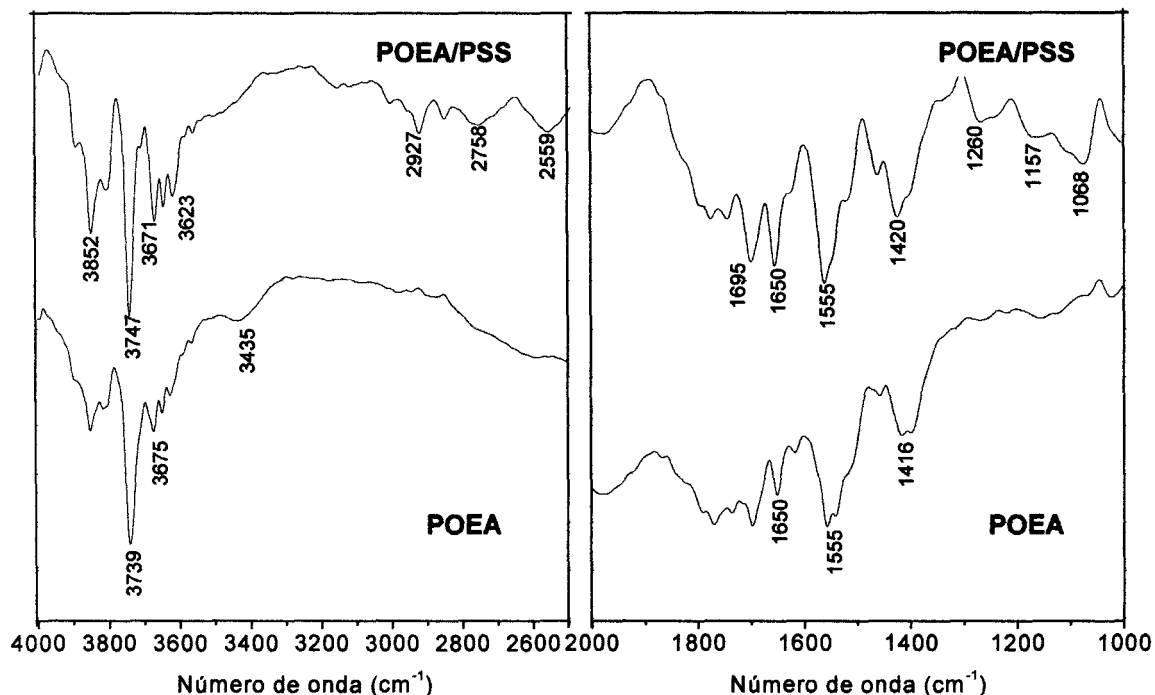


Figura 4.13. Espectro de absorção de FTIR dos filmes automontados de POEA e POEA/PSS dopados com CSA.

As principais bandas de absorção do espectro obtido para os filmes de POEA dopada com CSA nas regiões de 3600-3435, 1650 e 1555 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial C-H e vibração de estiramento N-H, deformação axial de C=C aromático das formas quinóide e benzóide, respectivamente. O espectro de FTIR obtido para o filmes de POEA/PSS dopado com CSA exibe 4 zonas principais: bandas em torno de 3660-2500 cm^{-1} oriundas da deformação axial C-H e vibrações de estiramento N-H, absorção da banda em 1650 cm^{-1} atribuída as vibrações de estiramento N=Q=N (forma quinóide), absorção em 1550 cm^{-1} referente as

vibrações de estiramento N-B-N (forma benzóide) e uma banda média em 1260cm^{-1} oriunda de sulfonatos.

Dessa forma, foram feitos os espectros de absorção de FTIR para os filmes com os demais dopantes empregados, nos quais também se pode caracterizar as principais regiões característica das bandas de absorção apresentadas no espectro de POEA e POEA/PSS dopado com CSA.

4.4.3- Espectroscopia de Infravermelho por reflexão dos filmes de POEA reticulados

A espectroscopia de infravermelho por reflexão foi realizada de modo a caracterizar os filmes reticulados nas regiões de $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ e de $2000\text{-}1000\text{cm}^{-1}$. Os espectros de infravermelho dos filmes de POEA reticulados são mostrados na figura 4.14. De uma maneira geral, todos os espectros apresentam bandas em torno de $3.850\text{-}3620\text{cm}^{-1}$ referente às vibrações de deformações axiais de N-H e C-H. Podemos notar bandas características da cadeia de PVA através dos espectros b e c, onde a absorção da banda em 3450 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação O-H da água ou do grupo álcool e uma banda fraca em 3420cm^{-1} atribuída à deformação axial da ligação C-H. Em todos os espectros a presença das bandas nas regiões de $1761\text{-}1693\text{ cm}^{-1}$ é atribuída às deformações axiais C=C e C=O e as regiões em 1650 e 1555 cm^{-1} são correspondente as bandas de estiramento N=Q=N e N-B-N da POEA, respectivamente. Pode-se também notar, a presença da banda de deformação da ligação N-H de amins primárias em 1420cm^{-1} e as bandas de deformação axial das ligações C-O e C-O-C nas regiões de $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, referente a formação dos grupos acetal e semi-acetal oriunda das ligações entre o PVA – Glutaraldeído, confirmando a reticulação.

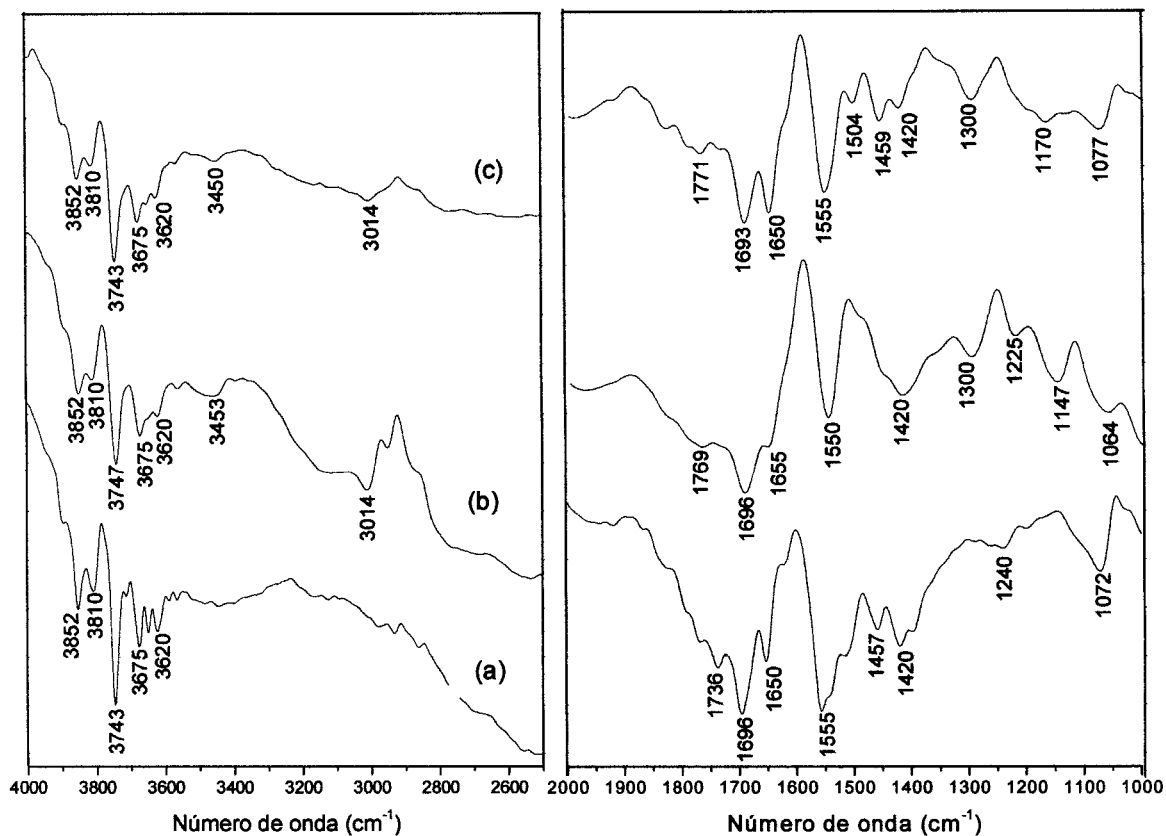


Figura 4.14. Espectros de infravermelho para os filmes reticulados: a) POEA/PVA + Glutaraldeído, b) POEA/ Glutaraldeído e c) POEA/PVA.

Dessa maneira, através da identificação dos grupos funcionais pelos espectros de infravermelho obtidos, pode-se observar a formação de filmes com reticulações químicas, a partir do glutaraldeído e do PVA.

4.5- Capítulo 5: Caracterização morfológica dos filmes automontados por microscopia de força atômica

A figura 4.15 apresenta imagens de AFM em 2D e 3D do filme de POEA desdopada contendo 5 camadas obtido por automontagem. Através da técnica de AFM, investigamos a morfologia do filme de POEA desdopada, na qual podemos notar uma morfologia granular com a presença de grãos em toda a superfície da amostra. No geral, o filme de POEA apresenta um aspecto similar ao das

polianilinas, com a presença de grânulos esféricos [83], a qual tem sido notada por outros autores na literatura [84,85]. Assim, a presença de sítios para a adsorção nos filmes automontados faz com que as cadeias do polímero POEA adsorvam como pequenos núcleos. Conforme observado por Paterno e colaboradores, os resultados da cinética de adsorção da POEA mostraram, que num primeiro instante, a quantidade de POEA depositada aumenta rapidamente com o tempo até alcançar um patamar de equilíbrio.

