



Universidade de Aveiro Departamento de Química

2019

Sónia Sofia

Leça Gonçalves

**Desenvolvimento de nano compósitos condutores
com base em compostos polifenólicos
provenientes da indústria da pasta celulósica**



Universidade de Aveiro Departamento de Química

2019

Sónia Sofia

Leça Gonçalves

**Desenvolvimento de nano compósitos condutores
com base em compostos polifenólicos provenientes
da indústria da pasta celulósica**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Dmitry Evtyugin, Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Alisa Rudnitskaya, Investigadora do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Alisa Rudnitskaya
Investigadora do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Professor Doutor Dmitry pela transmissão de conhecimento científico, pelo apoio, disponibilidade e incentivo dado ao longo da realização deste trabalho.

À minha co-orientadora, Doutora Alisa Rudnitskaya, o meu agradecimento pela sua disponibilidade, acompanhamento, pela orientação e conhecimentos transmitidos ao longo deste trabalho.

Ao Professor Doutor Luis Cadillon Costa e ao Doutor Jefferson Sales por todo o apoio prestado e pela ajuda na realização de todos os testes de condutividade e espectroscopia de impedância que foram necessários

À Fernanda Vieira pela disponibilidade e pelo fornecimento da lenhina sempre que necessitei.

À Mariana, à Thalita, à Sílvia e à Marta por todo apoio prestado e disponibilidade em tirar todas as minhas dúvidas relacionadas com os sensores e equipamentos do laboratório.

À Engenheira Ana Caço por toda a paciência, apoio e disponibilidade no laboratório e por ouvir todos os meus dramas ao longo destes meses. Muito obrigada “boss”.

Quero agradecer aos meus amigos e colegas por toda a amizade e apoio ao longo do meu percurso académico, pelos grandes jantares, festas e noites de café. Em especial, à Jéssica, ao Marco, à Margarida, à Milene, ao Pedro, ao São, ao Sebastião, à Sofia e ao Tomás, por me acompanharem durante estes seis anos.

Aos meus pais, Fátima e José, ao meu irmão Pedro e restante família, um especial obrigado por tudo o amor, carinho, ajuda e motivação dada ao longo de todo este tempo longe de casa.

palavras-chave

Lenhina LignoBoost®, ácido elágico, nanotubos de carbono, poliuretano, sensor potenciométrico.

resumo

O licor de cozimento é um dos principais subprodutos da indústria papelreira e a maior fonte natural de compostos aromáticos. Atualmente, é utilizado quase na sua totalidade para queima e reaproveitamento de energia; no entanto, existe cada vez mais a necessidade de reaproveitar os seus constituintes e transformá-los em produtos de maior valor acrescentado. Na sua composição encontra-se a lenhina e os compostos polifenólicos, que possuem grupos hidroxilo, carboxilo e carbonilo. A presença destes grupos torna-os capazes de complexar metais de transição e pesticidas, propriedades valiosas para o desenvolvimento de sensores químicos.

Este trabalho teve como objetivo a incorporação de lenhina LignoBoost® e ácido elágico numa matriz polimérica de poli(propileno glicol) para aplicação como camada sensível em sensores potenciométricos. Para tal, procedeu-se à síntese de polímeros que, posteriormente, foram caracterizados em relação a sua estrutura e propriedades elétricas. Para este fim, recorreu-se às técnicas de espectroscopia de infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), termogravimetria (TGA), microscopia eletrónica de varrimento (SEM), medições de condutividade em corrente contínua e espectroscopia de impedância.

Após a análise da condutividade dos polímeros verificou-se que estes possuíam o comportamento típico de um material isolante, impossibilitando a sua utilização como membranas sensoriais. Por esta razão foram dopados com nanotubos de carbono de forma a aumentar a sua condutividade elétrica. Verificou-se que a adição de 1,4 % (w/w) leva a um aumento de condutividade até 10^7 vezes superior para os polímeros baseados em lenhina, não afetando as restantes propriedades do polímero.

Seguidamente, procedeu-se às medições potenciométricas dos sensores revestidos com poliuretano com base em lenhina LignoBoost® dopado com 1,4 % (w/w) de NTCs. O estudo da sensibilidade dos sensores foi feito em soluções de vários catiões: sódio, cálcio, cádmio, chumbo, cobre (II), crómio (VI) e mercúrio (II) numa gama de concentração de 1×10^{-6} a 1×10^{-3} mol L⁻¹. Foi também analisado a resposta *redox* do sensor ao par *redox* Fe(CN)₆^{3-/4-}. Constatou-se que os sensores apenas apresentam uma resposta nernstiana de 29,4 mV/pM ao catião cobre (II), com um limite de deteção de 1×10^{-5} M e uma gama de linearidade de 1×10^{-5} M a 1×10^{-3} M. Por fim, foi ainda analisado o tempo de vida do sensor, atendendo ao valor da sua resposta ao longo de um mês, verificando-se que ao fim de três semanas a sua resposta tende a diminuir.

Através dos resultados obtidos conclui-se que poliuretanos à base de lenhina LignoBoost® dopados com nanotubos de carbono revelam-se materiais promissores para a aplicação em sensores potenciométricos seletivos ao ião cobre (II).

keywords LignoBoost® lignin, ellagic acid, carbon nanotubes, polyurethane, potentiometric sensor.

abstract Black liquor is the biggest natural source of aromatic compounds and it is also the main sub product of the paper industry. Black liquor is mainly used to recover energy by burning it. However, the need to recover its constituents and turn them into valuable products is an increasing challenge. These include lignin and polyphenolic compounds that possess hydroxyl, carboxyl and carbonyl groups. These groups have the ability to complex transition metals and pesticides, which constitutes an important property in the development of chemical sensors.

The objective of this work was application of the LignoBoost® lignin and ellagic acid in sensitive materials for potentiometric chemical sensors. Thus, lignin and ellagic acid were co-polymerized with tolylene 2,4-diisocyanate terminated poly(propylene oxide). The structure and morphology of the resulting polyurethanes were studied by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), Direct Current (DC) Conductivity measurements and Electrical Impedance Spectroscopy (EIS).

As the synthesized polyurethane were found to be dielectrics with conductivity in the range of 10^{-10} S m^{-1} , they were doped with multiwalled carbon nanotubes (CNTs) to enhance their electrical conductivity. The largest effect was observed for lignin-based polyurethane, in which doping with 1.4 % (w/w) of CNTs increased conductivity by the seven orders of magnitude without affecting other properties of the material.

Potentiometric measurements with the sensors covered by the polyurethane based on LignoBoost® lignin and 1.4 % (w/w) of NTCs were performed. Sensor response was studied in the solutions of sodium, calcium, cadmium, lead, copper (II), chromium (VI) and mercury (II) in the concentration range from 1×10^{-6} to 1×10^{-3} mol L^{-1} . Redox response was studied in the solutions of the redox pair $Fe(CN)_6^{3-/4-}$. Sensor displayed Nernstian response of 29.4 mV/pM only to copper (II) ions, with a detection limit of 1×10^{-5} M and a working range of 1×10^{-5} M to 1×10^{-3} M. It was observed that sensor response was stable during three weeks, after which it started to decrease.

Polyurethanes based on LignoBoost® lignin doped with CNTs are promising materials for copper (II) selective potentiometric sensors.

Índice

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas.....	vii
Nomenclatura	ix
1. Introdução	1
2. Madeira - Composição e Processamento	3
2.1 Composição Química da Madeira	3
2.1.1 Celulose.....	3
2.1.2 Hemicelulose	4
2.1.3 Lenhina.....	5
2.1.4 Compostos Extratáveis	6
2.2 Processos de Cozimento.....	8
2.2.1 Processo <i>kraft</i>	9
2.2.2 Processo ao Sulfito	12
2.3 Extração de Compostos Fenólicos	13
3. Sensores.....	15
3.1 Sensores Químicos	15
3.2 Sensores Eletroquímicos	16
3.3 Nanotubos de Carbono	20
3.4 Polímeros Condutores	21
3.5 Aplicação de Lenhina em Matrizes Poliméricas e em Sensores Químicos.....	24
4. Materiais e Métodos.....	27
4.1 Síntese de Poliuretano	27
4.2 Caracterização Estrutural dos Poliuretanos	29
4.2.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	29
4.2.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	30
4.2.3 Termogravimetria (TGA).....	30
4.2.4 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM).....	30
4.3 Caracterização Elétrica dos Poliuretanos	31
4.3.1 Condutividade em Corrente Contínua	31

4.3.2	Espectroscopia de Impedâncias	32
4.4	Medições Potenciométricas	32
5.	Análise e Discussão de Resultados	35
5.1	Caracterização Estrutural dos Poliuretanos com base em Lenhina LignoBoost® e Ácido Elágico35	
5.1.1	Análise de FTIR	35
5.1.2	Análise de DSC	37
5.1.3	Análise de TGA.....	38
5.1.4	Análise de SEM.....	39
5.2	Caracterização Elétrica dos Poliuretanos com base em Lenhina LignoBoost® e Ácido Elágico41	
5.2.1	Análise de Condutividade DC.....	41
5.2.2	Análise de Espectroscopia de Impedâncias	44
5.3	Caracterização do Sensor Potenciométrico com base em Lenhina LignoBoost®.....	47
5.3.1	Sensibilidade do sensor	47
5.3.2	Seletividade do sensor	49
5.3.3	Tempo de vida do sensor	50
6.	Considerações Finais.....	53
6.1	Conclusões	53
6.2	Trabalho Futuro.....	54
	Referências Bibliográficas	55
	Anexo A – Exemplos de Cálculo	59
	Anexo B – Informação Complementar à Caracterização Elétrica dos Poliuretanos	61
	Anexo C – Retas de Calibração dos Sensores	63
C.1	– Testes de Sensibilidade	63
C.2	– Testes de Seletividade	66
C.3	– Tempo de Vida.....	68

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Fórmula de estrutura de uma cadeia de celulose [2].....	4
Figura 2.2 – Precursores da lenhina: (a) álcool p-hidroxicinâmico, (b) álcool coniferílico.e (c) álcool sinapílico [6].....	5
Figura 2.3 – Fórmulas de estrutura de alguns compostos extratáveis: (a) Ácido Oleico – Composto alifático; (b) Sitosterol – Composto terpénico; (c) Ácido Elágico – Composto fenólico. Adaptado [7].	6
Figura 2.4 – Processo LignoBoost®. Adaptado de [13].....	11
Figura 2.5 – Remoção dos compostos polifenólicos no processo de produção de pasta de papel. Adaptado de [1].....	14
Figura 3.1 – Representação de um sensor químico. Adaptado de [19].	15
Figura 3.2 – Diagrama de uma célula eletroquímica utilizada em medições potenciométricas. Adaptado de [24].	17
Figura 3.3 – Representação esquemática da estrutura dos nanotubos de carbono: (a) nanotubos de parede simples (SWCNT); (b) nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT); [33].....	21
Figura 3.4 – Formação de um poliuretano de cadeia linear [39].....	23
Figura 3.5 – Representação esquemática da reação entre a lenhina e o PPG terminado com 2,4-TDI na presença de catalisador (dilaurato de dibutilestanho). Adaptado de [49].	25
Figura 4.1 – Poliuretano com base em lenhina LignoBoost® e poliuretano dopado com 1,4 % (w/w) de NTCs.	29
Figura 4.2 – Montagem experimental utilizada na síntese de polímeros.	29
Figura 4.3 – Sensor utilizado nas medições potenciométricas.	33
Figura 5.1 – Espectro IV do ácido elágico e do poliuretano com ácido elágico (ÁcidoElágicoPU).36	
Figura 5.2 – Espectro IV da lenhina LignoBoost® e do poliuretano com lenhina LignoBoost® (LignoBoost®PU).	36
Figura 5.3 – Comparação entre os espectros de FTIR entre os polímeros dopados com 0,8% de NTCs e não dopados: (a) Polímeros com base em lenhina LignoBoost®; (b) Polímeros com base em ácido elágico.	37
Figura 5.4 – Termograma DSC dos poliuretanos em estudo: (a) com base em ácido elágico e (b) com base em lenhina LignoBoost®.	37
Figura 5.5 – Curvas de TGA de (a) lenhina LignoBoost® e (b) poliuretanos baseados em lenhina LignoBoost® sem e com 0,8 % de NTC.....	38
Figura 5.6 – Imagens SEM da mistura lenhina LignoBoost® com nanotubos de carbono 1,4 % (w/w).	40
Figura 5.7 – Imagens de SEM da secção de corte dos poliuretanos formados: (a) poliuretano não dopado; (b) poliuretano dopado com 1,4 % (w/w) de NTC.....	40

Figura 5.8 – Evolução da condutividade DC em função da concentração de NTC nos poliuretanos a base de lenhina LignoBoost®	42
Figura 5.9 – Variação do $\ln(\sigma_{DC})$ com o inverso da temperatura para PUs dopados com 1,4% NTC e não dopados.....	43
Figura 5.10 – Condutividade AC em função da frequência para o poliuretano à base de lenhina LignoBoost® e para os poliuretanos dopados com várias concentrações de NTC para uma temperatura de 77 °C.	44
Figura 5.11 – Condutividade AC em função da frequência para o poliuretano dopado com 1,4 % (w/w) de NTCs para vários valores de temperatura.....	45
Figura 5.12 – Parte real e imaginária da permitividade complexa e condutividade elétrica, σ_{ac} , em função da frequência a uma temperatura de 77 °C para poliuretano de lenhina LignoBoost®: (a) não dopado; e (b) dopado com 1,4% (w/w) de NTC.	45
Figura 5.13 – Parte real da permitividade complexa em função da frequência para os polímeros em estudo.	47
Figura 5.14 – Sensibilidade do sensor aos iões estudados e ao par <i>redox</i> $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ (* - feito a pH 2).	48
Figura 5.15 – Estudo da sensibilidade dos sensores com e sem contacto sólido ao ião de cobre (II) ao longo do tempo.....	51
Figura B.1 – Variação da condutividade DC em função da voltagem aplicada para os vários poliuretanos sintetizados à base de lenhina LignoBoost®.	61
Figura B.2 – Representação gráfica do logaritmo da condutividade em função do logaritmo de (x-x _c).	62
Figura C.1 – Retas de calibração do nitrato de cádmio.	63
Figura C.2 – Retas de calibração do nitrato de chumbo.....	63
Figura C.3 – Retas de calibração do cloreto de cobre.	64
Figura C.4 – Retas de calibração do dicromato de potássio a pH 2.	64
Figura C.5 – Retas de calibração do dicromato de potássio a pH 7.	65
Figura C.6 – Retas de calibração do nitrato de mercúrio II.....	65
Figura C.7 – Retas de calibração do par <i>redox</i> $Fe(CN)_6^{3-/4-}$	66
Figura C.8 – Retas de calibração para determinação do coeficiente de seletividade utilizado o ião cádmio como ião de interferência.	66
Figura C.9 – Retas de calibração para determinação do coeficiente de seletividade utilizado o ião chumbo como ião de interferência.	67
Figura C.10 – Retas de calibração para determinação do coeficiente de seletividade utilizado o ião crómio como ião de interferência.	67

Figura C.11 – Retas de calibração para determinação do coeficiente de seletividade utilizado o íon mercúrio (II) como íon de interferência.	68
Figura C.12 – Retas de calibração para determinar a resposta ao longo tempo de um sensor com contacto sólido.	68
Figura C.13 – Retas de calibração para determinar a resposta ao longo tempo de um sensor sem contacto sólido.	69

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Composição química da madeira. Adaptado de [3].	3
Tabela 2.2 – Valores de rendimento das diversas pastas comerciais. Adaptado de [3].	9
Tabela 2.3 – Parâmetros de caracterização química do licor branco. Adaptado de [3].	10
Tabela 2.4 – Classificação das variantes do processo de cozimento ao sulfito. Adaptado de [3], [14].	12
Tabela 5.1 – Características de estabilidade térmica das matrizes poliméricas em estudo.	38
Tabela 5.2 – Condutividade DC das matrizes poliméricas em estudo.	41
Tabela 5.3 – Parâmetros de resposta obtidos para o ião de cobre (II).	48
Tabela 5.4 – Parâmetros de resposta obtidos no estudo da utilização ou não de contacto sólido.	49
Tabela 5.5 – Coeficiente de seletividade potenciométricos.	50
Tabela C.1 – Valores da resposta do sensor ao ião cádmio.	63
Tabela C.2 – Valores da resposta do sensor ao ião chumbo.	64
Tabela C.3 – Valores da resposta do sensor ao ião cobre.	64
Tabela C.4 – Valores da resposta do sensor ao ião crómio a pH 2.	64
Tabela C.5 –Valores da resposta do sensor ao ião crómio a pH 7.	65
Tabela C.6 –Valores da resposta do sensor ao ião mercúrio II.	65
Tabela C.7 –Valores da resposta do sensor ao par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$.	66
Tabela C.8 –Valores da concentração de cobre (II) quando o ião de interferência é o cádmio.	67
Tabela C.9 –Valores da concentração de cobre (II) quando o ião de interferência é o chumbo.	67
Tabela C.10 –Valores da concentração de cobre (II) quando o ião de interferência é o crómio.	68
Tabela C.11 –Valores da concentração de mercúrio (II) quando o ião de interferência é o crómio.	68

Nomenclatura

Símbolos

A	Área da amostra	(m ²)
AA	Alcalinidade Ativa	(kg·m ⁻³)
AE	Alcalinidade Efetiva	(kg·m ⁻³)
AT	Alcalinidade Total	(kg·m ⁻³)
C	Concentração molar	(mol·dm ⁻³)
Ch	Vetor quirral	(m)
$T_{vmáx}$	Temperatura da velocidade máxima de perda de massa	(K)
d	Espessura da amostra	(m)
E	Potencial elétrico	(V)
E_a	Energia de ativação	(eV)
E_0	Potencial padrão	(V)
F	Constante de Faraday	(C·mol ⁻¹)
f	Frequência	(Hz)
Hm	Hidromódulo	(dm ³ ·kg ⁻¹)
I	Corrente elétrica	(A)
IS	Índice de sulfureto	(%)
K	Constante de equilíbrio	-
K_{IJ}^{Pot}	Coefficiente de seletividade potenciométrica	-
k_b	Constante de Boltzmann	(J·K ⁻¹)
Mn	Massa molecular	(kg·mol ⁻¹)
m	Massa de madeira seca	(kg)
R	Constante dos gases perfeitos	(J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
R_e	Resistência	(Ω)
T	Temperatura absoluta	(K)
T_g	Temperatura de transição vítrea	(K)
t	Expoente crítico	-
V	Diferença de potencial	(V)
V_{total}	Volume total	(dm ³)
wt	Percentagem mássica	(%)
x	Concentração da fase condutora	(%)
x_c	Concentração crítica da fase condutora	(%)
z	Carga do ião	-

Letras Gregas

$\alpha_{i,s}$	Atividade do ião i na solução	-
$\alpha_{i,m}$	Atividade do ião na membrana	-
ϵ_0	Permitividade do vácuo	(F·m ⁻¹)
ϵ'	Parte Real da Permitividade	(F·m ⁻¹)
ϵ''	Parte Imaginária da Permitividade	(F·m ⁻¹)
ρ	Resistividade	(Ω m)
σ	Condutividade elétrica	(S·m ⁻¹)

Índices

ac	Corrente alternada
c	Concentração crítica
dc	Corrente contínua
i	Ião
I	Ião primário
J	Ião interferência
Pot	Potenciométrica
total	Licor adicionado+Água adicionada+Água na madeira

Abreviaturas

DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
DTGA	Primeira Derivada da Termogravimetria
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier
ISE	Elétrodo Seletivo a Iões
IV	Infravermelho
MWCNTs	Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla
NTCs	Nanotubos de Carbono
PPGDI-TDI	Poli(propileno glicol) 2,4-diisocianato de tolueno terminado
PU	Poliuretano
PVD	Deposição Física de Vapor
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento
SPE	<i>Screen Printed Electrodes</i>
SWCNTs	Nanotubos de Carbono de Parede Simples
TGA	Termogravimetria
TRIS	2-amino-2-hidroximetil-propano-1,3-diol

1. Introdução

Atualmente, devido à forte competição industrial e à tentativa de obter um processo mais sustentável, tanto a nível económico como ambiental, existe cada vez mais a necessidade de valorizar todos os recursos existentes nos processos industriais. Assim, a indústria papelreira tenta reaproveitar os seus resíduos, de modo a tornar os seus processos mais sustentáveis, tanto através da produção de biocombustíveis e energia elétrica, como por obtenção de novos produtos químicos de valor acrescentado.