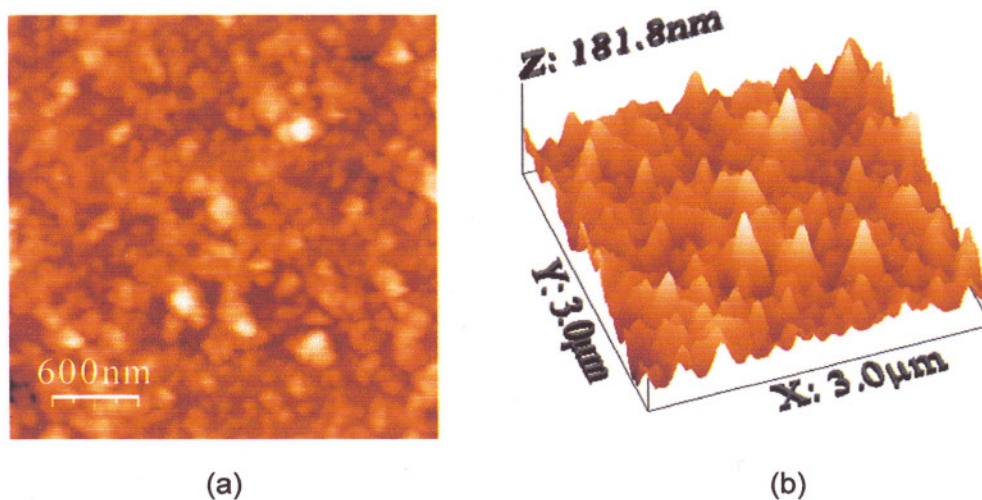
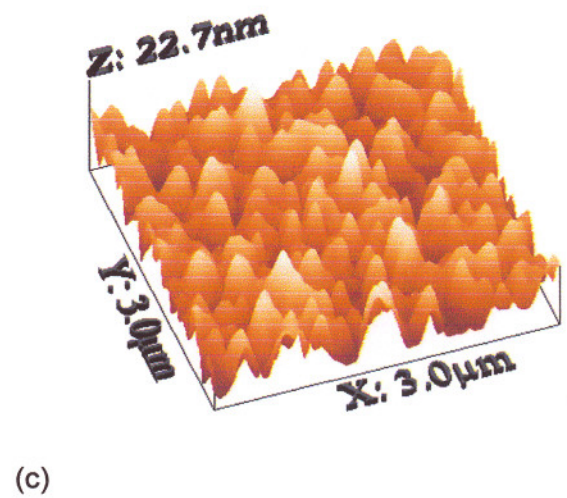
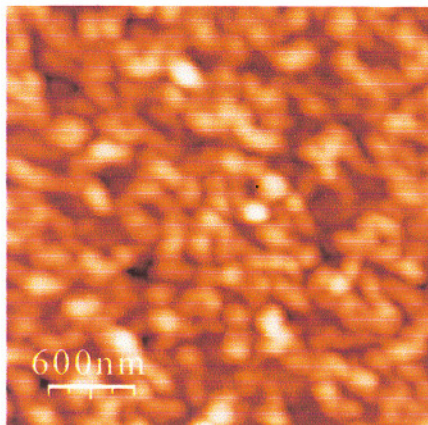
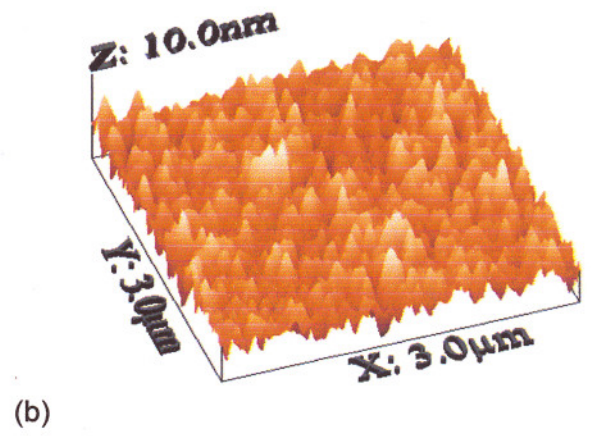
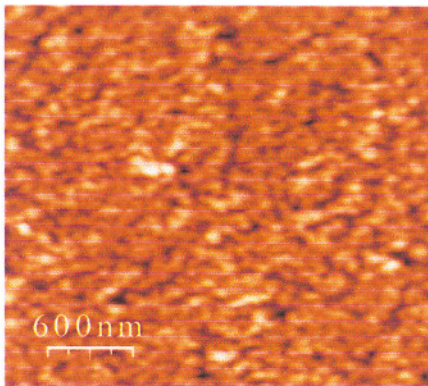
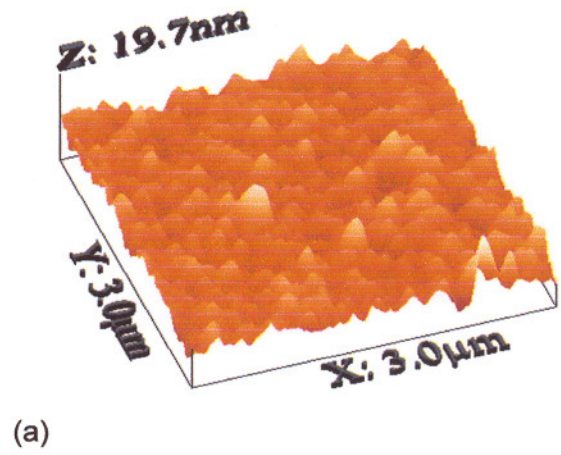
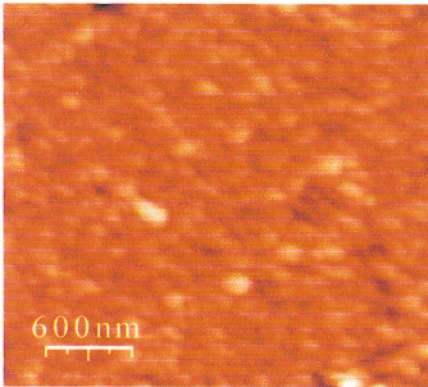
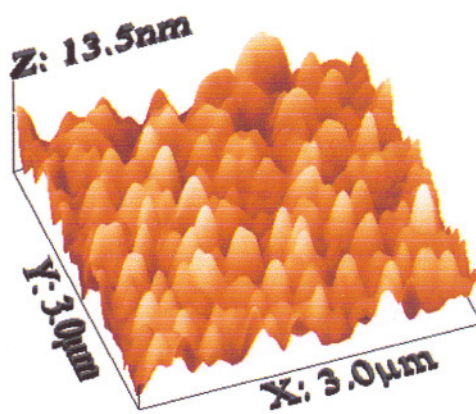
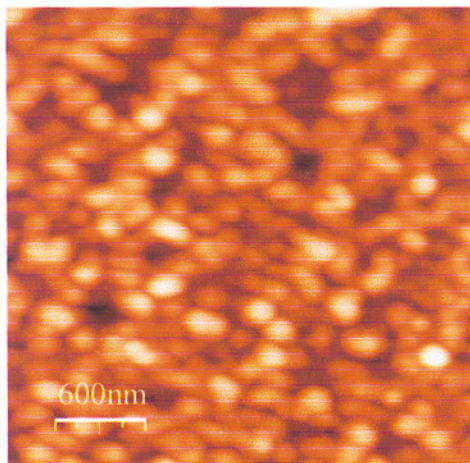


Figura 4.15. Imagens obtida por AFM de um filme automontado de POEA-EB (desdopada) contendo 5 camadas: (a) imagem 2D e (b) imagem 3D.

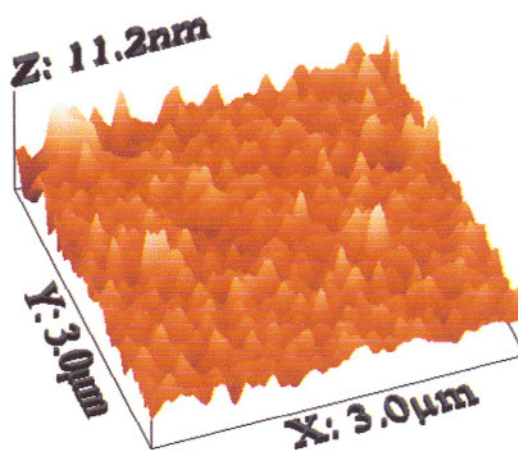
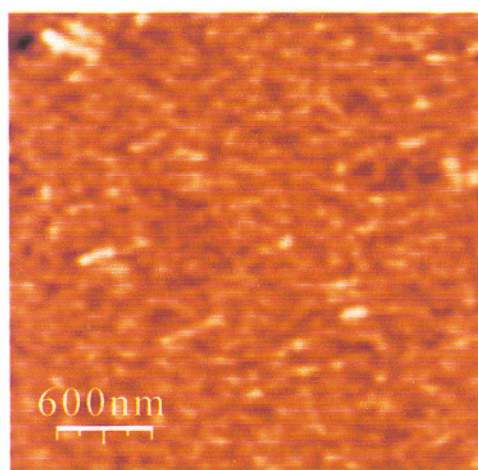
A utilização de diferentes dopantes para a polianilina e seus derivados é de grande interesse, de modo que muitos dos dopantes podem facilitar o processamento do polímero, variar a quantidade de material adsorvido no filme, obter filmes quimicamente diferentes capazes de reconhecer particularmente diferentes substância químicas, fato este que tem sido aproveitado na construção de sensores químicos. Além, de gerar filmes com diferentes morfologias e propriedades. Neste sentido, na figura 4.16, são apresentados imagens de 2D e 3D de AFM, obtidas de filmes contendo 3 camadas de POEA depositados a partir de soluções com diferentes ácidos dopantes, em pH 3. As imagens se referem a filmes

onde a última camada é sempre do polícatión POEA, independentemente do ácido dopante empregado.