Uma das etapas fundamentais do processo de produção de pasta de papel é o cozimento da madeira. No entanto, com este vem a produção de muitos resíduos, como é o caso do licor de cozimento. Uma das formas mais comuns de reutilização deste resíduo é a sua queima para produção de energia. Todavia, o licor de cozimento é uma das maiores fontes naturais de compostos aromáticos, tornando-se assim alvo de grande interesse na área da investigação, de modo tentar-se reaproveitar todos os seus constituintes na produção de novos produtos químicos e materiais com valor acrescentado.

Na composição do licor de cozimento encontram-se a lenhina e os compostos polifenólicos, que ostentam na sua constituição uma grande variedade de grupos funcionais, como, grupos hidroxilo, carboxilo e carbonilo. A existência destes grupos na sua composição permite que estes compostos possam ser utilizados numa ampla gama de aplicações, como é o caso de enchimentos, componentes em matrizes poliméricas, termoplásticos, polímeros condutores entre outras inúmeras aplicações [1].

A utilização de polímeros condutores tem sido muito estudada ao longo dos últimos anos devido à sua capacidade de combinar num único material as propriedades mecânicas de um polímero, como a resistência mecânica, com as características de materiais condutores inorgânicos, isto é, possuírem a capacidade de condução de corrente elétrica após serem parcialmente oxidados ou reduzidos. Estas características tornam estes materiais bastante propícios para serem utilizados numa gama abrangente de aplicações, nomeadamente na eletrónica e biotecnologia. Atualmente, uma das áreas na qual este tipo de polímeros tem despertado grande interesse é a área dos sensores químicos, nomeadamente nos sensores potenciométricos.

Na atualidade, existe cada vez mais a necessidade, por parte da sociedade, de monitorizar parâmetros do quotidiano de forma exata e em tempo real. Esta preocupação

está diretamente associada com a consciencialização da população em relação a problemas como a poluição, a saúde e a segurança. Deste modo, existe um grande investimento no desenvolvimento de sensores químicos para as mais variadas aplicações, nomeadamente para a determinação da presença de metais pesados poluentes ou bactérias na água.

Torna-se assim benéfico a utilização de lenhina e de compostos polifenólicos provenientes do licor de cozimento na síntese de membranas poliméricas condutoras capazes de serem utilizadas neste tipo de dispositivos.

Nessa perspetiva, esta dissertação tem como objetivo a síntese e caracterização de nano compósitos poliméricos condutores com base em compostos polifenólicos, como a lenhina e ácido elágico provenientes da indústria da pasta celulósica, para posterior utilização em sensores químicos. De modo a enquadrar o tema da dissertação e a discussão dos resultados obtidos, esta encontra-se organizada em seis capítulos.

No segundo capítulo apresentam-se os fundamentos teóricos mais relevantes em relação à composição química da madeira, os métodos de cozimento mais utilizados e, por fim, uma breve referência aos métodos de extração dos compostos fenólicos existentes na madeira e na pasta.

O terceiro capítulo inclui os principais conceitos associados aos sensores químicos, tendo especial foco nos sensores potenciométricos, uma breve revisão acerca dos nanotubos de carbono, polímeros condutores e as principais aplicações da lenhina em matrizes poliméricas e em sensores.

No quarto capítulo é exposta uma breve descrição do procedimento de síntese dos compostos poliméricos, as principais técnicas de caracterização estrutural e morfológica e caracterização elétrica utilizadas ao longo desta dissertação e a metodologia do trabalho experimental efetuada utilizando os sensores químicos revestidos.

O quinto capítulo consiste na apresentação dos resultados obtidos e consequente análise e discussão.

Por último, no sexto capítulo são expostas as conclusões deste trabalho, assim como algumas perspetivas de trabalho futuro.

2. Madeira - Composição e Processamento

2.1 Composição Química da Madeira

A madeira corresponde a um compósito natural complexo, tornando-se, assim, difícil atribuir uma composição química muito precisa. No entanto, é possível aferir a sua composição química média, tendo como referência dois tipos de madeira: resinosas (*softwood*) e folhosas (*hardwood*) [2].

Ao analisar quimicamente a madeira, verifica-se que esta é constituída essencialmente por (i) celulose, (ii) hemiceluloses, (iii) lenhina, e (iv) compostos extratáveis. A fração relativa destes compostos é muito ampla, podendo variar dentro da mesma espécie de madeira, depende da localização geográfica, da idade e do tipo de madeira. A celulose corresponde ao componente maioritário, independentemente do tipo de madeira em análise. Relativamente às hemiceluloses e à lenhina, estas encontram-se presentes na madeira em percentagens idênticas, enquanto os compostos extratáveis correspondem a constituintes minoritários. Na Tabela 2.1 [3] encontra-se uma estimativa das percentagens relativas de cada um destes componentes.

Tabela 2.1 - Composição química da madeira. Adaptado de [3].

Constituinte Principal	Resinosas (wt%)	Folhosas (wt%)
<i>Celulose</i>	40-45	45-50
<i>Hemiceluloses</i>		
<i>Galactoglucomananas</i>	15-20	-
<i>Arabinoglucuroxilanas</i>	5-10	-
<i>Glucuronoxilanas</i>	-	15-30
<i>Glucomananas</i>	-	1-4
<i>Lenhina</i>	26-32	20-25
<i>Extratáveis</i>	2-5	1-3

2.1.1 Celulose

A celulose é um homopolímero natural, estereoregular, com uma estrutura amorfo-cristalina, formada por sucessivas unidades de anidro- β -glucopiranosose ($C_6H_{10}O_5$). Estas unidades unem-se por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4), sendo que esta ligação é feita através da eliminação de uma molécula de água entre os grupos hidroxilos presentes nos carbonos 1 e 4. A configuração β é obtida através da rotação de 180° da unidade de glucose

adjacente; assim, a unidade estrutural da cadeia que se repete corresponde à do dissacarídeo celobiose [3], como representado na Figura 2.1 [2].

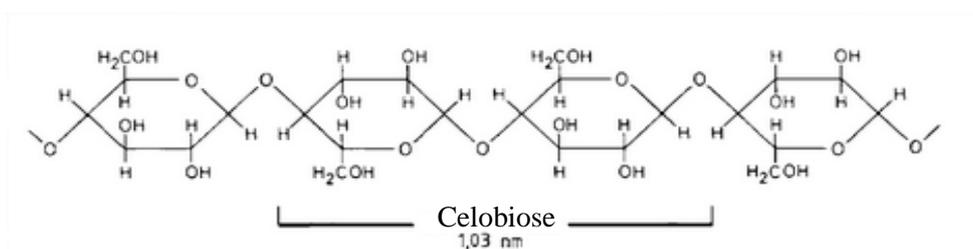


Figura 2.1 – Fórmula de estrutura de uma cadeia de celulose [2].

A celulose apresenta uma estrutura supramolecular e fibrilar, sendo que a proporção de celulose cristalina nas paredes celulares das fibras na madeira situa-se entre 60-70% [4]. Devido à sua forte tendência em formar ligações de hidrogénio intra e intermoleculares, bem como por ação de forças de Van der Waals, as cadeias organizam-se em vários níveis estruturais. O primeiro nível corresponde às fibrilas elementares, onde as zonas cristalinas (cristalitos) alternam com as zonas amorfas. Por sua vez, o conjunto das fibrilas elementares resulta nas microfibrilas que se organizam em macrofibrilas, separadas por uma matriz de lenhina e hemiceluloses. As macrofibrilas unem-se em camadas uniformes, denominadas por lamelas, que constituem os elementos morfológicos básicos da parede celular [4].

O grau de polimerização da celulose é determinado pelo número de unidades de glucose, sendo que, na madeira nativa, este valor encontra-se na gama de 5000 a 10000 [4].

2.1.2 Hemicelulose

As hemiceluloses pertencem à fração de polissacarídeos não celulósicos da madeira. Estes polímeros apresentam um peso molecular baixo, uma vez que possuem um baixo grau de polimerização de cerca de 200. Apresentam uma estrutura amorfa e altamente ramificada, com cadeias de menor comprimento. Tal como a celulose, a maioria das hemiceluloses funcionam como material de suporte nas paredes celulares [3].

Os principais monossacarídeos que constituem as hemiceluloses são pentoses (D-xilose, L-arabinose), hexoses (D-glucose, D-manose, D-galactose) e resíduos de ácidos urónicos, deste ultimo destaca-se o ácido α -D-4-O-metilglucurónico [5]. Encontram-se ainda polissacarídeos minoritários da madeira, nomeadamente pectinas, glucanas e galactanas [4].

É importante realçar que a quantidade, composição, grau de ramificação e arranjo espacial das hemiceluloses é altamente dependente de diversos fatores, podendo variar

dentro da mesma espécie e ao longo da árvore. O tipo de célula e a localização na parede celular são exemplos de variáveis que têm impacto nas características das hemiceluloses.

O baixo grau de polimerização das hemiceluloses e o facto de serem altamente ramificadas torna-as mais amorfas que a celulose e, conseqüentemente, mais reativas. Assim, são mais solúveis em água, já que possuem um maior número de grupos hidroxilo (OH) disponíveis para estabelecer ligações com a água ou com soluções alcalinas [3].

2.1.3 Lenhina

A lenhina é o segundo biopolímero mais abundante, depois da celulose. A lenhina é um heteropolímero não estereoregular, aromático, altamente ramificado e apresenta uma estrutura tridimensional complexa, formada a partir de unidades de fenilpropano ligadas por ligações éter (C-O-C) e carbono-carbono (C-C) [5].

A lenhina é sintetizada na parede celular a partir de três monómeros precursores: os álcoois *p*-hidroxicinâmico, coniferílico e sinapílico, representados na Figura 2.2 [6]. Estes álcoois são derivados do álcool cinâmico, na forma de radicais fenóxilo.

A lenhina de origem resinosa forma-se essencialmente a partir do precursor álcool coniferílico. Assim, é constituída maioritariamente por unidades derivadas do guaiacilpropano (G). No caso das madeiras folhosas, o precursor predominante é álcool sinapílico, mais do que o álcool coniferílico, levando à formação de lenhinas constituídas por proporções variáveis de unidades derivadas do guaiacilpropano (G) e, maioritariamente, de seringilpropano (S). Tanto nas madeiras de origem resinosa como folhosa existem quantidades vestigiais de unidades derivadas do *p*-hidroxifenilpropano (H), provenientes do álcool *p*-hidroxicinâmico [4].

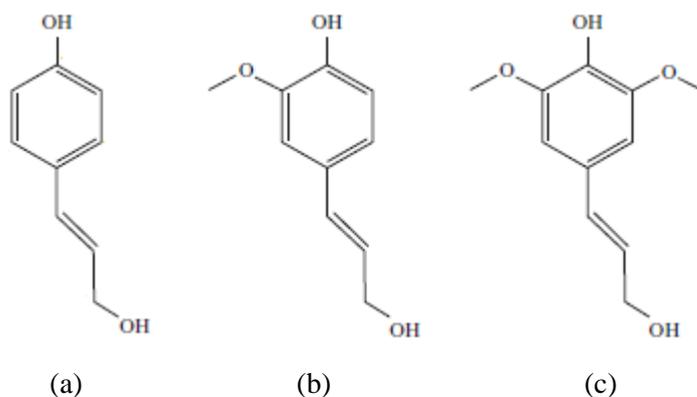


Figura 2.2 – Precursores da lenhina: (a) álcool *p*-hidroxicinâmico, (b) álcool coniferílico, e (c) álcool sinapílico [6].

2.1.4 Compostos Extratáveis

Existe uma grande variedade de componentes da madeira que podem ser extraídos recorrendo a solventes orgânicos neutros ou a água. Estes compostos são designados de extratáveis e apesar de se encontrarem em baixa concentração podem atribuir características particulares à madeira. E ocupam locais bem definidos na estrutura morfológica da mesma, sendo produzidos e posteriormente armazenados nas células de parênquima, nas fibras ou na parede celular [3].

Os compostos extratáveis são encontrados em maior percentagem nas madeiras resinosas e podem ser divididos em vários subgrupos, nomeadamente: alifáticos, terpénicos e fenólicos [7], sendo necessários para garantir uma variedade de funções biológicas da árvore. Enquanto os ácidos gordos constituem a fonte de energia das células da madeira, os compostos terpénicos, os ácidos resínicos e as substâncias fenólicas protegem as árvores contra danos microbiológicos ou ataques de insetos [3].

Os extratáveis constituem uma valiosa matéria-prima para a fabricação de diversos produtos químicos orgânicos e desempenham um papel contraproducente nos processos de fabricação de pasta e de papel. A sua presença resulta em efeitos negativos nesta produção, como perturbações no processamento, podendo reduzir a qualidade do produto final desejado.

Na Figura 2.3 [7] são apresentados compostos extratáveis de cada um dos subgrupos.

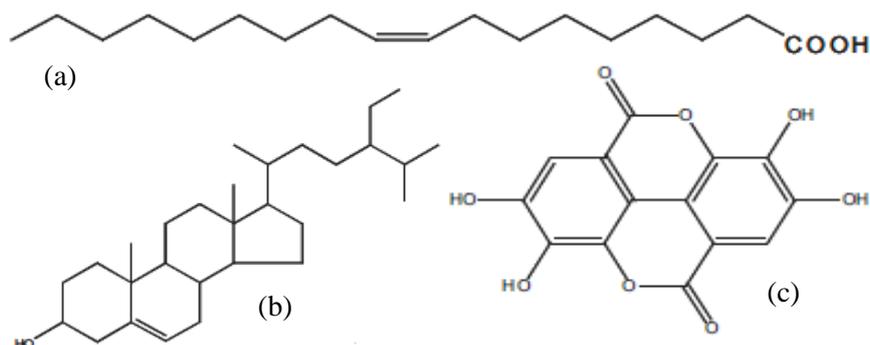


Figura 2.3 – Fórmulas de estrutura de alguns compostos extratáveis: (a) Ácido Oleico – Composto alifático; (b) Sitosterol – Composto terpénico; (c) Ácido Elágico – Composto fenólico. Adaptado [7].

2.1.4.1 Compostos alifáticos

Dos compostos alifáticos presentes na madeira destacam-se os álcoois e ácidos gordos (álcoois de cadeia longa e ácidos carboxílicos), é ainda possível encontrar alguns

hidrocarbonetos, como n-alcanos. Os ácidos gordos de cadeia longa podem aparecer na forma de ésteres e são os principais componentes extratáveis das madeiras de origem resinosa e folhosa. Podem ainda surgir esterificados com glicerol (sob a forma de mono-, di- ou triglicerídeos), como esteróis (ésteres esteríficos) ou álcoois gordos (ceras). Os ácidos gordos presentes na madeira possuem majoritariamente cadeias de 16 a 24 átomos de carbono, embora seja possível encontrar ácidos com cadeias de 10 a 28 carbonos [7].

2.1.4.2 Compostos terpénicos

Os compostos terpénicos consistem numa ampla classe de compostos derivados do isopreno (2-metil-1,3-butadieno). Os terpenos correspondem majoritariamente a compostos cíclicos resultantes de reações de condensação entre duas ou mais unidades de isopreno, originando oligómeros de fórmula elementar $(C_5H_8)_n$. Atualmente existem mais de 7500 estruturas conhecidas [3].

Neste grupo de extratáveis, os compostos são classificados de acordo com o número de unidades presentes: monoterpenos (duas unidades), sesquiterpenos (três unidades), diterpenos (quatro unidades), triterpenos (seis unidades), tetraterpenos (oito unidades) e politerpenos (mais de oito unidades) [7].

A composição de terpenos nas madeiras resinosas e folhosas é bastante distinta. Enquanto nas madeiras resinosas predominam os mono-, sesqui- e diterpenos em conjunto com esteróis, nas madeiras folhosas apresentam-se essencialmente esteróis, triterpenóides e terpenos de grande dimensão como poliprenóis [7].

2.1.4.3 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos apresentam na sua estrutura anéis aromáticos com grupos hidroxilo. Encontram-se localizados na casca e no cerne da madeira e são responsáveis pela proteção antifúngica da mesma, assim como pela sua coloração natural [3].

Visto que a maior parte dos compostos fenólicos é solúvel em água, estes são removidos no processo de cozimento e, portanto, não se encontram nas pastas químicas resultantes. No entanto, estes compostos podem ser encontrados em pastas mecânicas, sendo também os maiores contribuintes para a toxicidade dos efluentes deste tipo de pastas.

Embora as substâncias fenólicas possam afetar negativamente as operações de processamento da madeira e a qualidade do produto, algumas delas, como os taninos, são produtos comercialmente úteis.

O grupo dos compostos fenólicos pode ser dividido em diversas categorias, nomeadamente: ácidos fenólicos, flavonóides, taninos (característicos das madeiras folhosas), lenhanos e estilbenos (característicos das madeiras resinosas) [7].

Na presente dissertação dar-se-á ênfase à utilização do ácido elágico, o qual pertence ao grupo dos compostos fenólicos, mais concretamente na categoria dos taninos. Os taninos podem variar de fenóis simples até sistemas flavonóides condensados. Estes podem ainda ser divididos entre compostos hidrolisáveis e não hidrolisáveis, sendo que o ácido elágico é um tanino hidrolisável [2].

2.2 Processos de Cozimento

Devido às grandes preocupações ambientais e económicas, é essencial que os processos de cozimento garantam o uso adequado de todos os componentes existentes na madeira. Por esta razão existe atualmente uma grande aposta no desenvolvimento de processos que permitam, não só separar os diversos componentes da madeira de forma eficaz, como também gerar subprodutos de qualidade e valor acrescentado que possam ser utilizados posteriormente em diversas áreas.

O foco principal da indústria papelreira é conseguir o isolamento das fibras celulósicas através da remoção da lenhina e das hemiceluloses para posterior utilização no fabrico de papel. Assim, a operação fundamental no processo de produção de papel é a libertação das fibras da matriz envolvente, a lamela média, que é constituída maioritariamente por lenhina.

O processo de cozimento pode ser realizado a partir de métodos químicos, mecânicos ou uma combinação de ambos, levando a produção das pastas ditas comerciais podem ser classificadas como pastas químicas, semi-químicas, químico-mecânicas ou mecânicas. Os métodos químicos dependem apenas do efeito de substâncias químicas, enquanto os métodos mecânicos dependem completamente da ação física [8]. Cada tipo de pasta apresenta um rendimento distinto, tal como se apresenta na Tabela 2.2 [3].

Tabela 2.2 – Valores de rendimento das diversas pastas comerciais. Adaptado de [3].

Tipos de pasta	Rendimento (% em madeira)
<i>Química</i>	35-65
<i>Semi-química</i>	70-85
<i>Químico-mecânica</i>	85-95
<i>Mecânica</i>	93-97

Globalmente, os métodos químicos são os mais implementados na indústria da pasta de papel. De modo a cumprir o objetivo do processo de cozimento, são utilizados produtos químicos apropriados em soluções aquosas, segundo condições específicas de tempo, pressão, temperatura e concentração de reagentes, os quais são responsáveis pelo processo de deslenhificação. Apesar de serem considerados específicos para a lenhina, os processos químicos não são seletivos, sendo acompanhados por degradação e consequente solubilização de outros constituintes das fibras, *i.e.*, há reações indesejáveis de despolimerização e/ou dissolução da celulose e hemiceluloses, resultando num rendimento da pasta inferior quando comparado com os processos mecânicos [9]. Por outro lado, o cozimento químico produz fibras individuais que não sofrem cortes e acabam por gerar papéis mais fortes, uma vez que a lenhina, que interfere nas ligações de hidrogénio das fibras, é amplamente removida [8].

Dado que este trabalho tem como base a utilização de lenhina e compostos extratáveis provenientes dos processos *kraft* e ao sulfito, respetivamente, de seguida será apresentada uma breve descrição destes processos.

2.2.1 Processo *kraft*

O processo ao sulfato, mais conhecido no meio industrial como cozimento *kraft*, é o processo mais comum utilizado na produção de pasta celulósica. Este apresenta inúmeras vantagens, entre as quais, (i) produzir pastas com elevada qualidade e resistência; (ii) ser aplicável à maior parte das espécies de madeira; (iii) permitir a recuperação dos produtos químicos utilizados de forma eficiente; (iv) ter tempos de cozimentos curtos; (v) existir a possibilidade de obtenção de subprodutos com valor comercial [10]. Todas estas vantagens tornam o processo *kraft* economicamente mais viável e competitivo no mercado. No entanto, este também apresenta desvantagens, como a (i) maior dificuldade no processo de branqueamento, já que as pastas cruas apresentam uma cor mais escura quando comparadas

com outros processos de cozimento químico; (ii) baixos valores de rendimento; e (iii) formação e libertação para a atmosfera de gases com o odor característico de enxofre [8].

O cozimento ocorre a temperaturas na ordem dos 160-180 °C e a um pH superior a 12. O licor de cozimento, normalmente designado por licor branco, é constituído por uma solução alcalina de hidróxido de sódio, NaOH, e de sulfureto de sódio, Na₂S [3]. Estes compostos sofrem reações de hidrólise, dando origem às espécies ativas do processo de deslenhificação, os iões OH⁻ e HS⁻. As reações químicas apresentadas de seguida traduzem os equilíbrios envolvidos no licor branco durante o processo de cozimento [3].



A composição do licor é estabelecida através de várias condições processuais e são caracterizadas segundo diversos parâmetros, como a alcalinidade ativa (AA), alcalinidade efetiva (AE), alcalinidade total (AT), o índice de sulfureto (IS) e o hidromódulo (Hm), parâmetros apresentados na Tabela 2.3 [3].

Tabela 2.3 – Parâmetros de caracterização química do licor branco. Adaptado de [3].

<i>Alcalinidade Ativa, AA</i> (g _{Na2O} dm ⁻³)	[NaOH]+[Na ₂ S]
<i>Alcalinidade Efetiva, AE</i> (g _{Na2O} dm ⁻³)	[NaOH]+1/2[Na ₂ S]
<i>Alcalinidade Total, AT</i> (g _{Na2O} dm ⁻³)	AA+[Na ₂ CO ₃]+outros sais
<i>Índice de Sulfureto, IS</i> (%)	([Na ₂ S]AA ⁻¹)100
<i>Hidromódulo, Hm</i> (dm ³ kg ⁻¹)	V _{total} m(madeira seca) ⁻¹

O processo de deslenhificação consiste na separação das fibras e, normalmente, verifica-se a remoção de 90-95 % da lenhina. Ocorre também a degradação e dissolução de parte das hemiceluloses e celulose, levando assim a um baixo valor de rendimento, 40-50 % para madeiras resinosas e de 50-60 % para as madeiras folhosas [11].

- **LignoBoost[®]**

A utilização da lenhina existente no licor de cozimento tornou-se numa das soluções mais promissoras para tornar o processo de produção de pasta de papel mais sustentável. Esta pode ser utilizada como um biocombustível sólido ou como matéria-prima na indústria química, na produção de resinas, dispersantes, entre outros. Ao longo dos últimos anos a SFTI-Packforsks, em colaboração com a Universidade de Charmels, desenvolveu um novo processo de extração de lenhina do licor negro, designado por LignoBoost[®] [12].

O processo LignoBoost® pode ser dividido em quatro etapas: (i) Precipitação com CO₂; (ii) Filtração; (iii) Re-suspensão; (iv) Filtração e Lavagem final. Na Figura 2.4 [13] encontra-se uma representação esquemática do processo de remoção da lenhina do licor negro.

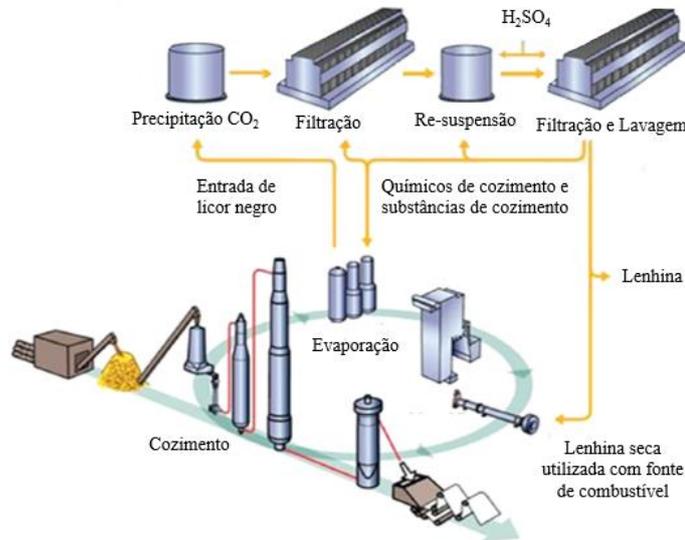


Figura 2.4 – Processo LignoBoost®. Adaptado de [13].

Inicia-se o processo de recuperação da lenhina, retirando uma corrente de licor negro da zona de evaporação. Esta corrente sofre um processo de precipitação por acidificação, por norma com CO₂, e seguidamente a lenhina é filtrada. O filtrado obtido é reciclado novamente para a unidade de evaporação do licor negro [12].

No processo dito tradicional, após a filtração, a lenhina passa por um processo de lavagem; no entanto, no processo LignoBoost®, o “bolo” filtrado é novamente suspenso e acidificado com H₂SO₄ sendo, de seguida, novamente filtrado e, por fim, lavado [12].

Através deste processo é possível extrair de modo eficiente a lenhina do licor negro. Este processo apresenta diversas vantagens, entre as quais [12]:

- Maior rendimento de lenhina;
- Lenhina com maior teor de grupos funcionais, como, grupos hidroxilos e carbonilo;
- Lenhina com baixo teor de cinzas e hidrocarbonetos;
- Baixos valores de área de filtro e volume de água de lavagem ácida, resultando em menores custos de investimento;
- Uso de pequenas quantidades de ácido sulfúrico, resultando em custos de operação menores.

2.2.2 Processo ao Sulfito

No início do século XX, o processo ao sulfito apresentava um papel significativo na produção de pastas químicas, vindo a ser ultrapassado em 1940 pelo processo *kraft*, devido às melhores propriedades mecânicas e aos menores gastos energéticos [14].

Comparativamente ao processo *kraft*, o processo ao sulfito apresenta um maior rendimento, para além de ter um menor custo de produtos químicos associado. As pastas obtidas revelam um maior brilho antes do processo de branqueamento, requerendo uma menor quantidade de agentes de branqueamento. No entanto, este processo apresenta como desvantagens o facto de apenas poder ser aplicado a um número limitado de espécies de madeira, as pastas produzidas serem mais fracas em termos mecânicos, os ciclos de cozimento serem mais longos, cerca de 8 a 14 horas, e a recuperação de químicos ser mais complexa [8], [15].

O processo de cozimento ao sulfito pode ser dividido em quatro variantes apresentadas na Tabela 2.4 [3], [14], onde se mencionam os respetivos reagentes ativos, gamas de pH de operação e rendimentos de cada uma destas.

Tabela 2.4 – Classificação das variantes do processo de cozimento ao sulfito. Adaptado de [3], [14].

Processo	Gama de pH	Bases alternativas	Reagentes ativos	Rendimento (%) ¹
<i>(Bi)sulfito ácido</i>	1-2	Ca ²⁺ ; Mg ²⁺ ; Na ⁺ ; NH ⁴⁺	H ⁺ ; HSO ₃ ⁻	45-55
<i>Bissulfito</i>	3-5	Mg ²⁺ ; Na ⁺ ; NH ⁴⁺	H ⁺ ; HSO ₃ ⁻	50-65
<i>Sulfito neutro</i>	6-9	Na ⁺ ; NH ⁴⁺	HSO ₃ ⁻ ; SO ₃ ²⁻	75-90
<i>Sulfito alcalino</i>	10-13	Na ⁺	SO ₃ ²⁻ ; OH ⁻	45-60

Nos processos *kraft* e ao sulfito ocorrem diversas reações que envolvem lenhina e alguns polissacarídeos, entre as quais, a sulfonação e a hidrólise. As reações de sulfonação ocorrem em meio ácido e são responsáveis por tornar a molécula de lenhina suficientemente hidrofílica de modo a poder ser dissolvida no licor de cozimento [14]. Por outro lado, as reações de hidrólise são responsáveis pela quebra das ligações éter, levando a uma redução

¹ O valor do rendimento é referente a madeiras do tipo resinosas (*softwood*).

do peso molecular dos polímeros e à formação de novos grupos hidroxilo livres, resultando assim num aumento da solubilidade da lenhina [3].

2.3 Extração de Compostos Fenólicos

A extração dos compostos fenólicos ao longo do processo de produção de pasta de papel é importante, uma vez que estes podem afetar de forma negativa todo o processo, introduzindo não só perturbações no funcionamento e desempenho dos equipamentos, como também reduzindo a qualidade do produto final obtido [16].

Por norma, quase 85 % dos compostos extratáveis existentes na madeira são extraídos durante o processo de cozimento, enquanto os restantes 15 % removem-se durante o branqueamento da pasta. Durante o cozimento, estes compostos são dissolvidos nos licores de cozimento, podendo provocar alguns problemas no equipamento devido à sua deposição nas tubagens. No entanto, estes compostos apresentam grande valor como subproduto da indústria do papel, uma vez que podem ser uma fonte viável de produtos químicos, matérias-primas e biocombustíveis. Assim, ter conhecimento sobre o perfil dos compostos extratáveis durante todo o processo é importante tanto do ponto de vista de qualidade do produto final, como também para eventuais lucros adicionais [1].

O método mais utilizado para isolar os extratáveis da madeira é a extração Soxhlet. A escolha dos solventes a utilizar na extração é importante, dado que diferentes solventes extraem diferentes compostos em quantidades distintas, conforme a afinidade entre eles. Entre os solventes mais comuns encontram-se: etanol, etanol:benzeno (1:2), etanol:tolueno (1:2), acetona, acetona:água (9:1), diclorometano [16].

Tendo por base o estudo feito por Pedro F. Rodrigues *et al.* [1], que consistiu na análise do perfil dos compostos extratáveis dissolvidos na pasta proveniente do processo ao sulfito, é possível ter conhecimento da forma como estes compostos são removidos ao longo de todo o processo de produção de pasta. Na Figura 2.5 [1] encontra-se exposto graficamente as zonas do processo em que os compostos polifenólicos são removidos do processo. Neste estudo, os solventes utilizados nas extrações Soxhlet foram a acetona e o diclorometano. Verificou-se que cerca de 90 % dos compostos polifenólicos são removidos durante o cozimento e 8 % no estágio de extração alcalina do branqueamento. Observou-se ainda que o ácido gálico e a catequina são completamente removidos no cozimento. No entanto, o ácido elágico, composto pouco solúvel em água e capaz de ser absorvido na pasta, sofre

apenas uma remoção de 30 % no cozimento e 50 % durante o estágio de extração alcalina, sendo completamente removido no estágio com oxigénio no branqueamento da pasta.

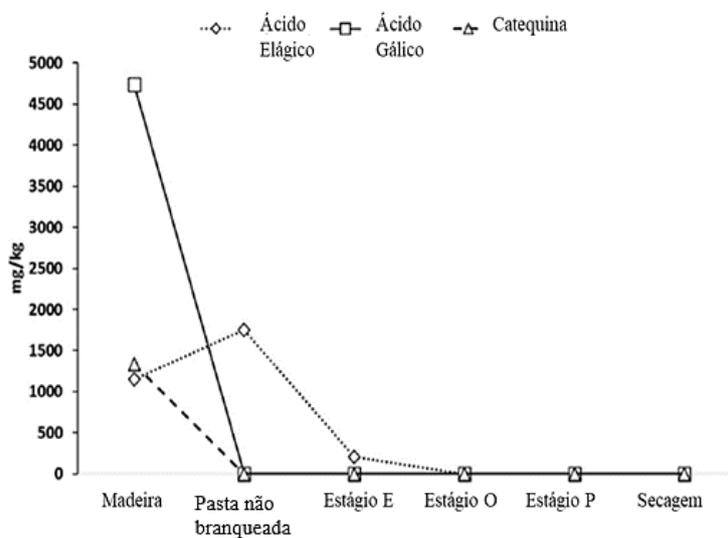


Figura 2.5 – Remoção dos compostos polifenólicos no processo de produção de pasta de papel.

Adaptado de [1].

3. Sensores

Atualmente existe cada vez mais a necessidade, por parte da sociedade, de monitorizar parâmetros do quotidiano de forma precisa e em tempo real. Esta preocupação está diretamente associada com a consciencialização da população em relação a problemas como a poluição, a saúde e a segurança. Assim, existe um grande investimento no desenvolvimento de sensores para as mais variadas aplicações, nomeadamente para a determinação da presença de metais pesados poluentes ou bactérias na água [17].

Os sensores podem ser classificados em dois grupos principais. Os sensores químicos, que se regem pela ocorrência de uma reação química reversível, e os sensores físicos, que medem parâmetros como temperatura, pressão ou campos magnéticos [17].

3.1 Sensores Químicos

Entende-se por sensor químico um dispositivo que transforma a informação química, desde a concentração de um determinado componente de uma amostra até à análise da composição total da mesma, num sinal analítico mesurável [18].

Os sensores químicos são constituídos por dois elementos base: o recetor e o transdutor. O recetor consiste tipicamente na camada de reconhecimento ou camada sensível que interage de forma seletiva com o analito [17]. O transdutor transforma esta interação num sinal analítico detetável que poderá ser elétrico, ótico, etc [18].

O recetor pode apresentar várias origens: (i) física, (ii) química ou (iii) bioquímica [18]. Na Figura 3.1 [19] apresentam-se esquematicamente os vários elementos constituintes de um sensor químico: o analito, o recetor, o transdutor e, por fim, o processador de sinal.

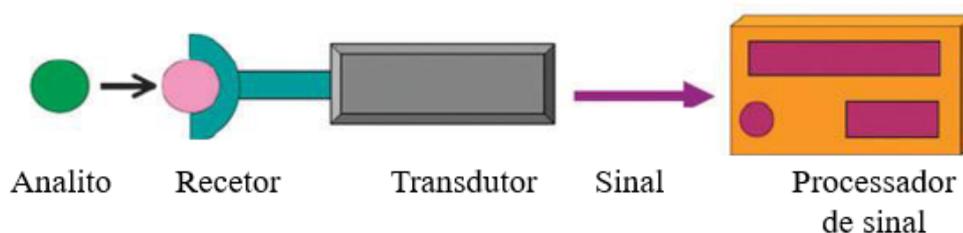


Figura 3.1 – Representação de um sensor químico. Adaptado de [19].

O bom desempenho de um sensor químico está dependente de diversos fatores como o mecanismo de resposta, a seletividade, o limite de detecção, a gama de sensibilidade, tempo de resposta, a capacidade de reutilização e o seu tempo de vida [18].

O processo de reconhecimento nos sensores químicos baseia-se por norma no estabelecimento de interações, desde ligações de hidrogénio, covalentes, não covalentes, complexação, troca iónica, oxidação-redução, entre os elementos de reconhecimento e o analito, de modo a originar uma mudança física detetável e quantificável [18].

Como referido anteriormente, um sensor químico é constituído por um transdutor que, dependendo do sinal gerado, determina a categoria na qual este dispositivo se insere. Assim, enumeram-se os principais grupos de sensores químicos [17], [18]:

- ***Eletroquímicos***: Baseiam-se na tradução de informação química de uma amostra em numa resposta elétrica útil;
- ***Óticos***: Detetam alterações de propriedades óticas resultantes da interação entre o analito e o recetor. Entre as diversas aplicações, encontram-se, por exemplo, a mediação da absorvância, intensidade da luz e índice de reflexão.
- ***Mássicos***: Baseiam-se na variação de massa na superfície de um cristal oscilante, que muda a sua frequência (medida da quantidade de material adsorvido à superfície) com a oscilação;
- ***Térmicos***: Baseiam-se na medição dos efeitos do calor da reação química ou adsorção nas quais o analito é envolvido. Neste tipo de sensores, os transdutores podem ser termístores ou termómetros de platina.

3.2 Sensores Eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos constituem a maior classe de sensores químicos e são aplicados em diferentes áreas, incluindo a análise ambiental, industrial e clínica [20]. Estes possuem um transdutor capaz de converter a informação gerada por uma ou mais reações químicas, nas quais se produzem ou utilizam iões e/ou eletrões, num sinal elétrico [21]. Dependendo da natureza do sinal elétrico, os sensores eletroquímicos podem-se enquadrar-se nestas categorias: sensores amperométricos, condutimétricos potenciométricos [22].

Os sensores amperométricos baseiam-se na medição da intensidade de corrente após ser aplicado um potencial, que corresponde à força motriz para que ocorra uma reação de oxirredução [22]. Por norma, as análises de voltametria e amperometria são realizadas em

células eletroquímicas de três elétrodos: o eletrodo de trabalho, o de referência e o auxiliar. O método baseia-se na medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar após a aplicação de um potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência [23].

Os sensores condutimétricos baseiam-se na medição da condutividade elétrica, que se altera devido a processos químicos ou físicos (adsorção) que ocorrem na superfície do eletrodo [23]. Geralmente, este tipo de sensores apresenta baixa sensibilidade; no entanto, devido ao seu baixo custo e à facilidade de operação, visto que não é necessária a utilização de um eletrodo de referência, estes são muito utilizados na análise de gases [20].

Uma vez que este trabalho se baseia no desenvolvimento de sensores potenciométricos, estes serão abordados em maior detalhe, de seguida.

A potenciometria é uma técnica que estabelece uma relação entre a diferença de potencial de dois elétrodos, trabalho e referência, mergulhados numa mesma solução com as espécies de interesse presentes na solução. Esta técnica apresenta diversas vantagens entre as quais: (i) tempo de resposta curto; (ii) elevado grau de aplicabilidade; (iii) são necessários pequenos volumes de amostra; (iv) e baixo custo instrumental [24]. Na Figura 3.2 [24] exhibe-se um diagrama de uma célula eletroquímica utilizada em medições potenciométricas.

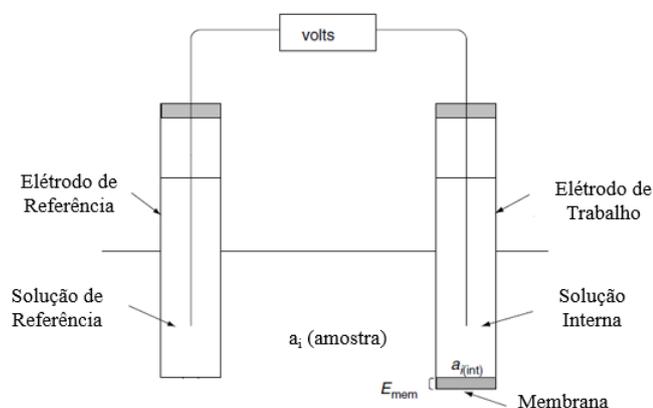


Figura 3.2 – Diagrama de uma célula eletroquímica utilizada em medições potenciométricas. Adaptado de [24].