(d)



(e)

Figura 4.16. Imagens em 2D e 3D obtida por AFM para os filmes de POEA/PSS preparada com diferentes ácidos dopantes em pH 3: (a) CSA, (b) TSA, (c) H_2SO_4 , (d) HNO_3 e (e) HCl

Pode-se notar que a morfologia dos filmes de POEA é modificada pelo tipo de dopante empregado. Os filmes apresentam, no geral uma morfologia granular, mas em cada filme os tamanhos e quantidades de grãos são diferentes. Os filmes de POEA obtidos com dopantes orgânicos de maior volume estérico (TSA e CSA) apresentam rugosidades mais altas em relação ao filme obtido com HCl . Isso se acredita devido à acomodação do contra-íon do dopante nas redes de cadeias poliméricas, provocando assim, uma expansão e dobras na superfície do filme. Segundo Angelopoulos [80], ocorre um afastamento entre as cadeias da polianilina

durante o processo de dopagem e dessa maneira, quanto maior o volume estérico do contra-íon maior é este afastamento, acarretando num aumento da rugosidade da superfície do filme. Entretanto, a morfologia do filme dopado com H₂SO₄ apresenta maior rugosidade comparada aos filmes dopados com os ácidos orgânicos e inorgânicos. Esta alta rugosidade pode ser relacionada com a maior quantidade de material polimérico depositado no filme de POEA/PSS em relação aos outros filmes, conforme visto no item 4.1.2.

Na tabela 4.1 estão apresentados os valores de rugosidade para os filmes de POEA/PSS dopados com diferentes dopantes.

Tabela 4.1 Valores de rugosidade para os filmes de POEA/PSS contendo 3 camadas de POEA depositadas a partir de soluções com diferentes dopantes, em pH 3.

DOPANTE	RUGOSIDADE RMS (nm)
H ₂ SO ₄	3,58 ± 0,04
HNO ₃	2,00 ± 0,04
CSA	1,39 ± 0,04
TSA	1,26 ± 0,04
HCl	1,04 ± 0,04

Desse modo, neste capítulo foram apresentados os resultados referentes ao estudo da morfologia do filme automontado de POEA - EB e dos filmes de POEA/PSS com diferentes ácidos, onde podemos observar a influência do dopante na formação das bicamadas, já que as imagens obtidas nos mostraram uma morfologia granular, porém com rugosidades diferenciadas para cada dopante empregado.

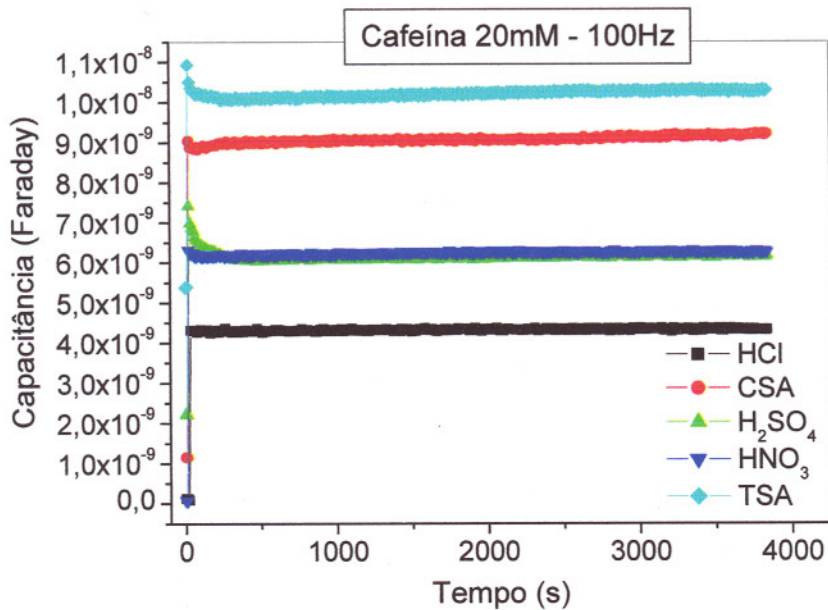
4.6- Capítulo 6: Caracterização elétrica e avaliação do desempenho dos filmes automontados depositados sobre microeletrodos interdigitados

Conforme descrito anteriormente, uma língua eletrônica é composta por um arranjo de unidades sensoras feitas de materiais sensíveis que transformam informações dos sabores de diferentes substâncias em sinal elétrico [2,3,4]. As unidades sensoras não apresentam especificidade pelo analito de interesse, são diferentes entre si e respondem diferentemente umas das outras para um mesmo analito ou substância, de forma a gerar uma impressão digital característica da bebida em estudo. Dessa forma, investigamos diferentes unidades sensoras compostas de: filmes de POEA/PSS dopados com diferentes ácidos dopantes, filmes de POEA desdopada e filmes de POEA reticulados, contendo diferentes quantidades de polímero e diferentes números de camadas, e também, unidades sensoras sem filme. A tabela 4.2 apresenta dois conjuntos de suas unidades sensoras desenvolvidos e caracterizados neste trabalho.

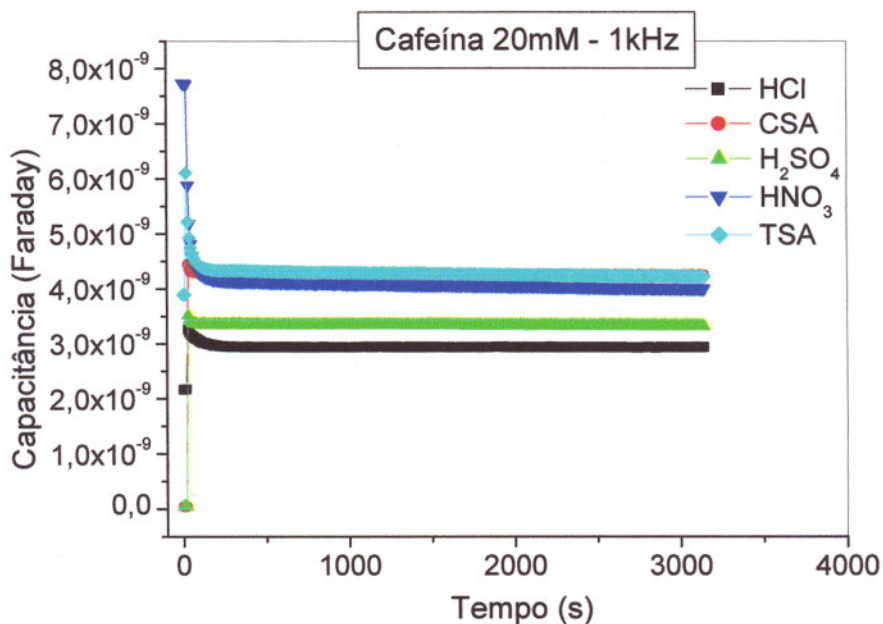
Tabela 4.2: *Conjunto I e Conjunto II* - composto de unidades sensoras com diferentes filmes e sem filme.

<i>Conjunto I</i>		<i>Conjunto II</i>	
Unidade Sensora	Tipo de filme (10 bicamadas)	Unidade Sensora	Tipo de filme (10 bicamadas)
S1	POEA/PSS – HCl	S1	POEA/GLU/H ₂ SO ₄
S2	POEA/PSS – HCl	S2	POEA/GLU/H ₂ SO ₄
S3	POEA/PSS – CSA	S3	POEA/GLU/H ₂ SO ₄
S4	POEA/PSS – CSA	S4	POEA/GLU
S5	POEA/PSS – H ₂ SO ₄	S5	POEA/GLU
S6	POEA/PSS – H ₂ SO ₄	S6	POEA/GLU
S7	POEA/PSS – HNO ₃	S7	POEA/PVA/GLU/ H ₂ SO ₄
S8	POEA/PSS – HNO ₃	S8	POEA/PVA/GLU/ H ₂ SO ₄
S9	POEA/PSS – TSA	S9	POEA/PVA/GLU/ H ₂ SO ₄
S10	POEA/PSS - TSA	S10	SEM FILME
		S11	POEA/PVA
		S12	POEA/PVA
		S13	POEA/PVA
		S14	POEA-EB (10 camadas)
		S15	POEA-EB (10 camadas)
		S16	SEM FILME

Desse modo, foram realizadas medidas de capacitância elétrica das unidades com o tempo de interação em água ultrapura e nos líquidos de diferentes sabores. A coleta das medidas de capacitância foi iniciada com o conjunto das unidades sensoras ainda no ar, de forma a detectar o momento em que o mesmo entrou em contato com cada solução. A figura 4.17 apresenta a variação temporal da capacitância nas frequências 100Hz e 1kHz do conjunto I, para análise do sabor cafeína.