O eletrodo de trabalho possui a capacidade de medir de forma seletiva a atividade ou concentração de uma determinada espécie iónica, conhecida como ião primário ou analito. O eletrodo de referência deve apresentar um potencial de valor constante e independente da composição da solução a analisar. Este fator é muito relevante, uma vez que, este eletrodo serve de base na determinação do potencial da amostra, ou seja, a variação de potencial verificada no eletrodo de trabalho será em relação ao eletrodo de referência [25].

Os sensores potenciométricos são dispositivos à base de uma membrana, constituída por materiais capazes de trocar iões, que separa a amostra a analisar do interior do eléctrodo [26]. Estes englobam diversos tipos de dispositivos, sendo que os mais comuns são os eléctrodos seletivos a iões (ISEs), caracterizados pela sua capacidade de medir de forma seletiva a atividade de uma determinada espécie iónica.

Neste tipo de eléctrodos, a escolha da composição da membrana é importante uma vez que esta é responsável pelas características de resposta do método potenciométrico, pois é esta que vai estabelecer a preferência de resposta do eléctrodo. Existe uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados na constituição das membranas sensoriais. Estas membranas podem ser divididas em três grupos principais, dependendo da sua composição [17], [27]:

- **Membranas de vidro:** Baseiam-se em membranas finas de vidro, sensíveis a iões. No caso do vidro baseado em aluminossilicatos, a superfície do vidro hidratado sofre uma troca iónica com os iões H^+ da solução. Estas membranas são seletivas a iões como o H^+ , Na^+ ou K^+ ;

- **Membranas de sais inorgânicos insolúveis:** Consistem numa secção de um cristal de um sal inorgânico, como o LaF_3 (fluoreto de lantânio), um disco de pó prensado de um sal inorgânico ou então uma mistura de sais como $Ag_2S/AgCl$. Este tipo de membranas é seletivo a F^- , S^{2-} ou Cl^- .

- **Membranas líquidas ou poliméricas:** A utilização da membrana polimérica serve para separar a solução teste do compartimento interior que contém a solução do ião alvo. Baseiam-se na utilização de um agente seletivo de iões ou um permutador de iões, ionóforos, numa membrana polimérica.

Partindo do princípio que a membrana apresenta um comportamento ideal, isto é, exclusivamente seletiva ao ião i , o potencial, E , no limite da fase solução/membrana, pode ser descrito pela Equação de Nernst, Equação 3.1 [23]:

$$E = E_0 - \frac{2,303RT}{z_i F} \times \log \frac{\alpha_{i,s}}{\alpha_{i,m}} \quad (3.1)$$

em que $\alpha_{i,s}$ e $\alpha_{i,m}$ correspondem à atividade do ião i na solução e na membrana do eléctrodo, respetivamente; z_i é a carga do ião i , R é a constante dos gases perfeitos ($R=8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta e F corresponde à constante de Faraday ($F=96485,3 \text{ C mol}^{-1}$).

Se a atividade do íon i na membrana for constante, a atividade iónica presente na solução pode ser correlacionada com o potencial medido através da Equação 3.2 [23]:

$$E = E_0 + \frac{2,303RT}{z_i F} \times \log \alpha_{i,s} \quad (3.2)$$

No entanto, podem existir interferências no funcionamento do sensor. Isto é, a membrana não é perfeitamente seletiva à amostra, podendo, em certa medida, responder a outras espécies para além do íon desejado [23]. Assim sendo, é utilizado um ionóforo que tem como função o aumento da seletividade do sensor. Os ionóforos são pequenas moléculas orgânicas que são dissolvidas em agentes plastificantes e incorporadas nos polímeros de forma a obter uma membrana com uma resposta potenciométrica seletiva a determinado íon [28]. O ionóforo deve ligar-se preferencialmente aos íões primários, relativamente aos íões de interferência.

Visto que as membranas não são perfeitamente específicas, isto é, existem interferências de outras espécies no funcionamento do ISE, é necessário recorrer a equação de Nikolsky-Eisenman, Equação 3.3, que relaciona o potencial com a atividade dos íões e tem em consideração o coeficiente de seletividade potenciométrico: [29].

$$E = E_0 + \frac{2,303RT}{zF} \log \left(\alpha_I + K_{IJ}^{Pot} \alpha_J^{\frac{z_I}{z_J}} \right) \quad (3.3)$$

onde α_J é a atividade do íon de interferência e K_{IJ}^{Pot} o coeficiente de seletividade potenciométrico.

A seletividade de um ISE é definida pela sua capacidade de distinguir o analito, ou íon primário, em detrimento de outros íões numa mesma solução [29]. Se o K_{IJ}^{Pot} apresentar valores superiores a 1, significa que sensor responde ao íon de interferência de forma mais seletiva comparativamente ao íon primário. Assim, por norma quer-se que o K_{IJ}^{Pot} seja inferior a 1, traduzindo-se num sensor que responde ao íon primário de forma mais seletiva em relação ao íon de interferência [30]. O coeficiente de seletividade potenciométrico pode ser obtido através de vários métodos experimentais, sendo estes, agrupados em dois grupos: (i) método das soluções mistas e (ii) método das soluções separadas. O método mais utilizado é aquele em que a concentração do íon de interferência se mantém constante ao longo da medição, encontrando-se este no grupo dos métodos das soluções mistas [30].

3.3 Nanotubos de Carbono

O carbono é um dos elementos mais versáteis da tabela periódica, podendo formar inúmeras ligações químicas que originam uma grande variedade de estruturas estáveis, designadas por formas alotrópicas. Estas formas consistem em estruturas distintas à escala nanométrica, com um ordenamento espacial preciso das orbitais em torno do átomo com vários tipos de hibridação (sp , sp^2 , sp^3) [31]. O carbono no estado sólido pode existir em três formas alotrópicas distintas: grafite (sp^2), diamante (sp^3) e fulerenos, C_{60} , (sp^2) [32].

Nos últimos anos, foram identificadas várias formas de carbono nano estruturado, nomeadamente os nanotubos de carbono e, mais recentemente, o grafeno. Desde a sua descoberta, estes materiais têm atraído a atenção da comunidade científica. Os nanotubos de carbono podem ser utilizados em numerosas aplicações, como o armazenamento de hidrogénio, em materiais compósitos visando o reforço estrutural, amplificadores de micro-ondas, baterias e em sensores [33].

Atualmente, devido ao grande interesse em utilizar sensores eletroquímicos nas mais diversas áreas, surge também a necessidade de tentar melhorar o seu funcionamento. Para tal, tem sido estudada a utilização de nanotubos de carbono e de grafeno na matriz polimérica dos elétrodos.

Os nanotubos de carbono (NTCs) podem ser definidos a nível estrutural como uma estrutura cilíndrica constituída por folhas de grafeno, com um raio na ordem dos nanómetros. As folhas de grafeno têm um arranjo hexagonal dos átomos de carbono, em que cada átomo faz ligações covalentes com outros três átomos de carbono [32].

Geralmente, os NTCs são denominados consoante o número de folhas de grafeno que apresentam. Caso sejam formados apenas por uma camada são designados por nanotubos de parede simples (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNTs) e possuem diâmetros entre os 0,4 e 3 nm. Aqueles que são constituídos por várias folhas de grafeno são denominados por nanotubos de paredes múltiplas (*multiwalled carbon nanotubes*, MWCNTs), sendo que são estabilizados por forças de Van der Waals e têm diâmetros até 100 nm [33]. Na Figura 3.3 [33] encontra-se uma representação esquemática de ambos os tipos de nanotubos de carbono.

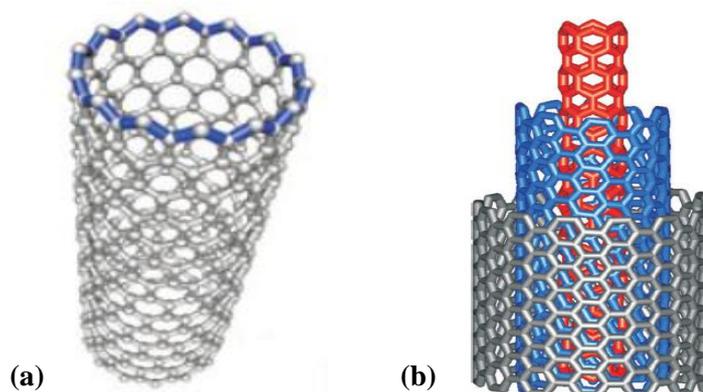


Figura 3.3 – Representação esquemática da estrutura dos nanotubos de carbono: (a) nanotubos de parede simples (SWCNT); (b) nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT); [33].

Para além das considerações relativamente ao número de folhas de grafeno que constituem os NTCs, existem também inúmeras possibilidades de arranjos dependendo do modo como a folha de grafeno é enrolada, característica diretamente relacionada com o vetor quiral (Ch), perímetro circunferencial do tubo. Dependendo do valor deste vetor, os NTCs apresentam arranjos distintos: (i) “cadeira de braços” (*armchair*), (ii) *zigzag*, e (iii) quiral. Todos estes arranjos permitem propriedades de condução elétrica distintas aos nanotubos formados, sendo que os do tipo *armchair* são condutores, enquanto os restantes, quiral e *zigzag*, podem ser condutores ou semicondutores [32].

3.4 Polímeros Condutores

A utilização de polímeros condutores tem vindo a ter um maior interesse ao longo dos últimos anos devido à sua capacidade de combinar as características elétricas, eletrónicas, magnéticas e óticas de um metal com as propriedades mecânicas e o fácil processamento de um polímero num único material. Devido a estas propriedades, os polímeros condutores têm sido cada vez mais incorporados nas mais diversas áreas, como a construção civil, telecomunicações, sistemas aeroespaciais, sistemas de transporte de sinal elétrico, entre outros [34].

Os compostos poliméricos que utilizam nanocompósitos à base de carbono têm recebido cada vez mais uma especial atenção tanto a nível da investigação, como a nível industrial. Este crescente interesse surge uma vez que a adição de uma pequena quantidade a uma matriz polimérica, que por norma é um composto isolante, resulta num composto com uma condutividade elétrica elevada, por vezes num aumento de muitas ordens de grandeza. No entanto, é necessário que esta adição seja feita de forma controlada e em pequenas

quantidades, de modo a preservar as suas propriedades mecânicas, visto que, para concentrações muito elevadas, pode ocorrer a formação de aglomerados [35].

Quando se fala em nanocompósitos poliméricos condutores existe sempre a preocupação de relacionar a variação da condutividade em função da concentração das partículas condutoras. Uma vez que existe uma concentração crítica a partir da qual ocorre um aumento na condutividade do sistema, este fenómeno é explicado através da teoria de percolação elétrica.

• Teoria da Percolação

Aplicada à condutividade elétrica a teoria da percolação descreve a transição entre o sistema condutor/isolante num compósito, onde a fase condutora fornece um “caminho” condutor através da matriz isolante. O efeito de percolação elétrica é descrito pelo aumento abrupto da condutividade em várias ordens de grandeza [36].

Existem dois mecanismos de condutividade que desempenham papéis muito importantes durante o processo de percolação elétrica em nanocompósitos condutores: o salto eletrónico (*quantum tunneling*) que ocorre à escala nanométrica, e as redes condutoras que existem à microescala. A contribuição destes mecanismos depende sempre da concentração da carga condutora [35].

Tendo por base conceitos de mecânica quântica, sabe-se que os eletrões têm a capacidade de saltar intrapartículas e esta possibilidade é completamente dependente da distância existente entre as cargas condutoras. Assim, quando a concentração das cargas condutoras é muito baixa, é de esperar que a distância entre estas seja grande. Deste modo, o processo de condutividade fica a cargo do mecanismo de salto eletrónico. Por outro lado, quando a distância entre as cargas condutoras diminui com o aumento da concentração das mesmas, algumas destas cargas podem unir-se eletricamente, resultando num mecanismo de redes condutoras em microescala [35].

O limiar da percolação é visível a partir da concentração crítica, x_c , concentração a partir da qual se verifica um aumento abrupto da condutividade. A condutividade dos compósitos poliméricos acima do limiar de percolação é controlada pela concentração de partículas condutoras, por exemplo, os nanotubos de carbono.

A teoria de percolação pode ser utilizada para descrever a dependência da condutividade elétrica em corrente contínua, σ_{DC} , com a concentração de partículas condutoras, Equação 3.5:

$$\sigma_{DC} \approx (x - x_c)^t \quad (3.5)$$

onde x é a concentração das partículas condutoras, t é o expoente crítico e x_c é a concentração crítica a partir da qual ocorre percolação. Os valores da concentração crítica e do expoente crítico são obtidos experimentalmente [37]. O expoente crítico pode tomar valores entre 1,3 e 1,9, o que corresponde aos sistemas bi- e tridimensionais de percolação, respetivamente [38].

Existem diversos fatores que podem afetar o limiar de percolação. Por esta razão, é sempre necessário ter em conta o tipo de nanopartículas condutoras a utilizar, as interações entre as nanopartículas e o polímero, o solvente e a técnica de processamento e as tensões aplicadas à mistura durante a preparação.

• Formação de Poliuretanos

Quimicamente os poliuretanos são caracterizados pela presença da ligação uretano, a qual pode aparecer repetida inúmeras vezes, mas não necessariamente de forma regular. Para além da presença do grupo funcional uretano, outros grupos funcionais podem fazer parte da molécula do polímero, tais como os grupos éter, éster, ureia, amida, etc. O processo mais comum na produção de poliuretanos é a reação de um composto, com dois ou mais grupos hidroxilo, como um isocianato di- ou polifuncional [39]. Na Figura 3.4 [39] encontra-se representada a reação genérica de formação de um poliuretano.

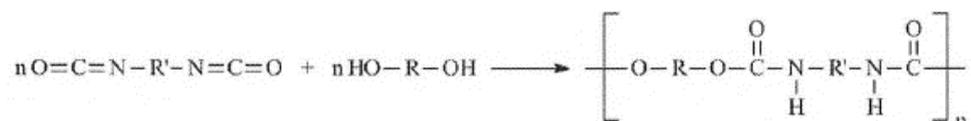


Figura 3.4 – Formação de um poliuretano de cadeia linear [39].

A utilização de catalisadores na produção de poliuretanos é vital, porque afetam não só a velocidade das reações químicas responsáveis pela propagação, extensão e ramificação da estrutura molecular do polímero, como também no grau de conversão [39].

Os catalisadores mais utilizados são as bases de Lewis e compostos organometálicos. Estes são mais específicos para a reação de formação do grupo uretano, sendo que, por norma, os compostos de estanho os mais utilizados [39]. Nesta dissertação o catalisador utilizado foi o dilaurato de dibutilestanho devido a sua capacidade ativar as frações do isocianato e ao seu papel eficaz em quebrar as interações dador/aceitador, resultando na ativação dos grupos hidroxilo da lenhina através da sua maior acessibilidade (particularmente no caso os grupos -OH fenólicos) [40].

3.5 Aplicação de Lenhina em Matrizes Poliméricas e em Sensores Químicos

Nos últimos anos ocorreu uma grande procura de alternativas para o reaproveitamento da lenhina, seja na forma de enchimentos ou como macromonómero (como tal ou com mudanças estruturais) na síntese de novos materiais poliméricos. A lenhina tem despertado grande interesse na produção matrizes poliméricas, devido ao seu baixo custo associado, tornando o custo total de produção dos polímeros muito mais reduzido, acoplado com a utilização de um material renovável [40].

Estas características permitem utilizar a lenhina como macromonómero nas reações de formação de compostos poliméricos. Atualmente, existem várias abordagens para a fabricação de filmes poliméricos com base em lenhina, entre os quais, *Layer-by-Layer*, deposição de Langmuir-Blodgett, deposição física de vapor, adsorção e *drop casting* [41].

A lenhina apresenta na sua constituição uma grande variedade de grupos funcionais, tais como os grupos hidroxilo, carbonilo e carboxílico. A presença destes grupos permite à lenhina ter a capacidade de complexar várias substâncias, como metais de transição, pesticidas e substâncias húmicas. A capacidade de troca iónica e propriedades *redox* da lenhina, permitem que esta seja explorada em sensores químicos [42].

Existem diversos estudos reportados onde se utilizam filmes de lenhina incorporados em sensores químicos. Entre eles, eléctrodos amperométricos e impedimétricos modificados com filmes de lenhina obtidos por deposições de Langmuir-Blodgett e *Layer-by-Layer* foram utilizados para detetar cobre, chumbo, cádmio e substâncias húmicas [43], [44] e pesticidas [45]. São também reportados estudos referentes a eléctrodos modificados com lenhina oxidada que apresentam elevada atividade eletrocatalítica na oxidação do ácido ascórbico [46] e redução do NADH [47].

Todos estes exemplos são baseados em filmes de lenhina, que apresentam, no entanto, algumas desvantagens, como a fraca reprodutibilidade e um tempo de vida útil baixo. Assim, uma abordagem alternativa para a preparação de sensores químicos com base em lenhina pode passar pela sua incorporação na matriz polimérica, aumentando assim a estabilidade e o tempo de vida do material final [42], [48].

Uma vez que a lenhina apresenta uma grande quantidade de grupos hidroxilo reativos, esta pode ser utilizada para a síntese de poliuretanos com monómeros isocianato, formando

assim os grupos uretano. Todavia, os poliuretanos à base de lenhina e a própria lenhina são compostos isolantes, isto é, não apresentam condutividade elétrica, pelo que necessitam de ser dopados para a sua aplicação em sensores químicos ser possível.

Um dos compostos mais utilizados para a dopagem destes materiais são os nanotubos de carbono, devido às suas propriedades mecânicas e elétricas, que permitem atingir limites de percolação muito baixos. Existem diversos estudos publicados que indicam que poliuretanos com base em lenhina *kraft* dopados com nanotubos de carbono com paredes múltiplas possuem um limiar de percolação de 0,18 % (w/w), sendo que estes são, posteriormente, utilizados como membranas poliméricas em sensores químicos potenciométricos com o objetivo de detetar Cu (VI) [42], [49]. Na Figura 3.5 apresenta-se a reação de poliadição entre a lenhina e o poli(propileno glicol) realizada de modo a obter o poliuretano pretendido [49]. Verifica-se que o poli(propileno glicol) terminado com 2,4-TDI reage com um fragmento de lenhina, ligando-se preferencialmente os grupos hidroxilo primários (OH) da lenhina, formando assim o poliuretano pretendido. No entanto, não há estudos reportados onde se utilize lenhina proveniente do processo LignoBoost®.

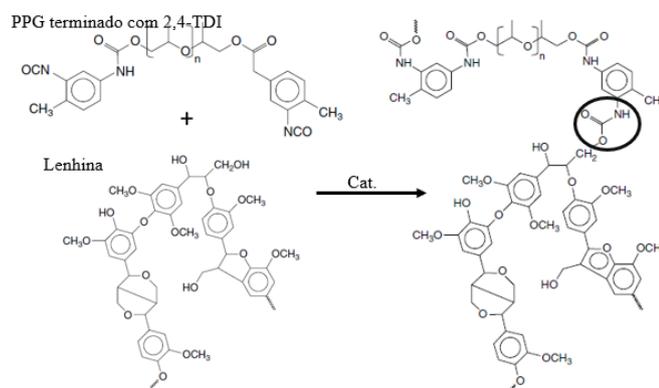


Figura 3.5 – Representação esquemática da reação entre a lenhina e o PPG terminado com 2,4-TDI na presença de catalisador (dilaurato de dibutilestanho). Adaptado de [49].

O trabalho proposto nesta dissertação tem o objetivo de colmatar estas lacunas no estado-da-arte, a partir do estudo da possível utilização de lenhina e de compostos polifenólicos provenientes do licor de cozimento na síntese de membranas poliméricas que, posteriormente, poderão ser utilizadas no revestimento de sensores químicos. Este trabalho contempla a síntese, a caracterização estrutural e elétrica de nano compósitos poliméricos tendo por base compostos polifenólicos como a lenhina e o ácido elágico provenientes da indústria da pasta celulósica. Os resultados obtidos são discutidos na perspetiva da sua aplicação em sensores químicos.

4. Materiais e Métodos

A componente experimental realizada ao longo deste trabalho foi dividida em três etapas distintas. Numa primeira fase, foram realizadas sínteses de polímeros, tendo por base o ácido elágico ou lenhina LignoBoost® e um diisocianato, através de uma reação de poliadição. Primeiramente foi realizada uma síntese sem a adição de nanopartículas condutoras na matriz polimérica e, posteriormente, foram sintetizados polímeros dopados com várias concentrações de NTC, de modo a estudar o efeito da sua adição na condutividade elétrica. Após a realização destas sínteses, procedeu-se à segunda etapa do trabalho que consistiu na caracterização dos poliuretanos. Foram realizadas análises de caracterização estrutural e morfológica e de caracterização elétrica. A última etapa da componente experimental baseou-se na preparação de sensores químicos revestidos com os polímeros sintetizados e na realização de medições potenciométricas em soluções de sais de vários metais.

4.1 Síntese de Poliuretano

A síntese do poliuretano foi realizada num reator com camisa de aquecimento, com agitação e ligado a um banho termostático de modo a permitir um bom controlo da temperatura, sob uma atmosfera de azoto. No processo de síntese dos poliuretanos pretendidos foram utilizados diversos materiais, sendo estes: lenhina LignoBoost®, fornecida pela aluna de doutoramento Fernanda Vieira, através do projeto Impactus entre a Universidade de Aveiro e a empresa Navigator, com as seguintes especificações: teor de inorgânicos, 1,42 %, teor de açúcares, 1,4 %, teor de enxofre, 2,7 %, pureza, 94,5%, $M_w = 1220$ Da, concentração de grupos hidroxilo alifáticos e fenólicos de 3,03 e 3,93 mmol g⁻¹, respetivamente, e C9 fórmula PPU (221,4 g mol⁻¹) C₉H_{6,76}O_{2,95}S_{0,18}(OCH₃)_{1,41}, ou ácido elágico (Acros Organics, 97 % pureza); poli(propileno glicol) 2,4-diisocianato (PPGDI) de tolueno terminado (TDI), com $M_n \approx 2300$ Da, (Sigma-Aldrich); dilaurato de dibutilestano (Sigma-Aldrich, 95 % pureza) e nanotubos de carbono (pureza > 95 %, Nanocyl-3150, comprimento de 1-5 µm e diâmetro de 5-10 nm).

A lenhina é um macromonómero constituído por vários grupos hidroxilo que apresentam diferentes reatividades. Para além destes, ainda possui outros grupos que podem reagir como os grupos hemiacetais/hemicetais e grupos carboxilo. Deste modo, é necessário garantir que o grupo isocianato se encontra em excesso na reação. Assim, tendo por base estudos anteriormente realizados, foi estabelecida uma razão entre os grupos NCO/OH de

Materiais e Métodos

1,5 [42], [49]. De seguida, são apresentados todos passos realizados para a obtenção dos polímeros pretendidos.

Iniciou-se a síntese pesando 250 mg de ácido elágico/lenhina. Para a síntese dos polímeros dopados foram adicionadas 5, 10, 12,5, 20, 25 e 35 mg de nanotubos de carbono, que correspondem a concentrações de 0,2 %, 0,4 %, 0,5 %, 0,8 %, 1,0 % e de 1,4 % (w/w) no polímero, respetivamente. Para as sínteses de polímeros dopados é necessário garantir a homogeneidade da mistura de lenhina/ácido elágico com os nanotubos de carbono antes de iniciar a reação. Para tal, estes foram misturados utilizando um almofariz, de forma a obter um pó fino e homogéneo. De seguida, a lenhina/ácido elágico ou a mistura com NTCs foram colocados no reator e seguidamente, foi adicionado à mistura aproximadamente 2,7 mL de PPGDI. Após esta adição, a mistura ficou em agitação durante cerca de 60 minutos, a uma temperatura de 40 °C, com vista a obter uma solução viscosa homogénea. Todos os cálculos realizados para determinar a quantidade de reagente a utilizar nas várias sínteses encontram-se no Anexo A.

Conseguida a homogeneidade da mistura, a temperatura foi aumentada para 60 °C durante cerca de 20 minutos, sendo por fim adicionados 0,05 mL de dilaurato de dibutilestanho. Esta adição tem como propósito catalisar a reação, ativando os grupos isocianato. Passados aproximadamente 5 minutos após a adição do catalisador, é necessário parar a reação, para evitar um aumento excessivo da viscosidade da mistura reacional. A mistura reacional foi removida do reator e depositada, em primeiro lugar, sob o eletrodo de trabalho e o restante numa placa de Petri. O filme formado na placa de Petri foi colocado numa estufa durante cerca de 4 horas a uma temperatura de 60 °C, obtendo-se por fim uma membrana polimérica fina e de tom escuro, Figura 4.1. Na Figura 4.2 encontra-se representada a montagem experimental utilizada na síntese dos polímeros.

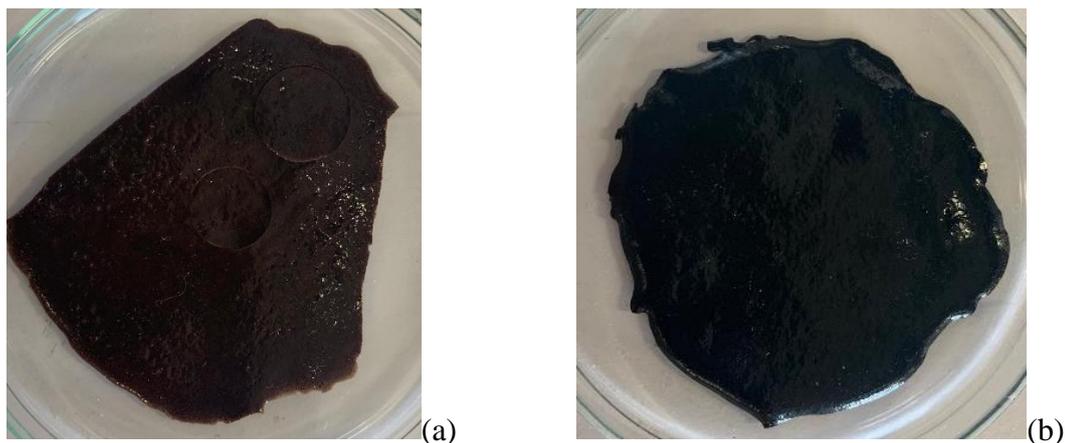


Figura 4.1 – Poliuretano com base em lenhina LignoBoost® e poliuretano dopado com 1,4 % (w/w) de NTCs.

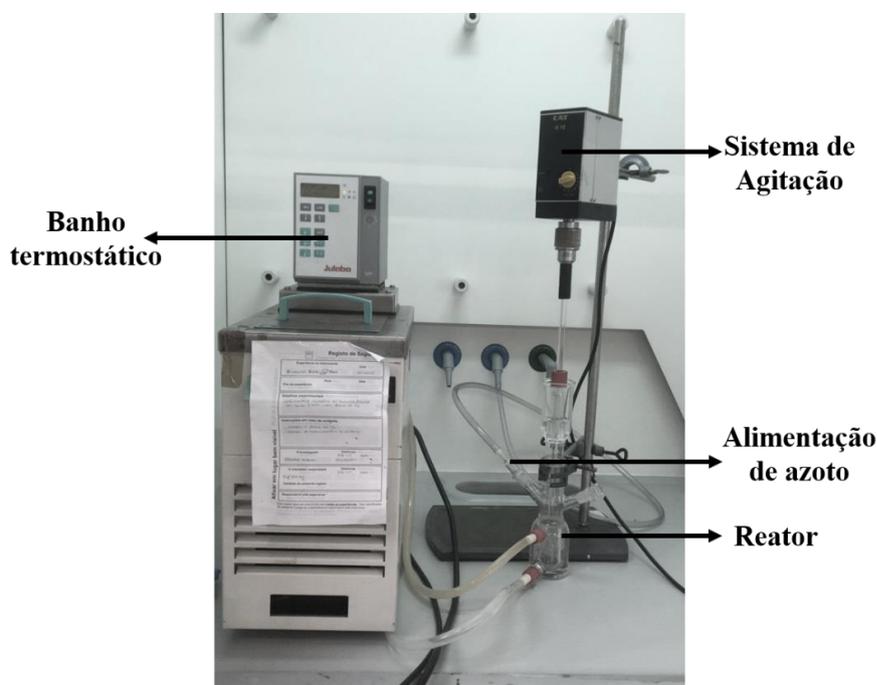


Figura 4.2 – Montagem experimental utilizada na síntese de polímeros.

4.2 Caracterização Estrutural dos Poliuretanos

4.2.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) é uma técnica que se baseia no facto de as ligações químicas das moléculas possuírem frequências de vibração específicas. Um espectro de infravermelhos (IV) é obtido quando a radiação incide numa amostra, a diferentes frequências, e ocorre absorção de radiação incidente a um determinado comprimento de onda. Assim, através desta técnica é possível identificar, de forma precisa, os grupos funcionais presentes nos materiais em análise [50].

Os espectros de infravermelhos dos poliuretanos sintetizados foram recolhidos num espectrómetro Bruker Platinum ATR Alpha, na zona dos 4000 aos 500 cm^{-1} , com 64 scans e 4 cm^{-1} de resolução.

4.2.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) é uma técnica de análise térmica utilizada em larga escala nas diversas áreas de investigação. Apresenta a capacidade de cobrir uma vasta gama de temperaturas, permitindo identificar efeitos térmicos, usando quantidades muito pequenas de amostra. Através do DSC é possível determinar capacidades caloríficas, calores de transição, dados cinéticos, pureza de amostras e a sua cristalização. Existem dois tipos de análise de DSC: por fluxo de calor e de compensação de potência [51].

Para a determinação da temperatura de transição vítrea foi utilizado um calorímetro diferencial de varrimento Perkin Elmer Diamond DSC. Para a realização desta análise, as amostras de polímero sintetizados com cerca de 10 mg foram seladas em cápsulas de alumínio e analisadas a uma velocidade de aquecimento de 10,00 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre os -100,00 $^{\circ}\text{C}$ e os 50,00 $^{\circ}\text{C}$ sob uma atmosfera de azoto com fluxo de 40,00 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.2.3 Termogravimetria (TGA)

A Termogravimetria (TGA) é uma técnica de análise térmica através da qual se permite determinar a variação da perda de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. Esta técnica é principalmente utilizada para caracterizar a estabilidade térmica de materiais, assim como para estudar a cinética dos processos físico-químicos que ocorrerem na amostra em análise [52].

As curvas de TGA foram obtidas recorrendo ao equipamento SETSYS Setaram, sob uma atmosfera de azoto, com um aumento de temperatura de 10,00 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e numa gama de temperatura entre a temperatura ambiente e os 800,00 $^{\circ}\text{C}$.

4.2.4 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) é uma das técnicas mais utilizadas no estudo das estruturas e da morfologia dos materiais. Nesta técnica é utilizado um feixe de eletrões (primários), cuja função é varrer a superfície da amostra em estudo. Os eletrões, ao chocarem com a amostra sólida, podem ser refletidos ou absorvidos, produzindo vários

sinais, dependendo das interações que ocorrem com os átomos da amostra. Esses sinais são detetados, amplificados e, posteriormente, convertidos num sinal visível [53].

As análises de SEM foram levadas a cabo no microscópio Hitachi S-4100 e as amostras, antes de serem analisadas, foram revestidas com carbono.

4.3 Caracterização Elétrica dos Poliuretanos

De modo a compreender as propriedades elétricas dos poliuretanos sintetizados foram realizados dois tipos de caracterização elétrica: uma através da medição em regime de corrente contínua (DC) e outra em regime de corrente alternada (AC).

4.3.1 Condutividade em Corrente Contínua

As medições da condutividade em corrente contínua tiveram como principal foco o estudo da capacidade de condução elétrica dos polímeros sintetizados, de modo a determinar se estes possuíam condutividades elevadas o suficiente para serem utilizados em sensores químicos. O cálculo da condutividade DC, (σ_{dc}), foi efetuado de acordo com a lei de Ohm, Equação 4.1:

$$V = R_e I \quad (4.1)$$

onde V é a diferença de potencial aos terminais da amostra, I a intensidade de corrente que atravessa a amostra e R a resistência. A resistividade de um material é dada por:

$$\rho = R_e \times \frac{A}{d} \quad (4.2)$$

em que ρ é a resistividade do material, A é a área da amostra, d a sua espessura e como a relação entre a condutividade (σ) e a resistividade é dada por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4.3)$$

Conclui-se que a condutividade DC pode ser representada pela Equação 4.4:

$$\sigma_{dc} = \frac{1}{V} \times \frac{A}{d} \quad (4.4)$$

A condutividade elétrica é uma característica física que depende do número de portadores de carga e da mobilidade desses mesmos portadores. Sendo que estes dois fatores dependem do valor da temperatura, na maior parte dos casos esta dependência pode ser expressa pela Equação 4.4, denominada de Equação de Arrhenius. Com base na Equação 4.5

é possível calcular a energia de ativação realizando uma linearização da expressão, sendo que esta é proporcional ao declive da reta obtida.

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right)} \quad (4.5)$$

onde σ_0 é o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, K_B a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta.

As medições de Condutividade em Corrente Direta foram levadas a cabo por um sistema que consiste numa fonte de tensão variável e num eletrómetro Keithley 617. Foram feitas medições com e sem variação de temperatura. As medições a temperatura constante, 27°C, foram feitas com variação da tensão aplicada na amostra numa gama de 0 V e 100 V, num compasso de 25 V. As medições realizadas em função da temperatura, tiveram por base a utilização de um criostato de banho que pode operar entre os -193 °C e os 127 °C. As medições foram efetuadas a partir dos -73 °C até aos 107 °C, num compasso de 5 °C com uma tensão constante de 50 V. Durante toda a medição a amostra esteve numa atmosfera de azoto de modo a minimizar gradientes de temperatura entre diferentes pontos da amostra.

4.3.2 Espectroscopia de Impedâncias

A Espectroscopia de Impedâncias é uma técnica em que um sinal sinusoidal de corrente alternada (AC) de tensão ou corrente, com valor de amplitude e frequência conhecida, é imposto numa amostra para que a resposta em amplitude ou fase, seja monitorizada. A medição da diferença de fase e da amplitude, *i.e.* a impedância, é utilizada numa vasta área de aplicações como em estudos de corrosão, membranas, sólidos iónicos, eletrólitos sólidos, polímeros condutores[23].

As medições em corrente alternada foram feitas utilizando o equipamento Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer, numa gama de frequências de 100 Hz a 10^6 Hz e de temperaturas de -73,00 °C a 127,00 °C, num compasso de 5,00 °C e numa atmosfera de azoto.

4.4 Medições Potenciométricas

Após a síntese e caracterização dos poliuretanos, procedeu-se ao revestimento e subsequentes medições potenciométricas dos sensores. Os sensores utilizados em todas as experiências eram *screen-printed electrodes* (SPE) com os elétrodos de trabalho e auxiliar de carbono e o elétrodo de referência de prata, da DropSens (Espanha). Estes foram revestidos de dois métodos distintos: (i) contacto sólido mais membrana polimérica; e (ii) apenas membrana polimérica.

Antes de proceder ao revestimento do eléctrodo de trabalho, de ambos os modos, é necessário realizar a limpeza inicial do sensor recorrendo a uma solução de H_2SO_4 (50 mmol L^{-1}) através de voltamétrie cíclica, numa sessão de três ciclos, numa gama de potencial de $0,2 \text{ V}$ a $1,2 \text{ V}$, numa velocidade de varrimento de $0,05 \text{ V s}^{-1}$. Após esta limpeza o eléctrodo de trabalho do sensor foi revestido.

No método (i) o sensor foi revestido, em primeiro lugar, com a camada de contacto sólido de polianilina e só depois procedeu-se à aplicação da membrana polimérica. A deposição da camada de contacto sólido é feita através de voltamétrie cíclica numa sessão de 80 ciclos, numa gama de potencial de $0,23 \text{ V}$ a $0,85 \text{ V}$, num compasso de $0,05 \text{ V s}^{-1}$. Seguidamente, o sensor foi colocado numa solução de HCl ($0,10 \text{ M}$), durante duas horas. Por fim, procede-se à colocação da membrana polimérica, poliuretano com base em lenhina LignoBoost[®] dopada com $1,4 \text{ \% (w/w)}$ de NTCs sob o eléctrodo de trabalho, que se realiza do mesmo modo em ambos os métodos.

A deposição da membrana é feita 5 minutos após a adição do catalisador na síntese, quando a mistura ainda esteja líquida o suficiente de forma a facilitar a deposição da gota no eléctrodo. Uma vez depositada a membrana polimérica nos sensores, estes são colocados a secar à temperatura ambiente. Na Figura 4.3 é apresentado um sensor revestido com o poliuretano sintetizado.



Figura 4.3 – Sensor utilizado nas medições potenciométricas.

O estudo da sensibilidade dos sensores foi feito através de calibrações com várias soluções de catiões de sódio, cálcio, cádmio, chumbo, cobre (II) e crómio da Panreac Química S.A.U, Barcelona, e nitrato de mercúrio (II) da Fluka. Os testes de sensibilidade foram realizados recorrendo a solução tampão de 2-amino-2-hidroximetil-propano-1,3-diol (TRIS) com uma concentração de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ e com pH 7 ou de ácido clorídrico (HCl) com concentração de $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ com pH 2, para o dicromato de potássio, numa gama de concentração de $1,00 \times 10^{-6}$ a $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Todos os cálculos de

volumes de solução a adicionar à solução tampão, de forma, a obter a concentração pretendida em cada ponto da calibração, encontram-se apresentados no Anexo A.

Foi realizado também um estudo de sensibilidade do sensor ao potencial redox utilizando soluções de ferro/ferri cianeto de potássio oxidação/redução do par *redox* $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. A razão entre a forma oxidada e reduzida foi deste 0,001 até 1000, numa solução com concentração total de $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Todas as soluções utilizadas nas medições potenciométricas foram preparadas com água ultrapura ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

Os parâmetros da Equação de Nerst, Equação 3.1, isto é, o declive da função eletrodo e o potencial padrão foram calculados recorrendo à regressão linear das várias retas de calibrações efetuadas. De notar que foram feitas pelo menos três réplicas para cada teste de sensibilidade dos vários iões metálicos.

Por fim, foram determinados os valores de coeficiente de seletividade potenciométrico do sensor através do método da concentração do ião de interferência constante. Este método consiste em realizar medições potenciométricas numa solução com uma concentração de ião de interferência constante, $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, e concentrações variáveis do ião primário, neste caso na gama de $1,00 \times 10^{-6}$ a $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Seguidamente, foram representados graficamente os valores do potencial obtido em função do logaritmo da concentração do ião primário. A interseção das linearizações extrapoladas desta representação gráfica indica o valor da concentração do ião primário que deve ser utilizada para calcular o coeficiente de seletividade potenciométrico, através da Equação 4.6 [30].

$$K_{IJ}^{Pot} = \frac{\alpha_I}{\alpha_J^{\frac{z_I}{z_J}}} \quad (4.6)$$

onde K_{IJ}^{Pot} é o coeficiente de seletividade potenciométrico, α_I e α_J correspondem à atividade do ião primário e de interferência, respetivamente, e z_I e z_J as cargas dos mesmos iões.