(a)

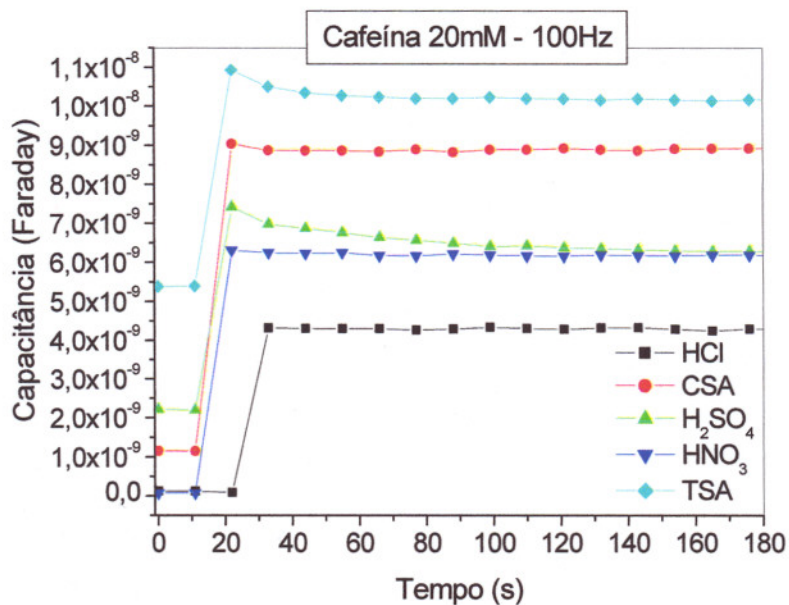


(b)

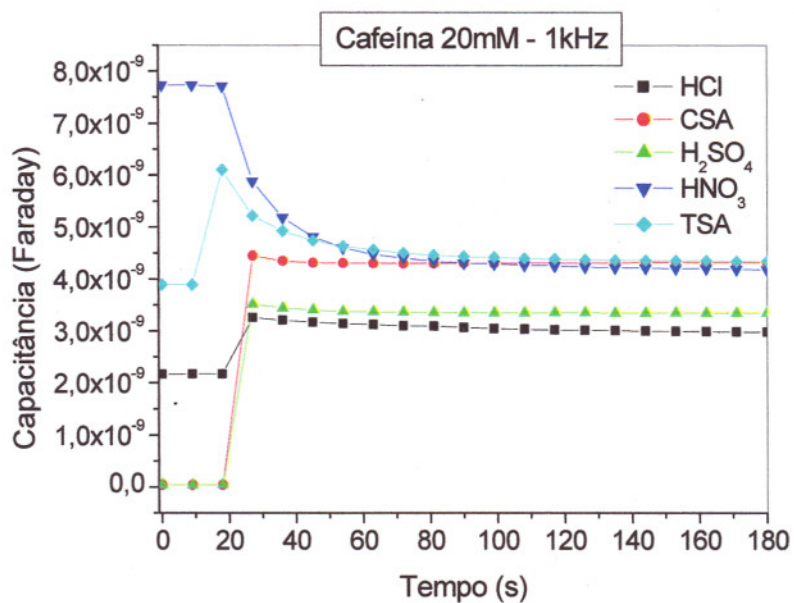
Figura 4.17: Variação temporal da capacitância elétrica de microeletrodos interdigitados recobertos com filmes automontados de POEA/PSS com diferentes dopantes imersos em cafeína: a) 100Hz e b) 1kHz.

Através dos resultados obtidos, pode-se observar que a resposta de capacitância elétrica dos filmes é bastante rápida e mantém-se constante após a interação das unidades sensoras com o sabor analisado. Em menores frequências há contribuição do efeito da dupla camada elétrica do filme [71] formada através da adsorção de íons na sua superfície do eletrodo.

Para uma melhor visualização do tempo mínimo de resposta das medidas de capacitância a figura 4.18 apresenta um aumento da região da variação temporal da capacitância entre 0s e 180s. Dessa forma, pode-se visualizar uma resposta elétrica bastante rápida dos filmes perante o sabor analisado. Com isso, observa-se uma pequena oscilação dos valores de capacitância durante alguns segundos iniciais devido às medidas no ar, porém a resposta permanece constante após aproximadamente 1 minuto de interação com o líquido analisado.



(a)



(b)

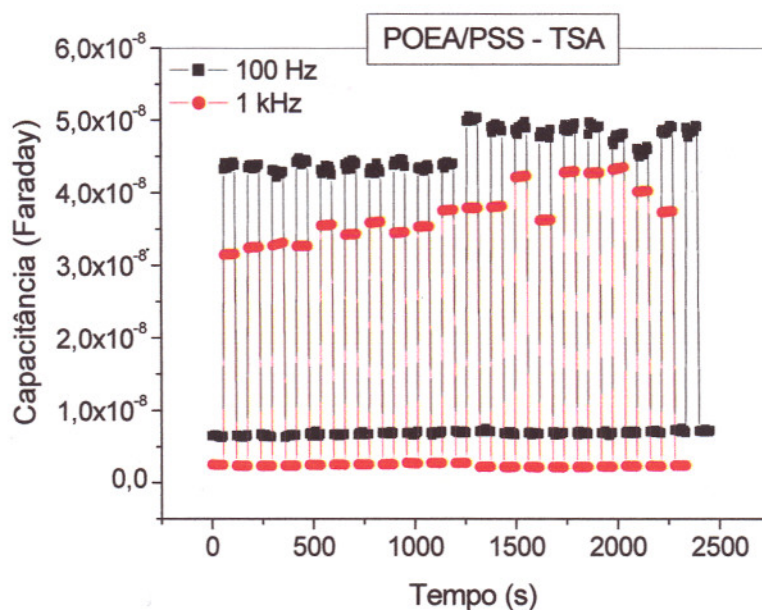
Figura 4.18: Variação temporal da capacitância elétrica de microeletrodos interdigitados recobertos com filmes automontados de POEA/PSS com diferentes dopantes imersos em cafeína num intervalo entre 0s e 180s: a) 100Hz e b) 1kHz.

Foram investigados todos os demais sabores padrões com os conjuntos I e II, os quais também apresentam uma resposta das unidades sensoras rápida em relação ao tempo mínimo de resposta da capacitância. Dessa maneira, o comportamento aqui observado foi independente da frequência analisada, sistemático e reproduzível, permitindo assim, identificar o tempo mínimo para que as medidas de capacitância tornassem constantes e repetitivas.

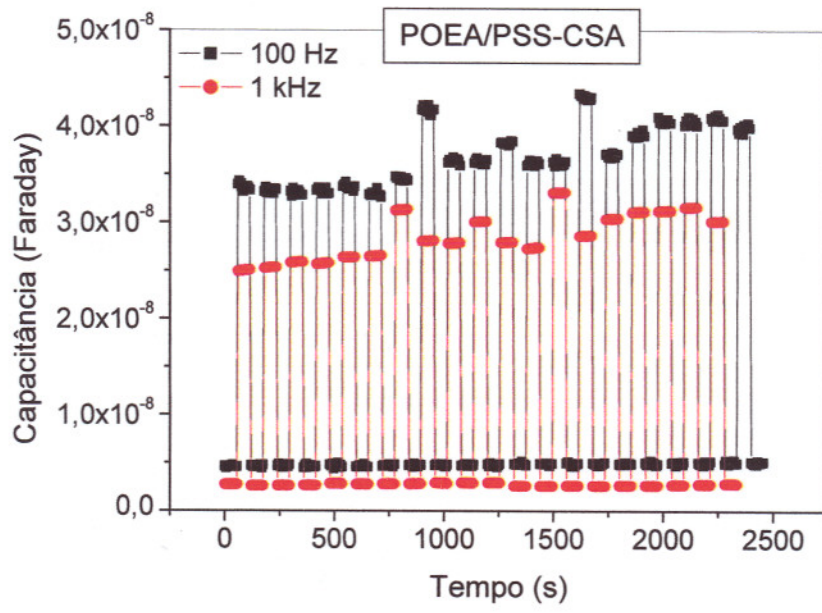
4.6.1- Estudo da reversibilidade das unidades sensoras

Foram realizados estudos de reversibilidade da língua eletrônica através de sucessivas medidas em água ultrapura e solução de NaCl. Para tanto, foram realizados 20 ciclos (água/sal) com a língua, envolvendo uma lavagem desta em água ultrapura entre cada ciclo.

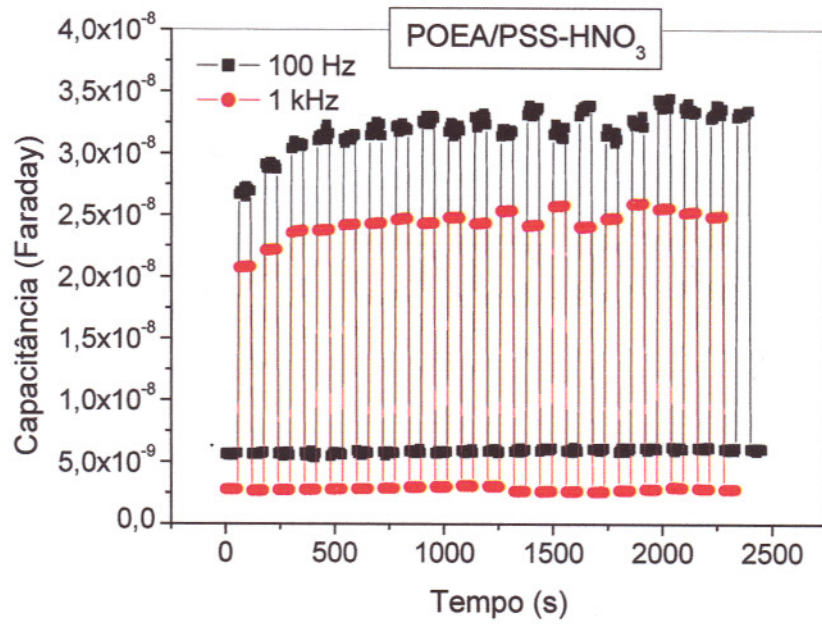
A figura 4.19 demonstra a ciclagem de filmes de POEA/PSS em água e sal (NaCl 20 mM) com lavagem entre cada medida nas frequências de 100Hz e 1kHz.