5. Análise e Discussão de Resultados

O presente capítulo é dedicado à apresentação e discussão dos resultados obtidos relativamente à caracterização dos polímeros sintetizados e dos sensores revestidos pelos mesmos. Foram realizadas diversas análises de caracterização aos polímeros à base de lenhina LignoBoost® e de ácido elágico dopados, ou não, com partículas condutoras. No entanto, apenas os poliuretanos que foram dopados com nanotubos de carbono foram utilizados como revestimento dos sensores potenciométricos.

5.1 Caracterização Estrutural dos Poliuretanos com base em Lenhina LignoBoost® e Ácido Elágico

5.1.1 Análise de FTIR

Os polímeros sintetizados, dopados ou não de partículas condutoras foram analisados pela técnica de FTIR, de modo a verificar a formação das ligações uretano durante o processo de polimerização e estudar a influência da presença de NTCs no polímero. Na Figura 5.1 e Figura 5.2 encontram-se os espectros de infravermelho obtidos para o ácido elágico (97 %) e do poliuretano à base de ácido elágico e os espectros para a lenhina LignoBoost® e do poliuretano à base desta, respetivamente.

Pela análise dos espectros de infravermelho verifica-se, em ambos os casos, uma diminuição significativa da intensidade de sinal situado na zona entre 3400-3600 cm^{-1} , correspondente a banda das ligações hidroxilo (-OH) da lenhina e do ácido elágico [54]. Esta redução evidencia que houve consumo dos grupos hidroxilo em ambos os compostos durante a reação de polimerização com o diisocianato. A formação do grupo uretano (-O-(C=O)-NH-) é confirmada pela presença de várias bandas características nos espectros dos poliuretanos: (i) aos 1728 cm^{-1} verifica-se a presença da ligação C=O; (ii) aos 1372 cm^{-1} encontra-se um pico de intensidade que corresponde à ligação O-CO do grupo uretano; (iii) aos 3299 cm^{-1} e aos 1536 cm^{-1} observa-se a existência de duas bandas que são atribuídas à ligação NH no grupo uretano, primeira e segunda banda do grupo amina [54].

A presença do macromonómero PPGDI é evidenciada pela presença de uma banda de grande intensidade aos 1090 cm^{-1} e que está associada às ligações C-O, enquanto os sinais a 2969 e 2866 cm^{-1} correspondem às ligações CH, CH₂ e CH₃ [54]. Verifica-se também que

os grupos isocianato foram consumidos na reação de polimerização devido à ausência do seu pico característico nos 2250-2275 cm^{-1} .

Tendo por base os resultados obtidos pelos espectros infravermelhos é possível concluir que houve formação do poliuretano pretendido.

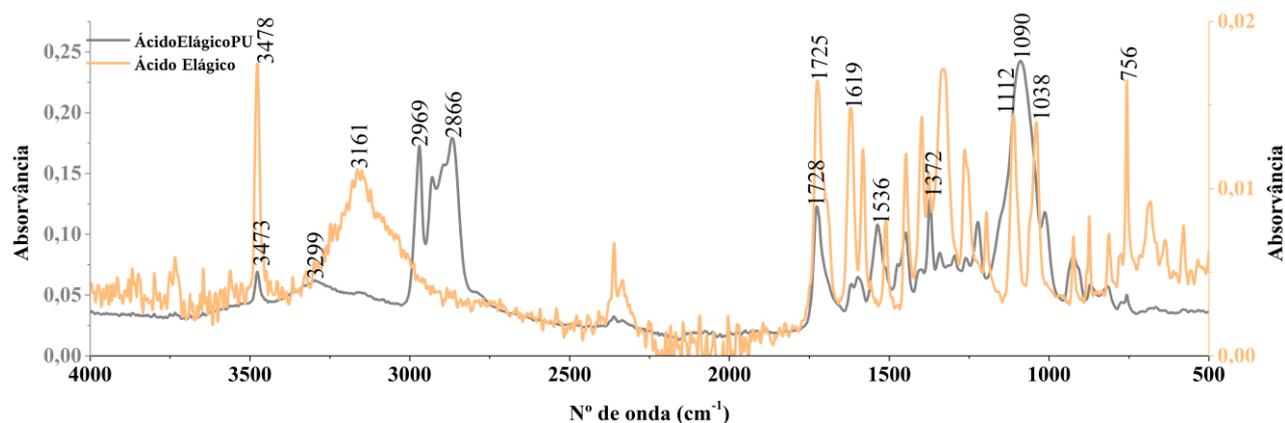


Figura 5.1 – Espectro IV do ácido elágico e do poliuretano com ácido elágico (ÁcidoElágicoPU).

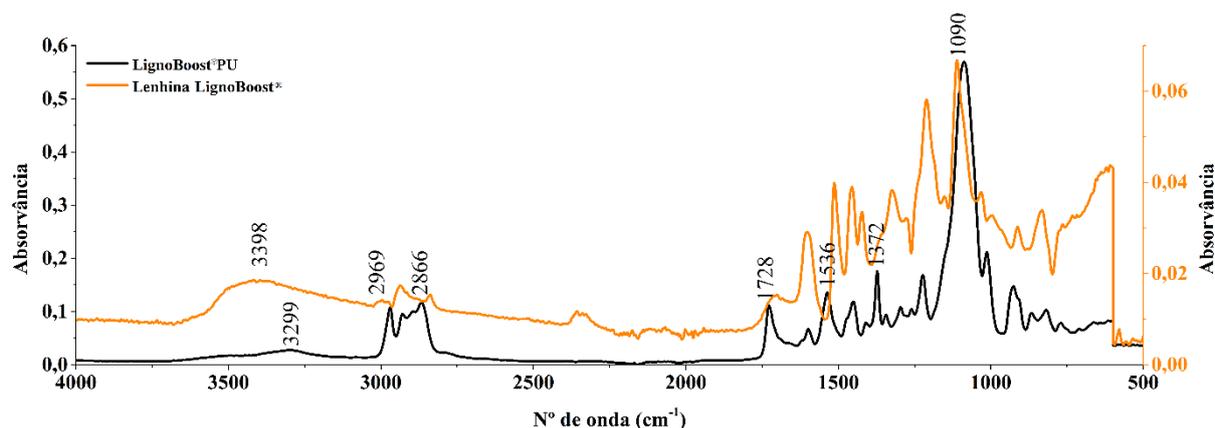


Figura 5.2 – Espectro IV da lenhina LignoBoost® e do poliuretano com lenhina LignoBoost® (LignoBoost®PU).

A partir da Figura 5.3 verifica-se que não existem diferenças notórias entre os espectros dos polímeros dopados e os não dopados, tanto para o caso da lenhina LignoBoost® como para o ácido elágico. Este resultado vai de encontro ao esperado, visto que os polímeros são dopados com uma pequena quantidade de nanotubos de carbono, não interferindo na intensidade dos picos.

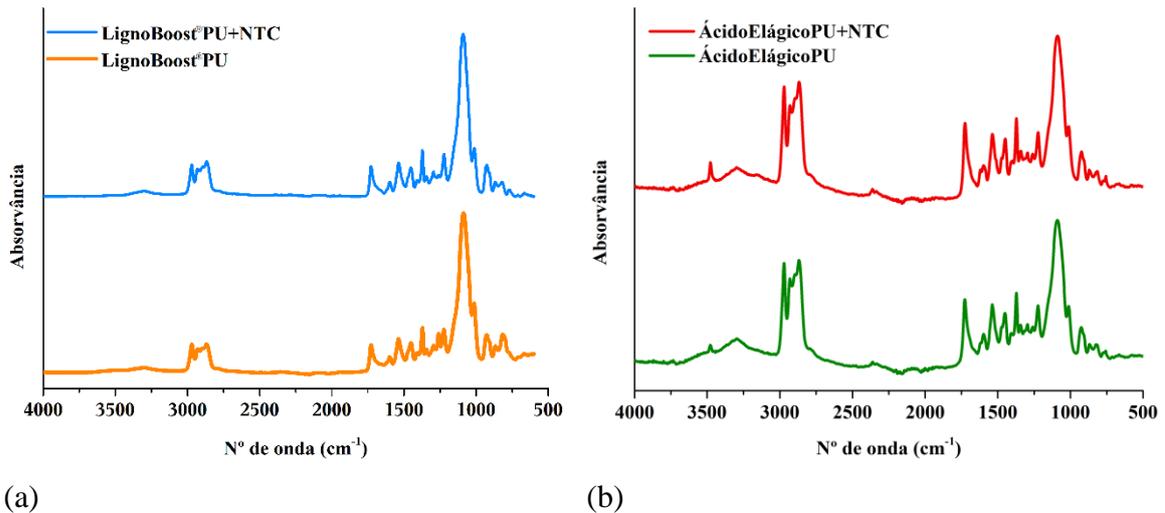


Figura 5.3 – Comparação entre os espectros de FTIR entre os polímeros dopados com 0,8% de NTCs e não dopados: (a) Polímeros com base em lenhina LignoBoost®; (b) Polímeros com base em ácido elágico.

5.1.2 Análise de DSC

As análises de Calorimetria Diferencial de Varrimento foram realizadas aos dois poliuretanos em estudo, poliuretano com lenhina LignoBoost® e o poliuretano com ácido elágico. Na Figura 5.4 encontram-se os termogramas de DSC dos poliuretanos em estudo.

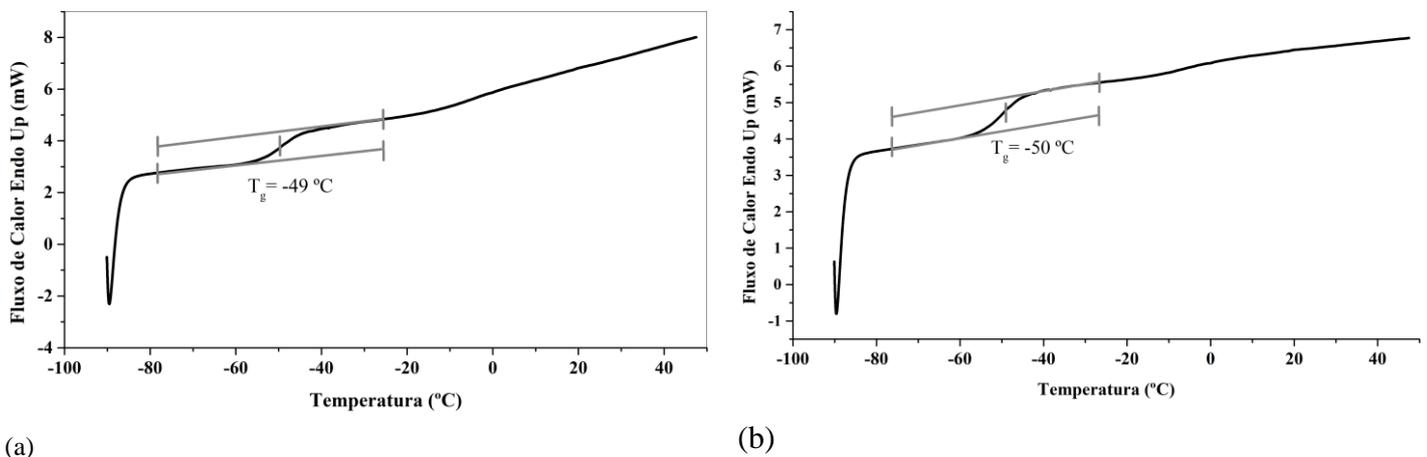


Figura 5.4 – Termograma DSC dos poliuretanos em estudo: (a) com base em ácido elágico e (b) com base em lenhina LignoBoost®.

Através dos termogramas de ambos os polímeros, foi possível determinar o valor das suas temperaturas de transição vítrea. Ambos os polímeros apresentam valores de T_g abaixo da temperatura ambiente, revelando ter um comportamento “auto-plastificante”. Isto é, apresentam as propriedades necessárias para funcionar como uma membrana seletiva a iões sem ter a necessidade de adição de qualquer plastificante [49], [55]. Estes valores de temperatura de transição vítrea baixos estão associados à prevalência de segmentos flexíveis das cadeias de PPGDI, que é o componente maioritário do polímero, e à possível

desintegração das moléculas de lenhina e ácido elágico. Conclui-se assim que ambos os polímeros sintetizados podem ser utilizados para o fabrico de membranas poliméricas usadas em sensores químicos potenciométricos.

5.1.3 Análise de TGA

As curvas de Termogravimetria para a lenhina LignoBoost® e para os poliuretanos baseados nesta lenhina, encontram-se na Figura 5.5. As curvas de TGA representam a perda de massa das amostras em relação à temperatura de degradação térmica. Em ambas as representações gráficas, encontra-se também a curva da primeira derivada da TGA (DTGA) que corresponde à velocidade de perda de massa da amostra em função da temperatura. Na Tabela 5.1 encontram-se os valores de temperatura à qual ocorre degradação de 50 % da amostra, a temperatura à qual a velocidade de perda de massa é mais elevada e também a percentagem de resíduo obtido.

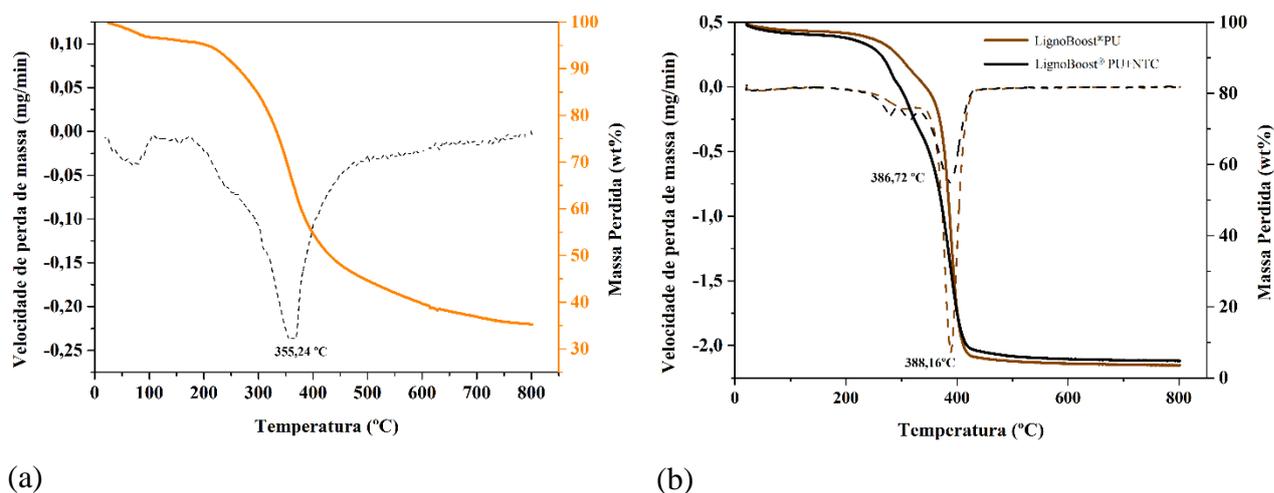


Figura 5.5 – Curvas de TGA de (a) lenhina LignoBoost® e (b) poliuretanos baseados em lenhina LignoBoost® sem e com 0,8 % de NTC.

Tabela 5.1 – Características de estabilidade térmica das matrizes poliméricas em estudo.

	Temperatura para perda de 50 % de massa (°C)	T _{vmáx} (°C)	Resíduo (%)
Lenhina LignoBoost®	431,06	355,24	35,15
LignoBoost®PU	384,75	389,16	3,55
LignoBoost®PU+NTC	370,77	386,72	4,80

Analisando a curva de TGA da lenhina LignoBoost® verifica-se que ocorre uma pequena perda de massa entre os 50-100 °C, correspondente muito provavelmente à perda

de humidade. Segue-se a degradação térmica da lenhina que abrange uma ampla gama de temperaturas, entre os 250-650 °C. A decomposição térmica até aos 300 °C pode ser atribuída à degradação dos grupos funcionais individuais e à clivagem da maior parte das ligações C-C e C-O [49]. Verifica-se que aos 600 °C existe apenas 40 % da massa da amostra inicial e, até atingir-se os 800 °C, ocorre apenas uma diminuição de aproximadamente 5 % de massa, obtendo-se uma percentagem de 35,15 % de resíduos não voláteis. Esta quantidade de resíduos transmite estabilidade térmica a altas temperaturas, podendo estar associada ao elevado grau de ramificação da lenhina e à formação de estruturas aromáticas extremamente condensadas. Quanto maior é o grau de ramificação e mais condensada é a lenhina, mais facilmente esta sofre um rearranjo estrutural e ocorre formação de carvão vegetal [56].

A incorporação da lenhina na matriz polimérica através da polimerização com o PPGDI leva a uma melhor estabilidade térmica do poliuretano formado, o que foi confirmado através da curva de TGA onde se observa que o PU é estável até aproximadamente os 300 °C. Este comportamento pode ser justificado pelo consumo dos grupos hidroxilo presentes na lenhina que reagem com o isocianato, formando os grupos uretano, diminuindo assim a quantidade de grupos funcionais suscetíveis a decomposição térmica [49].

Quando se comparam as curvas de TGA dos poliuretanos dopados ou não com nanotubos de carbono verifica-se que não existem diferenças significativas no seu comportamento térmico. Observa-se apenas uma pequena diminuição no valor da temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima para o poliuretano dopado, 386,72 °C, em comparação com os 389,16 °C do polímero não dopado. Este resultado pode estar relacionado com a formação de agregados entre a lenhina e os nanotubos de carbono, visto que estes resultam numa matriz polimérica menos uniforme. Quando ocorre a formação de agregados entre a lenhina e os nanotubos de carbono, torna-se impossível a lenhina estar disponível para reagir com o isocianato, uma vez que os grupos hidroxilo se tornam inacessíveis.

5.1.4 Análise de SEM

A análise por microscopia eletrónica de varrimento permitiu avaliar as interações entre a lenhina LignoBoost® e os nanotubos de carbono (1,4 % (w/w)). Analisando a Figura 5.6 verifica-se que a lenhina permite uma melhor dispersão dos NTCs, que têm a tendência de formar aglomerados. Isto é possível observar a partir dos filamentos bem orientados de

nanotubos que formam uma rede bem organizada e complexa que envolve a superfície da lenhina. Quando se aumenta a ampliação da escala dos micrómetros para a escala dos nanômetros é possível visualizar de forma mais clara a dispersão dos NTCs na mistura. A formação desta rede de nanopartículas condutora em volta da lenhina permite que esta sofra um aumento considerável da sua condutividade elétrica.

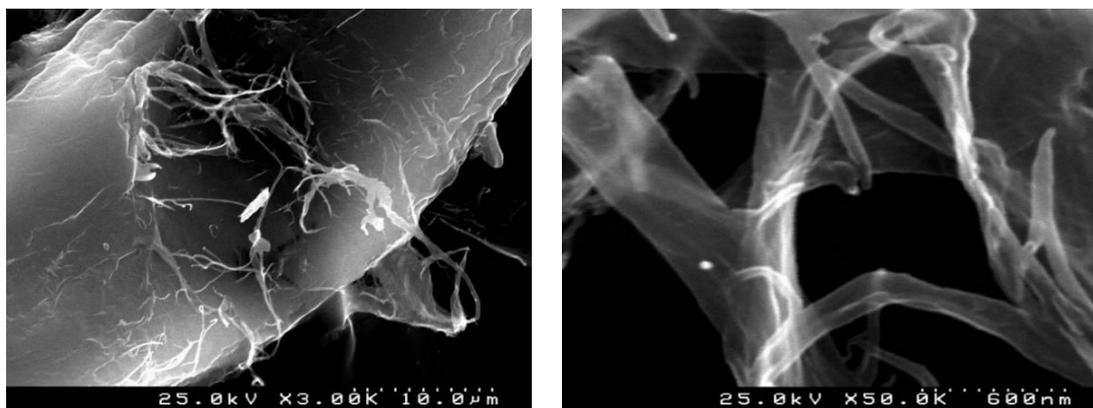
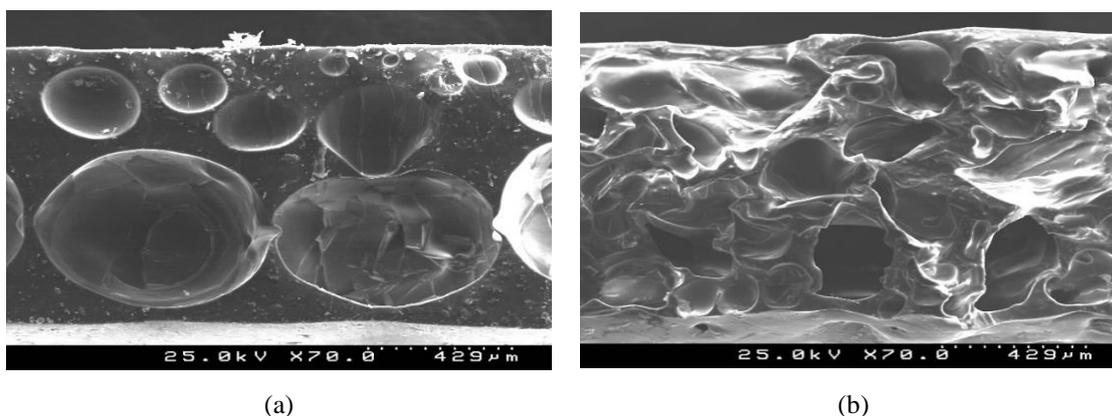


Figura 5.6 – Imagens SEM da mistura lenhina LignoBoost® com nanotubos de carbono 1,4 % (w/w).

Este comportamento mantém-se após a reação com poli(propileno glicol) durante a síntese do poliuretano, que resulta na formação de uma rede tridimensional entre os três compostos.

Foram também analisadas as superfícies de corte dos polímeros sintetizados dopados ou não com nanopartículas condutoras, Figura 5.7. Observa-se que ambos os polímeros possuem uma estrutura muito porosa; no entanto, os polímeros não dopados apresentam uma estrutura mais bem definida (Figura 5.7.a), comparativamente aos polímeros dopados, que exibem uma estrutura mais irregular (Figura 5.7.b).



(a)

(b)

Figura 5.7 – Imagens de SEM da secção de corte dos poliuretanos formados: (a) poliuretano não dopado; (b) poliuretano dopado com 1,4 % (w/w) de NTC.

5.2 Caracterização Elétrica dos Poliuretanos com base em Lenhina LignoBoost® e Ácido Elágico

5.2.1 Análise de Condutividade DC

- Medições a Temperatura Constante

As medições da condutividade em corrente contínua foram realizadas utilizando amostras dos filmes de poliuretano sintetizados com 12 mm de diâmetro a uma temperatura constante de 27,00 °C. Numa primeira fase foi apenas estudada a condutividade de poliuretanos não dopados, valores apresentados na Tabela 5.2. Através destes resultados é possível afirmar que estes poliuretanos são materiais isolantes, não podendo assim ser utilizados como membranas seletivas a iões em sensores químicos potenciométricos.

De modo a aumentar a condutividade elétrica destes materiais, foi estudado o efeito da adição de nanotubos de carbono em ambas as matrizes poliméricas, de modo avaliar o seu efeito na condutividade elétrica do polímero. Inicialmente foram adicionadas concentrações de NTC de 0,8 e 1,4 %, estes valores foram definidos tendo em conta estudos anteriores [49] e porque adicionar mais que 1,5 % de nanotubos de carbono não seria viável tendo em conta o seu custo e a probabilidade de estes formarem aglomerados. Na Tabela 5.2 encontram-se os resultados obtidos de condutividade DC.

Tabela 5.2 – Condutividade DC das matrizes poliméricas em estudo.

	$\sigma_{DC} \text{ (S}\cdot\text{m}^{-1}\text{)}$
LignoBoost®PU	$1,80 \times 10^{-10}$
LignoBoost®PU+0,8%NTC	$4,77 \times 10^{-6}$
LignoBoost®PU+1,4%NTC	$5,37 \times 10^{-4}$
ÁcidoElágicoPU	$7,68 \times 10^{-10}$
ÁcidoElágicoPU+0,8%NTC	$1,56 \times 10^{-9}$
ÁcidoElágicoPU+1,4%NTC	$1,12 \times 10^{-7}$

Em relações os poliuretanos com base em ácido elágico dopados com 0,8 % e 1,4% de nanotubos de carbono, verifica-se que os valores de condutividade elétrica obtidos continuam a ser muito baixos. Após esta adição, seria de esperar um aumento significativo da condutividade, de várias ordens de grandeza, em relação ao polímero não dopado, o que não se verificou. Estes resultados podem estar associados à estrutura molecular do ácido elágico, que dificulta a formação de uma rede condutora tridimensional com os nanotubos de carbono, o que leva a que o aumento da condutividade não tenha sido significativo. De

modo a obter-se valores de condutividade elétrica adequados para a utilização em sensores potenciométricos seria necessária a adição de uma quantidade de NTCs muito mais elevada, o que não é viável, visto que estes têm tendência a formar aglomerados.

Em relação aos poliuretanos compostos por lenhina LignoBoost[®], verificou-se que para ambas as concentrações de NTCs, a condutividade obtida é de várias ordens de grandeza superior à obtida no polímero não dopado. Assim, foram realizadas as sínteses de poliuretanos dopados com concentrações intermédias de nanotubos de carbono. A evolução da condutividade DC em função da concentração de NTC a temperatura constante é apresentada na Figura 5.8.

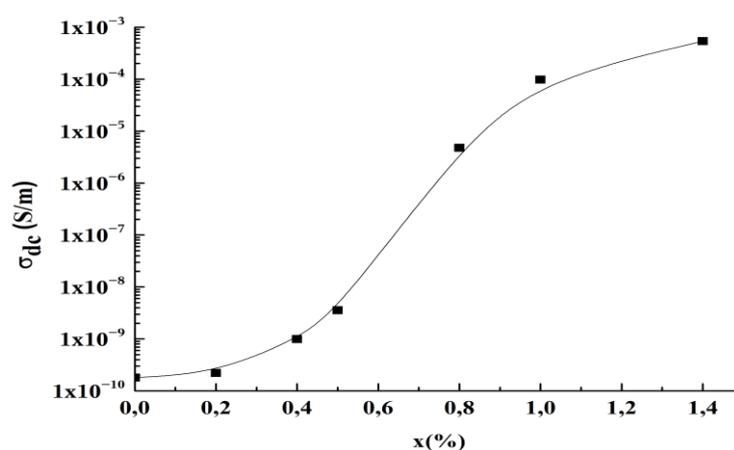


Figura 5.8 – Evolução da condutividade DC em função da concentração de NTC nos poliuretanos a base de lenhina LignoBoost[®].

O limiar de percolação é visível a partir de uma concentração crítica, x_c , onde se verifica um aumento abrupto da condutividade do polímero. Realizando um ajuste dos dados experimentais à Equação 3.5 foi possível determinar a concentração crítica, tendo-se obtido um valor de 0,77% (w/w) de nanotubos de carbono e um valor do expoente crítico de 1,5. No Anexo B encontra-se exposto em maior pormenor o método cálculo utilizado para determinar os valores de x_c e t . Os polímeros sintetizados com valores de concentrações de NTCs superiores a x_c apresentam valores de condutividade elétrica elevados em várias ordens de grandeza comparativamente ao polímero não dopado, verificando-se assim a ocorrência do fenómeno de percolação. A condutividade elétrica destes polímeros é controlada pelas nanopartículas condutoras, os NTCs, tornando-os bons polímeros a ser utilizados em sensores químicos.

- Medições com Variação de Temperatura

A condutividade DC de poliuretanos aumenta de forma exponencial com o aumento da temperatura, o que é uma característica dos compostos poliméricos. Esta relação pode ser traduzida pela Equação de Arrhenius, Equação 4.4, que relaciona a energia de ativação, E_a , a temperatura absoluta, T , e a constante de Boltzmann, k_b , com a condutividade elétrica. Através da linearização desta equação é possível determinar a energia de ativação, visto que o declive da dependência de $\ln(\sigma_{dc})$ com inverso da temperatura é E_a/k_b . Na Figura 5.9 encontra-se representado o logaritmo neperiano da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para os poliuretanos dopados e não dopados com nanotubos de carbono.

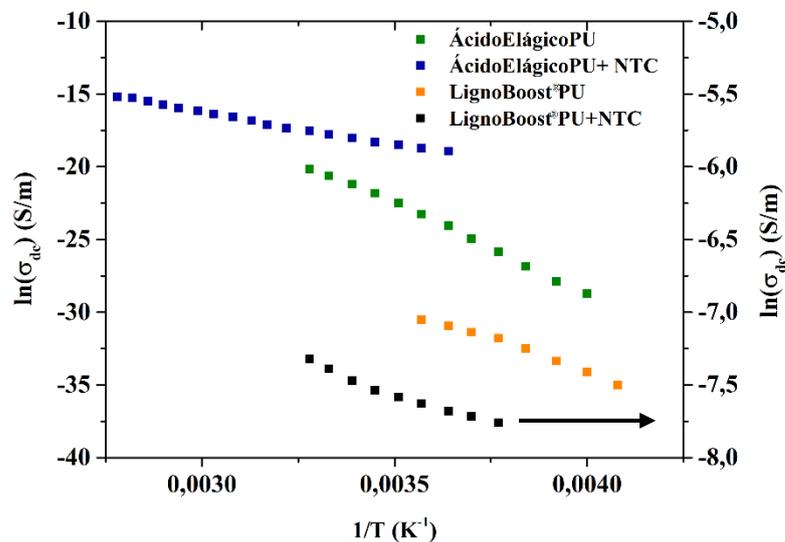


Figura 5.9 – Variação do $\ln(\sigma_{DC})$ com o inverso da temperatura para PUs dopados com 1,4% NTC e não dopados.

Os valores de energia de ativação para os poliuretanos não dopados foram de 1,05 eV e 0,76 eV para os PUs com base em ácido elágico e lenhina LignoBoost®, respetivamente. A adição de 1,4 % (w/w) de nanotubos de carbono às matrizes poliméricas leva a que a energia de ativação destes polímeros decresça para 0,39 eV e de 0,08 eV, respetivamente. Esta diminuição na energia de ativação associada à adição dos nanotubos de carbono na matriz polimérica, significa uma diminuição da energia necessária para que ocorra migração dos elétrons na matriz. Verifica-se que os polímeros baseados em ácido elágico apresentam valores de energia de ativação mais elevados, levando a valores de condutividade elétrica muito baixos, comparativamente aos poliuretanos com base em lenhina LignoBoost®. Estes

resultados vêm confirmar o obtido anteriormente nas medições de condutividade DC com temperatura constante.

5.2.2 Análise de Espectroscopia de Impedâncias

Existem vários modelos na literatura utilizados para interpretar os mecanismos de relaxação subjacentes à dependência da frequência na permitividade complexa, $\varepsilon^*(f) = \varepsilon'(f) - i\varepsilon''(f)$, dos materiais dielétricos. Onde o termo ε' é associado à capacidade de armazenar energia e o termo ε'' à perda dielétrica ou dissipação de energia dentro do material, resultante dos mecanismos de condução, ressonância e relaxamento [57].

As medições de espectroscopia de impedância foram realizadas com variação de frequência e de temperatura para os vários polímeros em base de lenhina. Na Figura 5.10 encontram-se os valores de condutividade AC em função da frequência à temperatura de 77 °C para o polímero não dopado e polímeros dopados com várias concentrações de nanotubos de carbono.

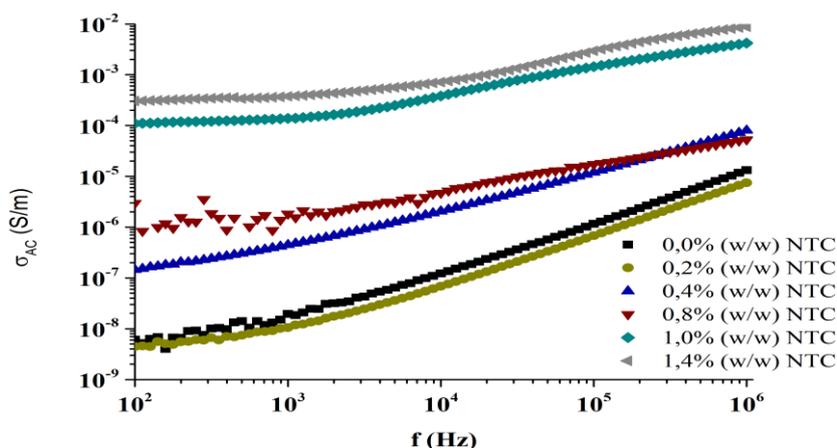


Figura 5.10 – Condutividade AC em função da frequência para o poliuretano à base de lenhina LignoBoost® e para os poliuretanos dopados com várias concentrações de NTC para uma temperatura de 77 °C.

Através da Figura 5.10 é possível identificar dois domínios distintos na variação da condutividade AC em função da frequência. Para baixas frequências verifica-se que os valores de condutividade são quase independentes da frequência, isto é, esta mantém-se constante com o aumento da frequência, tendo valores de condutividade DC. Para os polímeros que são dopados com nanotubos de carbono, verifica-se que quanto maior é a sua concentração maior é o valor da frequência necessária para que ocorra um aumento significativo da condutividade.

Tomando como exemplo o poliuretano dopado com 1,4% (w/w) de NTCs, foi analisado o efeito da temperatura no valor da condutividade elétrica AC com variação da frequência, Figura 5.11.

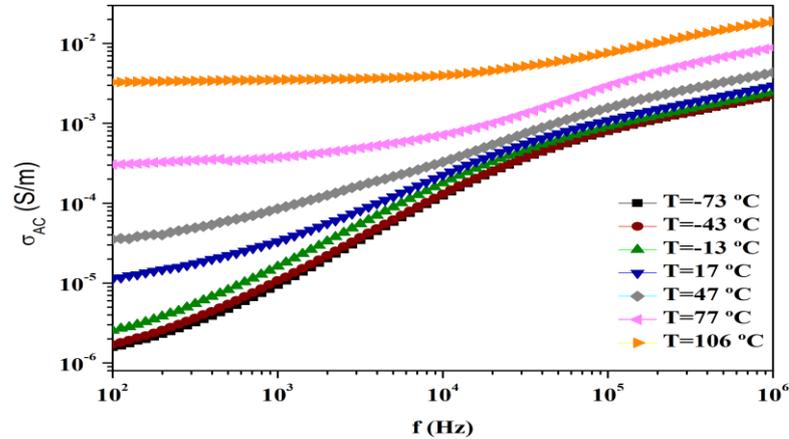


Figura 5.11 – Condutividade AC em função da frequência para o poliuretano dopado com 1,4 % (w/w) de NTCs para vários valores de temperatura.

A partir da Figura 5.11 é possível verificar que com o aumento da temperatura o valor da condutividade AC vai-se tornando cada vez menos dependente da frequência aplicada, verificando-se apenas um pequeno aumento para altas frequências. Para temperaturas mais baixas o aumento da condutividade é mais acentuado com o aumento da frequência.

Os valores da parte real e imaginária da permitividade complexa e os valores de condutividade elétrica AC, σ_{ac} , em função da frequência para os polímeros com base em lenhina não dopado e dopado com 1,4 % (w/w) de NTCs encontram-se na Figura 5.12.

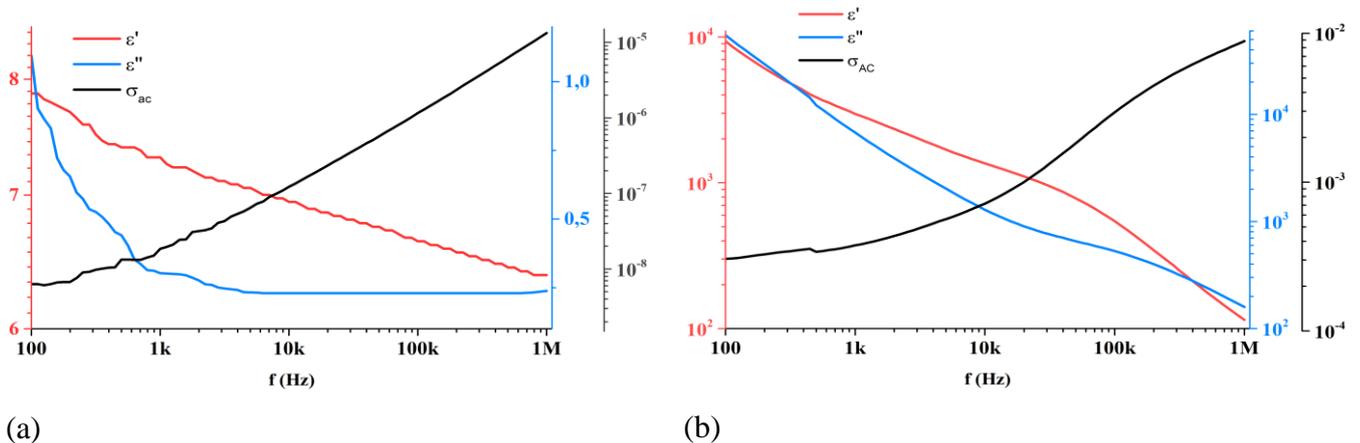


Figura 5.12 – Parte real e imaginária da permitividade complexa e condutividade elétrica, σ_{ac} , em função da frequência a uma temperatura de 77 °C para poliuretano de lenhina LignoBoost®: (a) não dopado; e (b) dopado com 1,4% (w/w) de NTC.

Observa-se que para ambos os polímeros a condutividade aumenta com o aumento da frequência a permitividade ϵ' e ϵ'' diminui.

É possível relacionar a condutividade AC, σ_{ac} , com a parte imaginária da permissividade através da Equação 5.1 [57]:

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma_{ac}}{2\pi f \varepsilon_0} \quad (5.1)$$

Uma vez que σ_{AC} é diretamente proporcional a ε'' seria de esperar que este aumentasse conforme a condutividade aumenta. No entanto, tal não se verifica, devido a grande variação da frequência aplicada comparativamente ao aumento da condutividade AC. Concluindo-se que para os polímeros em análise que com o aumento de frequência a capacidade de dissipar energia diminui.

O comportamento obtido para a parte real da permissividade vai de encontro ao esperado, com a dopagem do polímero com nanotubos de carbono, ε' apresenta uma maior capacidade acumular energia, devido à presença de uma maior quantidade de dipolos no polímero. Este facto é verificado pelo valor de ε' aos 100 Hz, o polímero não dopado apresenta um valor máximo de 8 F m^{-1} e o polímero dopado de 10^4 F m^{-1} . Constata-se que com o aumento da frequência ε' diminui, esta diminuição está associada à capacidade de organização dos dipolos. Isto é, a frequência é o inverso do período, logo quanto maior é a frequência menor é o período, o que significa que os dipolos apresentam um menor tempo para se organizarem, daí ocorrer uma diminuição de ε' . Os poliméricos que apresentam concentrações de nanotubos de carbono muito baixas esta diminuição não é tão acentuada, visto que, a quantidade de dipolos presentes é muito reduzida. No entanto, os polímeros de concentração de NTCs mais elevada possuem um maior número de dipolos, tornando esta diminuição mais acentuada. Na Figura 5.13 comprava-se que com o aumento da concentração de NTCs no polímero o valor inicial de ε' aumenta. Observa-se também que para concentrações mais baixas de NTCs a variação de ε' é muito reduzida, comparativamente, às concentrações mais elevadas onde se verifica uma diminuição de ε' muito mais acentuada, associada a maior quantidade de dipolos na amostra.