(a)



(b)



(c)

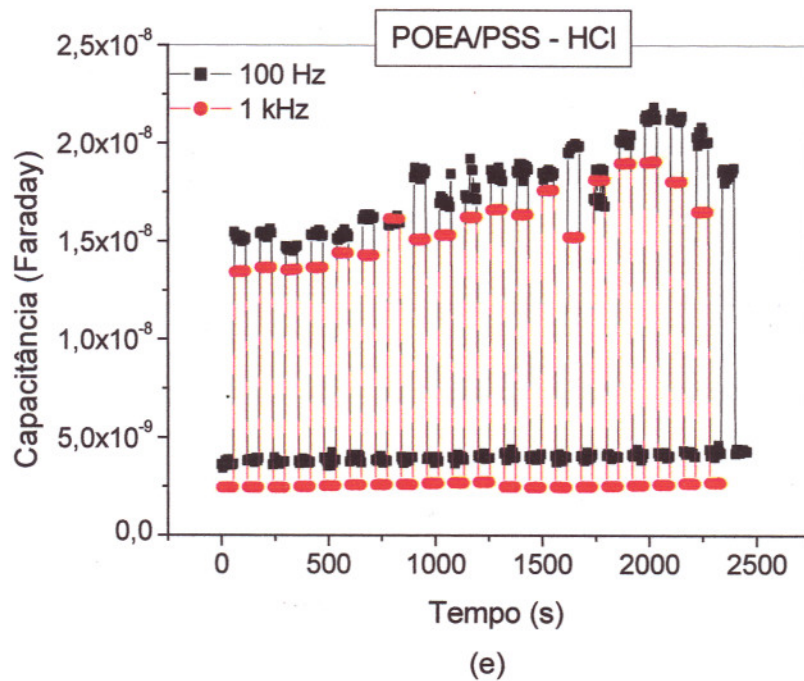
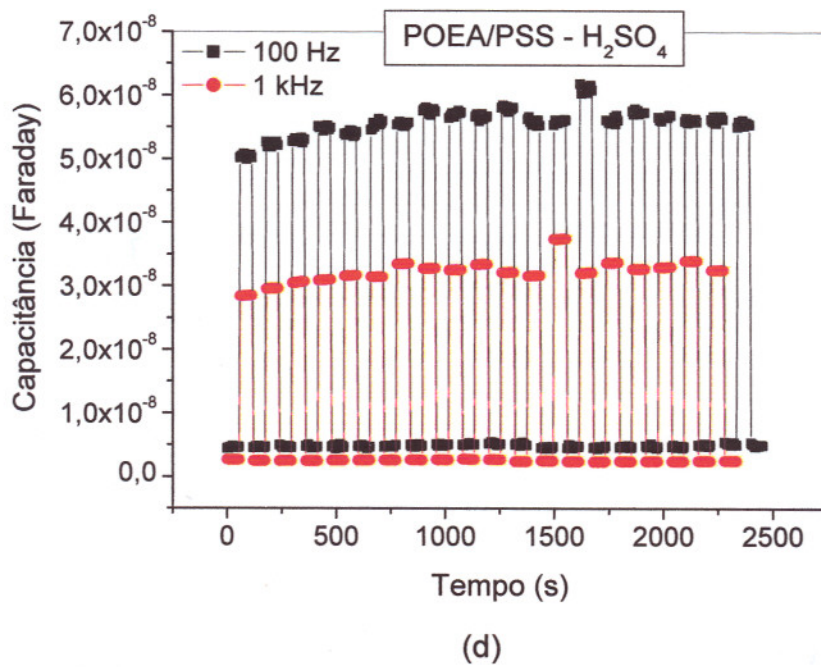


Figura 4.19: Ciclagem de filmes de POEA/PSS em água e sal (NaCl 20 mM) com lavagem entre cada medida nas frequências de 100Hz e 1kHz: a) TSA, b) CSA, c) HNO_3 , d) H_2SO_4 e e) HCl .

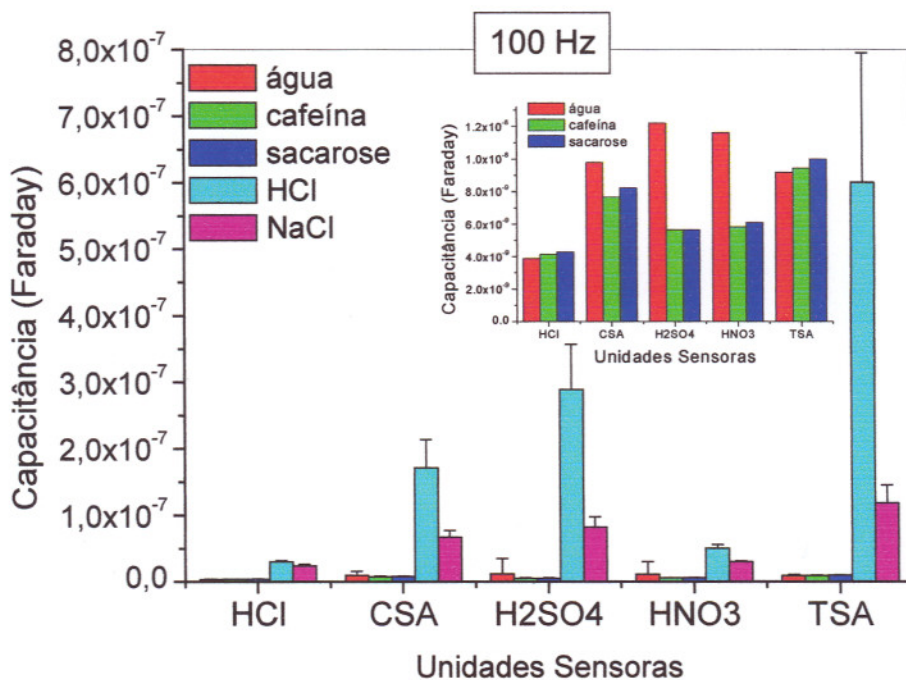
Através dos resultados de ciclagem apresentados, pode-se notar que no geral, as respostas elétricas apresentam-se reversíveis a cada medida efetuada de 20 ciclos (água/sal), independentemente do tipo do filme e da frequência utilizada, com exceção do filme POEA/PSS – HCl que apresentou uma oscilação bem maior que os demais. Entretanto, nota-se uma variação da capacitância elétrica após algumas medidas realizadas tanto para 100Hz quanto para 1kHz. Isto leva a acreditar que, mesmo após a lavagem das unidades em água, algumas substâncias das soluções analisadas permanecem na superfície do filme, porém não são qualitativamente significantes. Também, pode-se observar uma resposta de capacitância maior quando a ciclagem é realizada em uma frequência de 100Hz, devido uma maior capacidade de armazenamento de cargas durante cada medida realizada.

4.6.2-Análise de sabores utilizando filmes automontados de POEA/PSS

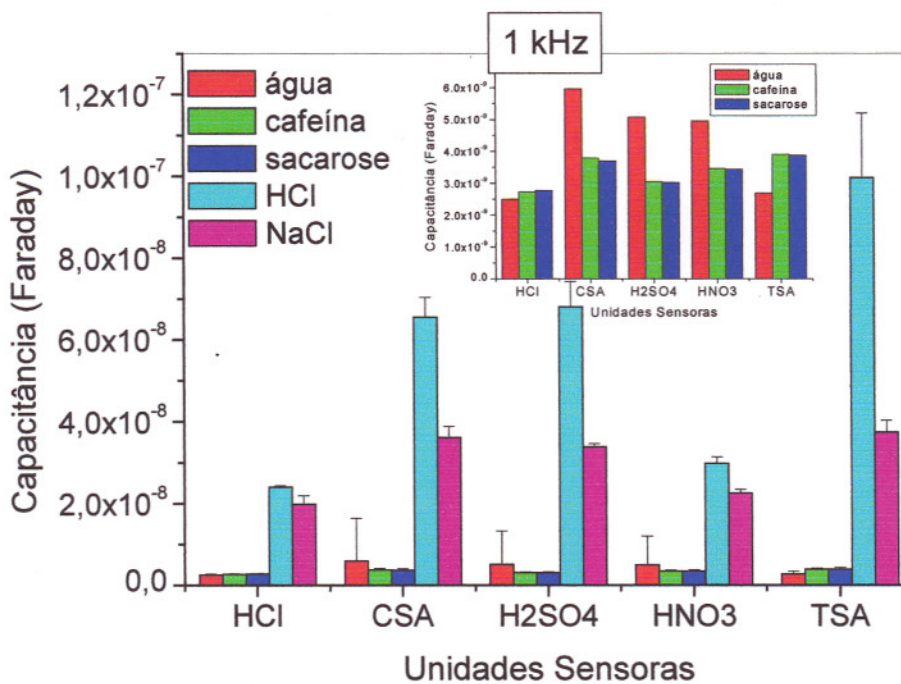
Após ter escolhido e caracterizado o conjunto de filmes para a composição das línguas eletrônicas e investigado a habilidade dos sensores quanto a sua estabilidade, reprodutibilidade e reversibilidade em resposta as medidas de capacitância elétrica, foram realizados ensaios a fim de verificar a capacidade da língua de detectar e discriminar substâncias de acordo com sabores básicos: NaCl–salgado; HCl-azedo, sacarose-doce e cafeína–amargo. Conforme descrito no item 3.2.4 os sistemas foram mantidos imersos no líquido analisado por 5 minutos antes da coleta dos dados e em seguida um conjunto de 20 medidas foi obtido para cada sabor e um valor médio foi então calculado.

De acordo com a figura 4.20, a qual demonstra a variação da capacitância elétrica de cada unidade sensora na presença de diferentes sabores em 100Hz e 1kHz, a língua eletrônica I (mesmas unidades sensoras do conjunto I) apresenta

respostas elétricas distintas para os quatro sabores analisados. Os resultados apresentados se referem a medidas realizadas em 5 dias diferentes e em ordens diferentes, para verificar a reprodutibilidade.



(a)



(b)

Figura 4.20: Valores de capacitância para diferentes microeletrodos contendo filmes de POEA/PSS com diferentes dopantes, medidos na presença de diferentes sabores, em: a) 100Hz e b) 1kHz.

Através dos resultados obtidos, pode-se observar que no geral as unidades sensoras investigadas apresentam boa reprodutibilidade e sensibilidade independentemente dos líquidos e frequências analisadas. No entanto, observa-se uma baixa sensibilidade para os sabores doce e amargo devido ao fato da sacarose e da cafeína não serem eletrólitos. Assim, uma maior quantidade de íons em solução devido a presença de eletrólitos em água, aumenta sua capacitância, uma vez que a capacitância é proporcional a quantidade de cargas para íons, como no caso de NaCl, HCl, ou dipolos [71]. Nossos resultados corroboram com os trabalhos de Taylor e MacDonald, cuja capacitância de filmes de PVC aumenta quando soluções de KCl mais concentradas são analisadas, sendo esse aumento de capacitância atribuído à difusão e concentração de íons dentro do filme.

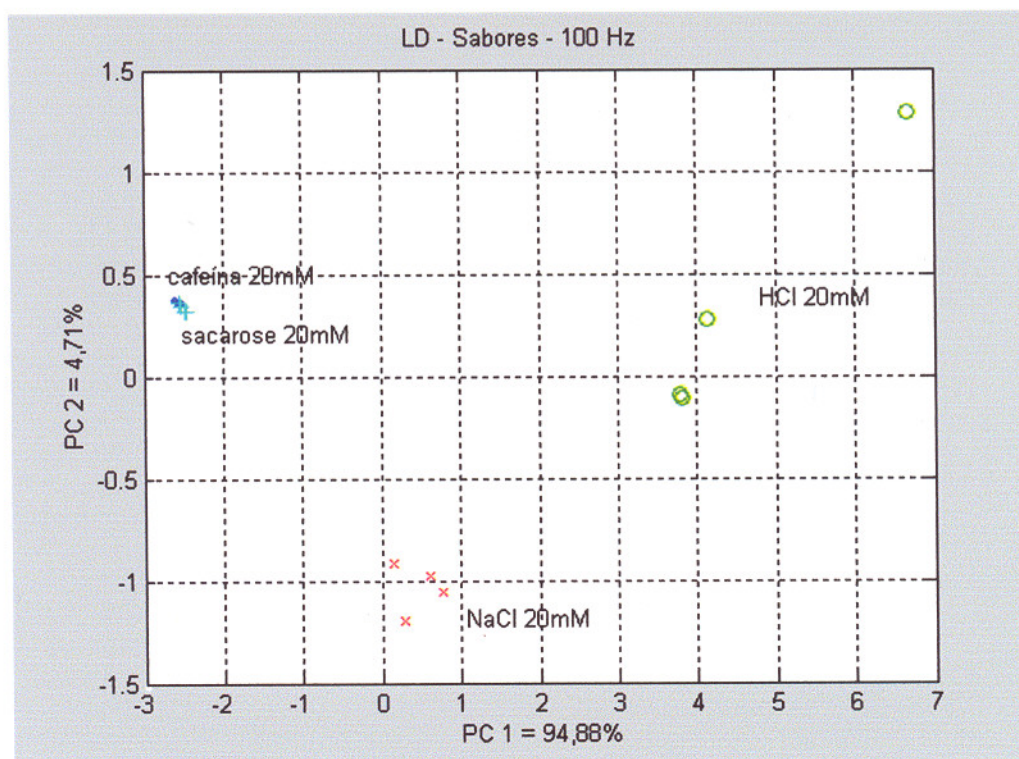
Pode-se também verificar, que a resposta de capacitância elétrica para frequências de 100 Hz e 1kHz são reprodutíveis, porém são diferentes para cada frequência analisada. Isto pode ser explicado com base no modelo proposto por Taylor e MacDonald [71] em que as contribuições da dupla camada elétrica do filme e da solução para a capacitância do sistema filme + microeletrodo dependem fortemente da frequência em que as medidas são realizadas. Dessa forma, a contribuição do filme polimérico para a capacitância total também depende da frequência utilizada.

Nesta parte do trabalho, pode-se verificar a reprodutibilidade das unidades sensoras independentemente da sequência de medidas utilizada durante os 5 dias, já que a ordem dos líquidos analisados foi diferente a cada dia de modo a evitar artefatos.

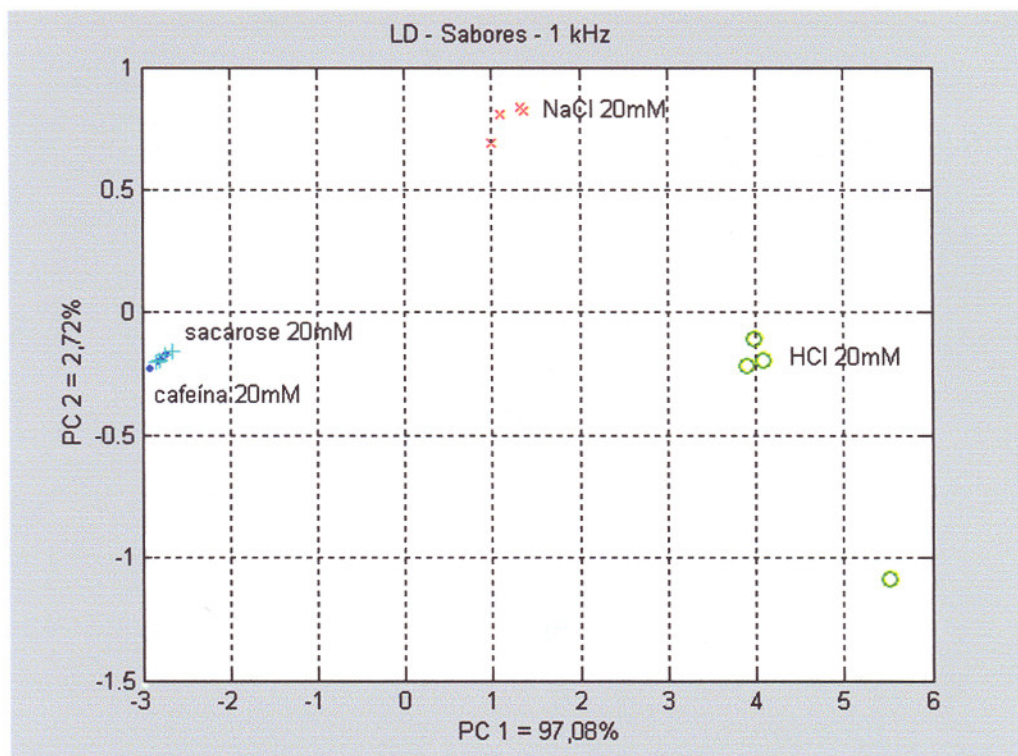
Uma investigação diferenciada dos resultados foi realizada através de respostas elétricas analisadas estatisticamente pelo método de análise de componentes principais (PCA), o que demonstra a capacidade das línguas eletrônicas, aqui desenvolvidas, em discriminar diferentes sabores. Para tanto, foi

utilizada a língua I, composta de filmes quimicamente diferentes e otimizados, a fim de se obter um maior poder de discriminação das substâncias a serem analisadas.

A figura 4.21 apresenta um diagrama de PCA obtido para diferentes sabores: doce, salgado, azedo e amargo.



(a)



(b)

Figura 4.21: PCA da língua eletrônica I para os sabores salgado, azedo, amargo e doce: a) 100Hz e b) 1kHz. Medidas repetidas em 5 dias e sequência de análise de paladares diferentes.

A primeira componente principal PC1 (eixo x) contém a maioria das informações importantes relacionadas a cada sabor e a segunda componente, PC2 (eixo y), contém a segunda maior quantidade de informações. Dessa forma, através dos gráficos de PCA apresentados pode-se observar uma melhor separação dos sabores salgado e azedo em diferentes regiões, devido a presença de íons em solução (NaCl e HCl) e uma aproximação dos sabores doce e amargo por não serem eletrólitos (sacarose e cafeína).

Conforme resultados aqui apresentados, a nossa língua apresenta-se sensível e com poder de discriminação de sabores, o que pode ser comprovado através dos gráficos de PCA e dos gráficos de barras do conjunto das unidades sensoriais, onde obtivemos um padrão de resposta elétrica diferenciada quando expostos aos sabores diferentes.

5- CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos nesta dissertação pode-se concluir que a técnica de automontagem pode ser adotada como um método para preparação de filmes nanoestruturados de poli (o-etoxianilina), POEA e POEA alternada com poli (estirenosulfonado de sódio), PSS usando soluções poliméricas com diferentes ácidos dopantes. O processo de automontagem permite o controle da quantidade de polímero depositado nos filmes fabricados de acordo com a espessura desejada, dependente do tipo de dopante empregado.

Para preparação das soluções de POEA dopada em diferentes ácidos dopantes, deve-se seguir uma ordem específica de mistura para a completa dopagem deste polímero. Assim, a dissolução da POEA-EB (desdopada) em DMAc e água ultra pura, respectivamente, com posterior adição do ácido dopante desejado para pH 3 (método 1), não ocasiona dopagem satisfatória da POEA. No entanto, para a dissolução da POEA-EB em DMAc/Água ultra pura, mas com a adição do ácido dopante posterior a dissolução da POEA –EB em DMAc e seguida da adição da água ultra pura para o mesmo pH 3 (método 2), obteve-se a dopagem satisfatória da solução polimérica para os diferentes ácidos dopantes, conforme visualizado em espectros de UV-Vis.. Desse modo, o comportamento observado no método 2 (DMAc/dopante/Água), é devido a solvatação do ácido dopante no

solvente orgânico, promovendo a solubilidade e a dopagem por protonação da POEA.

A análise de espectroscopia na região do UV Vis nos permite observar que os filmes de POEA e POEA/PSS dopados com diferentes dopantes depositados por automontagem apresentam crescimento linear de camadas independentemente do ácido utilizado. A adsorção das camadas de POEA é mediada por pelo menos dois tipos de interações: interações iônicas e interações de hidrogênio. Desse modo, após a deposição de uma camada do polycation POEA, o substrato torna-se positivamente carregado e a deposição de uma outra camada de POEA resulta na repulsão intramolecular dos grupos iônicos. Isso contribui para uma menor quantidade de material adsorvida em filmes contendo apenas POEA, onde a repulsão eletrostática impede a aproximação de mais cadeias poliméricas após a adsorção efetiva da primeira camada. No entanto, a deposição alternada de POEA (dopada) com o polieletrólito PSS, resulta numa maior quantidade de POEA adsorvida, o que nos leva a acreditar que a deposição de uma camada do polycation (POEA) promove a adsorção por atração eletrostática de uma camada do poliânion (PSS). Dessa forma, ocorre uma diminuição tanto da repulsão intra e intermolecular, favorecendo o empacotamento das cadeias poliméricas no substrato e a aproximação e adsorção de mais cadeias, resultando numa maior quantidade de material depositado.

Verificamos também, que a quantidade de POEA depositada depende do tipo de dopante empregado. No geral, a quantidade de POEA depositada aumenta com a massa molar do dopante, onde os contra-íons dos ácidos p-toluenosulfônico e o canforsulfônico são poucos solvatados em água, promovendo a formação de pares iônicos mais associados com as cadeias de POEA, o que diminui as repulsões eletrostáticas e favorece uma maior quantidade de polímero transferido ao filme.

A fim de obter filmes mais estáveis e resistentes a sucessivas lavagens da língua eletrônica, foram fabricados filmes poliméricos de POEA reticulados, os quais apresentam estabilidade após sucessivas lavagens dos substratos. No entanto, a estabilidade a sucessivas lavagens também ocorre para os filmes de POEA (desdopado) contendo diferentes números de camadas. Isso leva a acreditar, que embora as interações de adsorção envolvidas sejam relativamente fracas, as moléculas fazem parte de emaranhamentos, ou seja, interpenetração de macromoléculas, promovendo a formação de reticulações físicas entre elas. Em filmes de POEA alternados com reticulantes, pode levar uma maior aderência dos filmes.

As caracterizações realizadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), demonstraram as principais regiões características das bandas de absorção apresentadas no espectro de POEA e POEA/PSS dopada com diferentes ácidos dopantes, bem como a identificação dos grupos funcionais na formação de filmes com reticulações, a partir do glutaraldeído e PVA.

Os estudos por microscopia de força atômica demonstraram que a natureza dos dopantes influi na morfologia e na rugosidade do filme obtido por automontagem. Os filmes de POEA apresentam uma morfologia granular, típica das polianilinas e que possivelmente tem origem num processo de nucleação. Pode-se verificar que a morfologia dos filmes de POEA é modificada pelo tipo de dopante empregado, onde cada filme obtido possui uma morfologia com tamanhos e quantidades de grãos diferentes. Além disso, os filmes obtidos com dopantes de maior volume estérico apresentam rugosidades altas, devido a acomodação dos contra-íons nas redes das cadeias poliméricas e maior quantidade de material adsorvido.

A avaliação do desempenho das unidades sensoras compostas de filmes quimicamente diferentes entre si, apresenta-se satisfatório em relação aos ensaios

de estabilidade, reversibilidade e reprodutibilidade das medidas de capacitância elétrica. Dessa maneira a resposta de capacitância elétrica temporal dos filmes é bastante rápida e constante após a interação unidades sensoras com o sabor analisado. As unidades sensoras também se mostram reversíveis quando submetidas aos ensaios de ciclagem nas medidas efetuadas com 20 ciclos (sal/água).

A língua eletrônica baseada em filmes automontados de POEA/PSS dopados com diferentes ácidos dopantes mostrou-se capaz de discriminar líquidos de acordo com diferentes sabores (doce, salgado, amargo e azedo), independentemente das frequências utilizadas. O aumento na capacitância dos filmes quando estes são imersos em soluções de NaCl e HCl se deve principalmente ao aumento na quantidade de cargas, como dipolos, na estrutura do filme automontado. Estas conclusões parecem estar de acordo com resultados encontrados na literatura. Além disso, a estrutura do filme pode concentrar quantidades maiores desses analitos próximo do eletrodo, o que contribui ainda mais para o sinal medido.

Através dos gráficos de PCA apresentados pode-se dizer que a língua eletrônica desenvolvida neste trabalho mostra-se reprodutível, com uma melhor capacidade de discriminação dos sabores em uma frequência de 1kHz e uma maior sensibilidade das unidades sensoras com as substâncias analisadas em 100Hz.

Em resumo, este trabalho veio demonstrar que a técnica de automontagem pode ser empregada como um método rápido, simples e barato para a fabricação de filmes e POEA/PSS dopados com diferentes ácidos dopantes e que esses filmes apresentam potencial para aplicação em uma língua eletrônica, capaz de discriminar os diferentes sabores padrões.

6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados obtidos até o momento propomos para o próximo projeto dar continuidade aos estudos com o sistema de filmes de POEA/PSS dopados com diferentes dopantes, com propriedades e morfologia distintas, visando o desenvolvimento da língua eletrônica com alta capacidade de discriminação para análise de qualidade de bebidas. Propomos também, investigar de maneira sistemática a performance da língua eletrônica, através de estudos de reprodutibilidade e reversibilidade das medidas elétricas em outras frequências, de modo a observar a contribuição do filme polimérico na resposta de capacitância total. Com isso, realizaremos testes de durabilidade da língua eletrônica até sua exaustão, de forma a analisar a deterioração dos filmes que compõem suas unidades sensoras, bem como estudar novas arquiteturas para os filmes automontados, a fim de obter melhores respostas de capacitância elétrica.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CRESTANA, S.; CRUVINEL, P.E.; MASCARENHAS, S; BISCEGLI, C.I.; MARTINNETO, L.; COLNAGO, L.A, (ed). Instrumentação Agropecuária: contribuições no limiar do novo século. Brasília: EMBRAPA-SPI, p.91,1996.
- [2] RIUL, A; DOS SANTOS, D. S.; WOHNATH, K.; DI TOMMAZO, R.; CARVALHO, A.C.P.L.F.; FOMSECA, F.J.; OLIVEIRA JR.; O; TAYLOR, D. M.; MATTOSO, L.H.C. Artificial taste sensor: Efficient combination of sensors made from Langmuir – Blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex and self-assembled films of na azobenzene-containing polymer. Langmuir, v.18, p. 239-245, 2002
- [3] SOUZA, A.G., Preços Agrícolas, Maio/Junho, v.8, 2001
- [4] BEZERRA, J. R. M. V., Comportamento Reológico da Polpa de Manga. 2000. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas.
- [5] TOKO, K. A taste sensor, Measurement Science and Technology, v. 9, p.1919, 1998
- [6] DI NATALE, C., MACAGNANO A., DAVID, F., D'AMICO A., LEGIN A., VLASOV, Y., RUDNITSKAYA, A., SELENEV, B., Sensors and Actuators B, v.44, p.423, 1997
- [7] MACQUADE, D.T.; PULLEN, A.E.; SWAGER, T.M., Chem. Rev., v.100, p.2537-2574, 2000

- [8] MILLER, M.L, Electrical properties. In: The structure of polymers. Nova York: Reinhol Publishing Co., p.657-685, 1966
- [9] FALCONE, S. F., Considerações sobre o setor de polímeros orgânicos condutores de corrente elétrica. Química Fina, v.19, n 40, p.33-39, 1987
- [10] MACDIARMID, A.G, Synth. Met. v.125, p.11, 2002
- [11] MACDIARMID, A.G; EPSTEIN, A.J, Proceedings of the First Conference on Frontiers of Polymer Research, India: Jan, 1991.
- [12] NORDÉN B. and KRUTMEIJER E., *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers*, Kungl. Vetenskapsakademien (The Royal Swedish Academy of Sciences), p.1, 2000
- [13] MATTOSO, L. H. C ., Sintese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados. 1993. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos
- [14] MATTOSO, L. H. C; Química Nova, v.19, n. 4, p.388 – 399, 1996
- [15] STENGER-SMITH, J. D., Prog. Polym. Sci., v.23, p 57–79, 1998
- [16] CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R; PARK, Y.W.; HEEGER, J.A; SHIRAKAWA, H.; LOUIS; E.J., GRAU; S.C.; MACDIARMID, A.G.; Phys. Ver. Lett., v.39, p.1098-1101, 1977.
- [17] ROSE, R. M., SHEPPARD, L. A., WULFF, J. eletronic properties. In: Structure and properties of materials. Nova Iorque: John Wiley and Sons, Inc., 1966.
- [18] IKEHATA, S.; KAUFER, J.; WOERNER, T.; PRON, A; DRUY, M. A; SIVAK, A; HEEGER, A J.; MACDIARMID, A G., Phys. Ver. Lett., v 45, p.1123-1226, 1980

- [19] BREDAS, J. L.; STREET, G. B. , *Acc. Chem. Res.*, v. 18, p.309-315, 1985.
- [20] BLOOR, D., *CONDUCTING Polymers: Next Generation of Plastics?* Spectrum, v.188, p.8, 1984
- [21] MACDIARMID, A. G., *Synth. Met.* v.84, p.27, 1997
- [22] CHIANG, J. C. and MACDIARMID, A G, *Synth. Met.* v.13, p.193, 1986.
- [23] MACDIARMID, A G, CHIANG, J. C., RICHTER, A. F. and EPSTEIN, A., *J. Synth. Met.* v.18, p.285 1987
- [24] HUANG, W.S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A.G. *Polyaniline*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 01, n. 82, p.2385-2400, 1986
- [25] MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J., *Synth. Met.*; v. 65, p.103-116, 1994
- [26] MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J., *Synth. Met.*; v. 69, 85-92, 1995
- [27] YUE, J.; EPSTEIN, A.J., *J. Am. Chem. Soc.*, v.112, p.2800,1990
- [28] OKABAYASHI, K.; GOTO, F.; ABE, K.;YOSHIDA, T., *Synth. Met.*, v.18, p.365, 1987
- [29] GENIES, E. M.; LAPKOWSKI, M.; SANTIER, C.; VIEIL, E.; *Synth. Met.*, v.18, p.631, 1987
- [30] WATANABE, A; MORI, K.; IWASAKI, Y.; NAKAMURA, Y.; NIIZUMA, S., *Macromolecules*, v.20, p.1793, 1987
- [31] MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; *The polyanilines potential technology basead on new chemistry and new properties In Proceedings of the European Physical Society Industrial Workshop Science and Application of Conducting Polymers Lofthus; Salaneck, W.R.; Clark, D. T., Eds.; IOP Publishing : Norway, 1990.*

- [32] MACDIARMID, A.G; YANG, L. S.; HUANG, W. S.; HUMPHREV, B. D., *Synth. Met.*, v.18, p.393 1987.
- [33] MACDIARMID, A.G; *Materials at PENN* , v.3, 1992
- [34] ROTH, S.; GRAUPNER, W.; *Synth. Met.* v. 55-57, p.3623-3631,1993
- [35] PARKER, I. D.; *J. Applied Physics*, v.75, p.1656-1666, 1994
- [36] ZOOPI, R.A; DEPAOLI, M.A; *Química Nova*, v.16, p.560-569, 1993
- [37] DHAWAN, S. K.; TRIVEDI, D. C.; *Synth. Met.*; v.60, p.67-71, 1993
- [38] PATERNO, L.G.; MATTOSO, L.H.C.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, p.1309-1316, 2002
- [39] RUBNER, M. F., SKOTHEIM, T. A. Controlled molecular assemblies of electrically conductive polymers, in: BRÉDAS, J. L., SILBEY, R. (Ed.). *Conjugated Polymers: the novel science and technology of highly conducting and non-linear optically active materials*. Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Academic Publishers, p. 363–403, 1991.
- [40] DHANABALAN, A., MATTOSO, L. H. C., OLIVEIRA, Jr., O. N. ; *Current Trends in Polymer Science*, v. 5, p.19–39, 2000.
- [41] BYKOV, V. A.; *Biosensors and Bioelectronics*, v. 11, p. 923–932, 1996
- [42] DECHER, G.; *Science*, v. 277, p. 1232 –1237, 1997
- [43] PATERNO, L. G., MATTOSO, L. H. C.; *Química nova*, v. 24, n. 2, p. 228 – 235, 2001.
- [44] MATTOSO, L. H. C.; MANOHAR, S.K.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A J.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, v.33, p. 1227-1234, 1995

- [45] DECHER, G.; HONG, J. D. Building of ultrathin multilayer films by self-assembly process: II. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* m v.95, n11, p.1430-1434, 1991
- [46] STOCKTON, W.B. and RUBNER, M.F., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 328, 257, 1994.
- [47] LEGIN, A; RUDNITSKAYA, A; VLASOV, Y; DINATALE, C; MAZZONE, E; D'AMICO, A; *Electroanalysis*, v.11, N10, p.814 ,1999
- [48] HOA, D.T; SURESH KUMAR, T.N.; PUNEKAR, N.S.; SRINIVASA, R.S.; LAL, R.; CONTRACTOR, A.Q.; *Anal. Chem.* v. 64, 2645, 1992
- [49] BARKER, P.S.; MONKMAN, A. P.; PETTY, A.C.; PRIDE, R.; *Synthetic Metals*, v.85, 1365, 1997
- [50] DE SOUZA, J.E.G.; NETO, B. B.; DOS SANTOS, F.L.; DE MELO, C. P.; SANTOS, M. S.; LUDERMIR, T.B., *Synthetic Metals*, v.102, 1296, 1999
- [51] VAN DER LEUR, R.H.M.; VAN DER WAAL, *Synthetic Metals*, v.102, 1330, 1999
- [52] KEMP, N.T.; FLAGANAN, G.U.; KAISER, A.B.; TRODAHL, H.J.; CHAPMAN, B.; PARTRIDGE, A.C.; BUCKLEY, R.G., *Synthetic Metals*, v.101, p.434, 1999
- [53] MUSIO, F.; FERRARA, M.C., *Sensors and Actuators B*, v. 41, p.97, 1997
- [54] ENDRES, H. E.; DROST, S.; *Sensors and Acturatos B*, v.4,p.95, 1991
- [55] HOFMANN, T.; SCHRÖDRE, K.; ZACHEJA, J.; BINDER, J; *Sensors and Actuators B*, v.37, p.37, 1996
- [56] JANATA, J. *Principles of chemical sensors*. Primeira Edição Nova Iorque: Plenum Press, p 317, 1989

- [57] HARSANYI, G. Polymer films in sensor applications, Primeira Edição Pensilvânia: Technomic Publishing Co., p.435, 1995,
- [58] RICCO, A. J.; CROOKS, R. M.; JANATA, J. Chemical sensors: a perspective of the present and future. *The Electrochemical Society Interface*, v.7, n.4, p.18-24, 1998
- [59] GUISEPPI-ELIE, A; WALLACE, G. G.; MATSUE, T. Chemical and biological sensors basead on electrically conducting polymers. In: SKOTHEM, T. A et al. *Handbook of Conducting Polymers*, Segunda Edição Nova Iorque: Marcel Dekker, cap.34, p.963-991, 1998
- [60] HAYASHI K.; YAMANAKA M.; TOKO K.; YAMAFUJI K. *Sensors and Actuators B*, v.2, p.205-213, 1990
- [61] TOKO, K., *Biosensors and Bioelectronics*, v.13, p.701, 1998
- [62] TOKO, K; AKIYAMA, H; CHISAKI, K; EZAKI, S; IYOTA, T; YAMAFUJI, K, *Sensors and Materials*, v.9, p.321, 1997
- [63] A. LEGIN, A. RUDNITSKAYA, Y. VLASOV, C. DI NATALE, E. MAZZONE, A. D'AMICO, *Electroanalysis*, v.11, p.10-11, 814, 1999.
- [64] C. DI NATALE, R. PAOLESSE, A. MACAGNANO, A. MANTINI, A. D'AMICO, A. LEGIN, L. LVOVA, A. RUDNITSKAYA, Y. VLASOV, *Sensors and Actuators B*, v.64, p.15, 2000.
- [65] A. LEGIN, A. RUDNITSKAYA, Y. VLASOV, C. DI NATALE, E. MAZZONE, A. D'AMICO, *Sensors and Actuators B*, v. 65, p.232, 2000
- [66] WINQUIST F.; WIDE P.; LUNDSTROM I. *Anal Chim. Acta* , v.357,p 21-31, 1997

- [67] BORATO, C. E. Estudo de filmes poliméricos ultrafinos de polianilinas para aplicação em sensores. 2002. Dissertação (Mestrado na Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [68] CONSOLIN FILHO, N. Desenvolvimento de novos materiais para detecção de pesticidas. 2003. Tese (Doutorado na Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [69] FIRMINO, A. Desenvolvimento de materiais para aplicação em sensores gustativos de cafés. 2002. Dissertação (Mestrado na Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [70] TAYLOR, D.M., MACDONALD, A.G., J. Phys. D: Appl. Phys., v.20, p.1277, 1987.
- [71] KERN, W. Purifying Si and SiO₂ surfaces with hydrogen peroxide. Semicond. Int., p.94-99; 1984
- [72] BINNING, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C; Phys. Ver. Lett, v.56, p.930, 1986
- [73] Paterno, L.G.; Mattoso. L.H.C. Polymer v.42, p.5239, 2001.
- [74] BLAAKMEER, J.; BOHMER, M.R.; STUART, M. A.C.; FLEER, G.J. Adsorption of weak polyelectrolytes on highly charged surfaces. Poly(acrylic acids) on polystyrene latex with strong cationic groups. Macromolecules, v.23, p.2301-2309, 1990
- [75] MATTOSO, L.H.C.; PATERNO, L.G.; CAMPANA FILHO, S. P.; OLIVEIRA JÚNIOR, N. Kinetics of adsorption of self-assembled films from doped poly(o-ethoxyaniline). Synth. Met., v.84, p.123-124, 1997
- [76] RIUL JR. A.; GALLARDO SOTTO, A. M.; MELLO, S.V; BONE, A.; TAYLOR, D. M.; MATTOSO, L.H.C; Synthetic Metals, v.132, p.109-116, 2003
- [77] REGHU, M.; CAO, Y.; MOSES, D.; HEEGER, A. J.; Synth. Met, v.55-57, p.5020-5025, 1993

- [78] NEOH, K.J.; KANG, E. T.; TAN, K.L.; Polymer, v.35, p.2899-2901, 1994
- [79] XIE, L.; BUCKLEY, L.J.; JOSEFOWICZ, J.Y.; J. Mater. Sci., v.29, p.4200-4204, 1994
- [80] ANGELOPOULOS, M.; PATEL, N.; SARAF, R; Synth. Met. v.55-57, p.1552 -1557, 1993
- [81] SAKURADA, I. Polyvinil Alcohol Fibers, Marcel Dekker, New York, p.137, 1985
- [82] WALT, D. R., AGAYN, V.I., Trends in Analytical Chemistry, v.13, p.425, 1994
- [83] WESSLING, B. Dispersion as the key to processing conductive polymers. In. SKOTHEIM, T. A . et al. Handbook of Conducting Polymers. Segunda Edição Nova Iorque: Marcel Dekker, 1998, cap.19
- [84] AVLYANOV, J. K.; JOSEFOWICK, J.Y.; MACDIARMID, A G.; Synth. Met.; v.73, p.205-208, 1995
- [85] PORTER, T. L.; Surface Science, v.293, p. 81-85,1993

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)