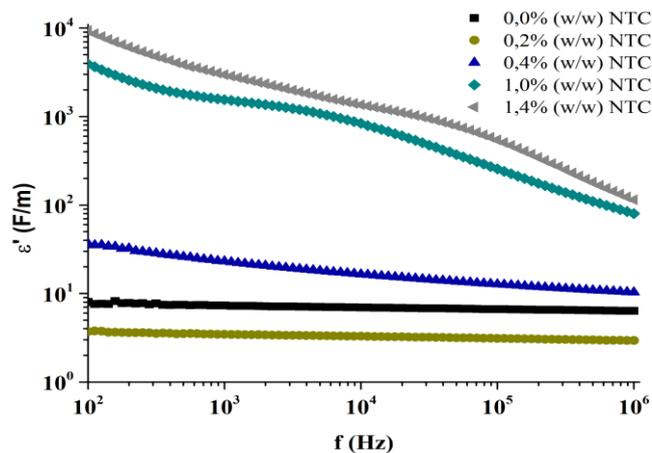


Figura 5.13 – Parte real da permitividade complexa em função da frequência para os polímeros em estudo.

5.3 Caracterização do Sensor Potenciométrico com base em Lenhina LignoBoost®

5.3.1 Sensibilidade do sensor

Numa primeira fase, foi estudada a sensibilidade do sensor com contacto sólido e a membrana de poliuretano com base de lenhina LignoBoost® dopado com 1,4 % (w/w) de NTC. Foram realizados testes de sensibilidade aos iões de sódio, cálcio, cádmio, cobre (II), chumbo, crómio (VI) e mercúrio (II), numa gama de concentrações de 1×10^{-6} a 1×10^{-3} mol dm^{-3} . Foi também estudada a resposta *redox* do sensor ao par *redox* $\text{Fe}(\text{CN})^{3-/4-}$, para razões entre 0,001 e 1000, numa solução com concentração total de 1×10^{-2} mol dm^{-3} . Na Figura 5.14 encontram-se os declives da função eléctrodo do sensor para cada um dos casos considerados, calculados utilizando a Equação de Nernst, Equação 3.1.

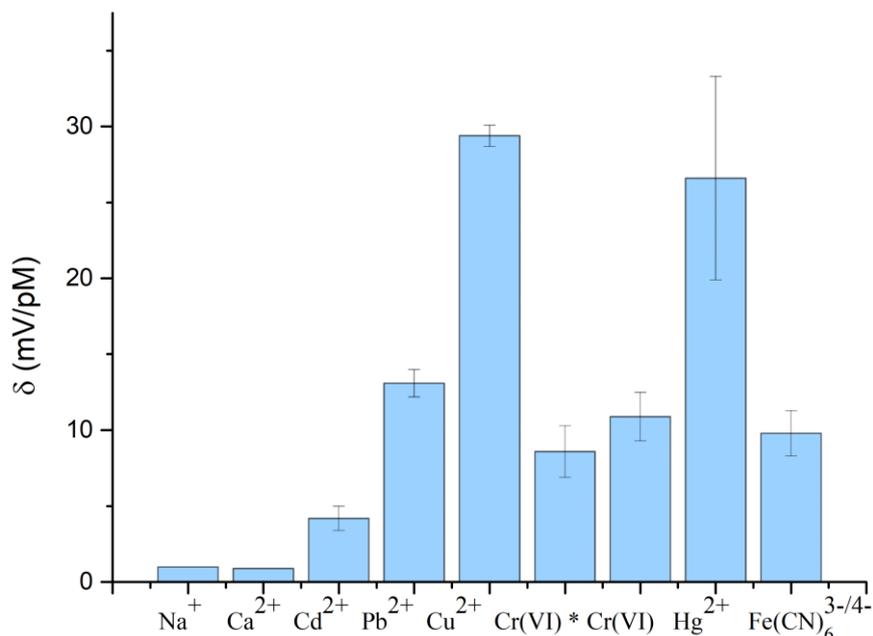


Figura 5.14 – Sensibilidade do sensor aos iões estudados e ao par *redox* Fe(CN)^{3-/4-} (* - feito a pH 2).

Apurou-se que para o caso dos iões de sódio, cálcio, cádmio, chumbo, dicromato de potássio (pH 2 e pH 7) e para o par *redox* não foi obtido uma resposta significativa por parte do sensor. O sensor apenas obteve uma resposta nernstiana aos iões de cobre (II), na Tabela 5.3 encontram-se os parâmetros de resposta obtidos para este caso.

Tabela 5.3 – Parâmetros de resposta obtidos para o ião de cobre (II).

Resposta (mV/pM)	29,4±0,7
E₀ (mV)	129±3
Limite de deteção (M)	1×10 ⁻⁵
Gama de linearidade (M)	1×10 ⁻⁵ a 1×10 ⁻³

Relativamente, aos testes de sensibilidade realizados ao ião mercúrio (II) a resposta diminuiu com cada calibração consecutiva variando de 32,1±9,1 mV/pM na primeira calibração para 18,1±2,3 mV/pM na terceira calibração. O sensor deixou de apresentar resposta aos iões de cobre (II) após ser exposto as soluções de Hg(II). Este comportamento pode estar associado a complexação irreversível dos iões Hg(II) pela membrana polimérica. Assim, os iões de Hg(II) devem estar ausentes nas soluções analisados pelo sensor.

Posteriormente, foi analisado o efeito do contacto solido no comportamento do sensor. Por norma, é necessário adicionar a camada de contacto sólido entre o eléctrodo de trabalho e a membrana polimérica, uma vez que o eléctrodo de trabalho apresenta condutividade eletrónica, enquanto a membrana polimérica apresenta condutividade iónica. Assim sendo,

é necessário utilizar uma camada de contacto sólido, que apresenta condutividade mista (eletrónica-iónica), servindo assim de transdutor de sinal. No entanto, a membrana polimérica utilizada no revestimento dos sensores potenciométricos, poliuretano com base em lenhina LignoBoost®, apresenta condutividade eletrónica devido à sua dopagem com nanotubos de carbono. Assim, não seria necessário a utilização de contacto sólido entre o eléctrodo e a membrana para assegurar o funcionamento do sensor.

Assim, foram revestidos sensores com e sem contacto sólido para estudar a resposta do sensor. Apenas foram estudadas as respostas dos sensores ao ião cobre (II), uma vez que este foi o único ião que obteve uma resposta elevada, sem que este ficasse danificado. Foram realizadas três calibrações para cada um dos sensores em estudo, sendo que os parâmetros de resposta para ambos os casos se encontram na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Parâmetros de resposta obtidos no estudo da utilização ou não de contacto sólido.

	Com Contacto Sólido	Sem Contacto Sólido
Resposta (mV/pM)	33,9±2,7	32,4±3,8
E₀ (mV)	151,8±11,0	122±14,6
Limite de deteção (M)	1,05×10 ⁻⁵	1,29×10 ⁻⁴
Gama de linearidade (M)	1,05×10 ⁻⁵ a 1,00×10 ⁻³	1,29×10 ⁻⁴ a 1,00×10 ⁻³

Tendo em conta os parâmetros de resposta obtidos constatou-se que embora ambos os sensores apresentem uma resposta relativamente semelhante os restantes parâmetros são bastante distintos. O sensor revestido com contacto sólido apresenta um potencial padrão mais elevado, um limite de deteção muito inferior e uma gama de linearidade superior. Estes resultados significam que o sensor possui a capacidade de detetar os iões cobre que estejam em solução numa concentração muito baixa, o que se traduz também numa gama de deteção mais abrangente. Atendendo aos resultados de todos os parâmetros constata-se que a utilização de contacto sólido é mais favorável comparativamente a não utilização.

5.3.2 Seletividade do sensor

De seguida, procedeu-se à determinação do coeficiente de seletividade potenciométrico do sensor ao ião de cobre (II) (ião primário) em relação aos iões de cádmio, chumbo, crómio e mercúrio (iões de interferência). O coeficiente de seletividade foi obtido através do método da concentração do ião de interferência constante e foi calculado a partir da Equação 4.6.

Na Tabela 5.5 encontram-se expostos os valores de coeficiente de seletividade potenciométrico obtidos para os vários casos e as concentrações utilizadas de cada um dos iões para o seu cálculo.

Tabela 5.5 – Coeficiente de seletividade potenciométricos.

Ião de interferência	C_I (M)	C_J (M)	log K_{IJ}^{Pot}
Cd ²⁺	2,45×10 ⁻⁵	1,00×10 ⁻³	-1,61
Pb ²⁺	3,42×10 ⁻⁵	1,00×10 ⁻³	-1,47
Cr ²⁺	4,42×10 ⁻⁵	1,00×10 ⁻³	-1,35
Hg ²⁺	6,64×10 ⁻⁵	1,00×10 ⁻⁴	-0,33

Para os casos em que o ião de interferência é o cádmio, o chumbo e o crómio (VI) o coeficiente de seletividade apresenta valores muito inferiores a um, o que significa que o sensor é muito mais seletivo ao ião primário, ião cobre. A partir de um valor de concentração muito baixo do ião cobre em solução, o sensor passa a dar preferência de resposta ao ião cobre, ião primário, em detrimento do ião de interferência que já se encontrava em solução.

O coeficiente de seletividade obtido para quando o ião de interferência é o mercúrio (II) apresenta um valor mais elevado, quando comparado com os outros três iões em estudo. No entanto, este valor não é muito fiável, visto que, como já referido anteriormente, o mercúrio apresenta tendência em acumular-se na membrana polimérica danificando assim a resposta do sensor potenciométrico.

5.3.3 Tempo de vida do sensor

Por fim, foi analisada a resposta de dois sensores, um com contacto sólido e outro sem contacto sólido, ao ião cobre (II) ao longo do tempo, Figura 5.15.

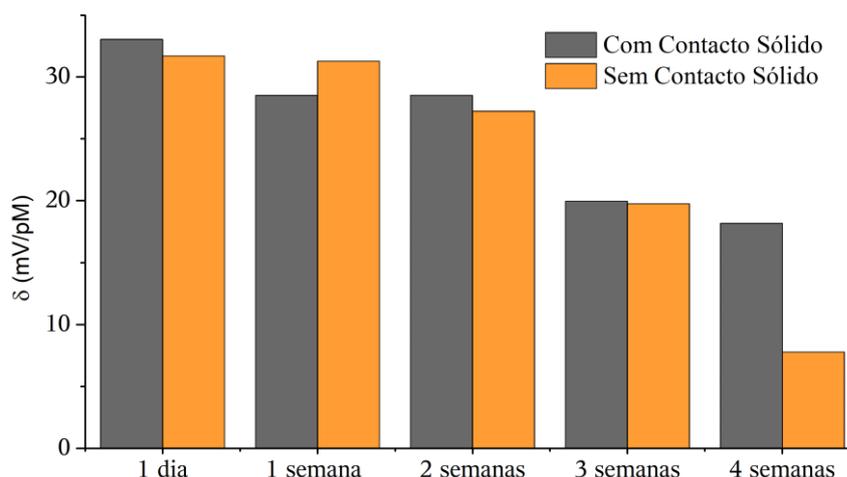


Figura 5.15 – Estudo da sensibilidade dos sensores com e sem contacto sólido ao ião de cobre (II) ao longo do tempo.

Um dia após o revestimento do sensor verificou-se que para ambos os casos a resposta foi praticamente igual. Nas duas semanas seguintes o declive manteve-se constante, no entanto, às três semanas houve uma diminuição de aproximadamente 10 mV/pM, valor que se manteve próximo do obtido ao final de um mês para o sensor com contacto sólido. O declive de resposta do sensor sem contacto sólido diminuiu ainda mais depois de 4 semanas, o que pode ser explicado pela fraca adesão da membrana polimérica ao eléctrodo de metal comparando ao sensor com a camada de polianilina.

Em suma, os sensores potenciométricos revestidos com poliuretanos a base de lenhina, com e sem contacto sólido, apenas apresentaram uma boa resposta ao ião cobre (II) durante duas semanas.

Após o estudo da sensibilidade, seletividade e tempo de vida do sensor, conclui-se que poliuretanos com base em lenhina LignoBoost[®] dopados com nanotubos de carbono apresentam um forte potencial para serem utilizados como membranas poliméricas em sensores potenciométricos.

No Anexo C encontra-se exposto toda a informação complementar às medições potenciométricas realizadas durante o estudo de sensibilidade, seletividade e tempo de vida dos sensores potenciométricos ao longo desta dissertação.

6. Considerações Finais

6.1 Conclusões

Os poliuretanos sintetizados com base em lenhina LignoBoost® e ácido elágico provenientes do licor de cozimento do processo de produção de pasta e papel, foram caracterizados tanto a nível da sua estrutural, como das suas propriedades elétricas.

Por meio da espectroscopia de infravermelho foi possível concluir que ocorreu a reação de polimerização entre a lenhina LignoBoost® ou ácido elágico e o poli(propileno glicol)-2,4-diisocianato de tolueno terminado e formação do poliuretano. Isto verifica-se através da diminuição das bandas dos grupos hidroxilo, a não existência de bandas associadas ao grupo isocianato e ao aparecimento das bandas relativas ao grupo uretano do polímero. Através da análise de calorimetria diferencial de varrimento foram obtidos os valores da temperatura de transição vítrea de -49 °C e -50 °C para os polímeros baseados em ácido elágico e lenhina LignoBoost®, respetivamente. Com estes resultados verificou-se que os poliuretanos apresentam um comportamento “auto-plastificante”, isto é, não é necessário a adição de um plastificante ao polímero antes da sua aplicação. A termogravimetria demonstrou que a incorporação da lenhina LignoBoost® na matriz polimérica melhora a estabilidade térmica do polímero formado, uma vez que não ocorrem perdas de massa até aos 300 °C. Verifica-se também que a adição dos nanotubos de carbono não interfere na sua estabilidade térmica.

Após uma primeira análise da condutividade elétrica concluiu-se que os poliuretanos com base em lenhina e ácido elágico são dielétricos, assim, foi necessária a adição de nanopartículas condutoras de forma a aumentar a sua condutividade. Sendo que após esta adição apenas os polímeros à base de lenhina LignoBoost® apresentaram condutividade elevada o suficiente para serem utilizados em sensores potenciométricos. Foi também possível determinar a concentração crítica de percolação, concentração a partir da qual ocorre um grande aumento da condutividade elétrica, tendo-se obtido um valor de 0,77 %(w/w). Com base em todos os resultados obtidos nas várias técnicas de análise, conclui-se que a adição de nanotubos de carbono nos poliuretanos não alterou as suas propriedades estruturais.

Por fim, foram testadas a sensibilidade e a seletividade dos sensores revestidos com poliuretanos com base em lenhina LignoBoost® dopados com 1,4 %(w/w) de NTCs. Revelando-se que os sensores apresentam uma resposta nernstiana e seletividade apenas ao

Considerações Finais

ião cobre (II). A resposta do sensor foi estável ao longo de duas semanas após o seu revestimento, verificando que após este tempo houve deterioração da resposta do sensor. Sendo que esta diminuição foi mais lenta nos sensores com contacto sólido de polianilina.

Em suma, os resultados deste trabalho demonstram que a utilização de lenhina LignoBoost[®] proveniente do processo de cozimento da madeira é um bom composto a ser utilizado na síntese de compostos poliméricos, que posteriormente com a dopagem de nanotubos de carbono permite que sejam utilizados como membrana em sensores potenciométricos seletivos ao ião cobre (II).

6.2 Trabalho Futuro

De forma a obter-se um melhor reaproveitamento dos compostos polifenólicos existentes no licor de cozimento, segue-se a realização de novos trabalhos com compostos outros compostos existentes do licor, como é o caso do ácido gálico e da catequina. Sugere-se ainda a realização de outras técnicas de caracterização dos poliuretanos obtidos, de modo, a ter um maior conhecimento das interações entre os nanotubos de carbono com a matriz polimérica. Entre as quais microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrónica de transmissão (TEM) e espectroscopia de Raman ultravioleta (UV-RR). Relativamente à espectroscopia de impedância seria necessário realizar um estudo mais aprofundado das propriedades elétricas dos materiais poliméricos. Outra proposta seria a utilização de grafeno como partículas condutoras na matriz polimérica. Por último, testar a sensibilidade e a seletividade dos sensores a outros iões metálicos.

Referências Bibliográficas

- [1] P. F. Rodrigues, D. D. Evtuyugin, D. V. Evtuguin, and A. Prates, “Extractive Profiles in the Production of Sulfite Dissolving Pulp from Eucalyptus Globulus Wood,” *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 38, no. 5, pp. 397–408, 2018.
- [2] D. Fengel and G. Wegener, *Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, 1st ed. Berlin: Gruyter, Walter de, 1989.
- [3] E. Sjöström, *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. New York: Press, Academic, 1993.
- [4] C. P. Neto and D. V. Evtuyugin, “Componentes macromoleculares da madeira: composição, estrutura e comportamento durante os processos de produção de pasta para papel,” in *Química de Polímeros*, 1st ed., Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004, pp. 545–568.
- [5] E. Sjöström and R. Alén, *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking*, 1st ed. USA: Springer, 1999.
- [6] X. Tian, Z. Fang, R. L. S. Jr., Z. Wu, and M. Liu, “Properties, Chemical Characteristics and Application of Lignin and Its Derivatives,” in *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin*, 1st ed., Singapore: Springer, 2016, pp. 3–34.
- [7] M. B. Jansson and N.-O. Nilvebrant, “Wood Extractives,” in *Wood Chemistry and Biotechnology*, 1st ed., M. Ek, G. Gellerstedt, and G. Henriksson, Eds. Berlin: Walter de Gruyter, 2009, pp. 147–172.
- [8] C. J. Biermann, *Handbook of Pulping and Papermaking*, 2nd ed. USA: Press, Academic, 1996.
- [9] Dan Gavrilescu, “Pulping Fundamentals and Processing,” in *Pulp Production and Processing: From Papermaking to High-Tech Products*, 1st ed., Shawbury, UK: Smithers Rapra, 2013.
- [10] P. J. Kleppe, “Kraft Pulping,” *Tappi J.*, vol. 53, no. 1, pp. 35–47, 1970.
- [11] M. Macleod, “The top ten factors in kraft pulp yield,” *Pap. Timber*, vol. 89, no. 4, pp. 3–7, 2007.
- [12] P. Tomani, “The Lignoboost Process,” *Cellul. Chem. Technol.*, vol. 44, no. 1–3, pp. 53–58, 2010.
- [13] P. Bajpai, “Chemicals and Fuels From Residuals and Spent Pulping Liquors,” in *Pulp and Paper Industry - Chemical Recovery*, 1st ed., San Diego: Elsevier Science, 2016, pp. 205–220.
- [14] H. Sixta, *Handbook of Pulp*, 1st ed. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, 2006.
- [15] P. Bajpai, *Biotechnology for Pulp and Paper Processing*, 1st ed. New York, USA: Springer US, 2012.
- [16] B. Holmbom, “Extractives,” in *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*, 1st ed., Berlin: Springer, 1999, pp. 125–148.
- [17] R. W. Cattrall, *Chemical Sensors*, 1st ed. Oxford: Oxford University Press, 1997.

Referências Bibliográficas

- [18] A. Hulanicki, S. Glab, and F. Ingman, "Chemical Sensors - Definitions and Classification," *Pure Appl. Chem.*, vol. 63, no. 9, pp. 1247–1250, 1991.
- [19] N. J. Ronkainen, H. Brian, and W. R. Heineman, "Electrochemical biosensors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 5, pp. 1747–1763, 2010.
- [20] N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, and M. V. B. Zanoni, "Electrochemical Sensors : A Powerful Tool in Analytical Chemistry," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 14, no. 2, pp. 159–173, 2003.
- [21] S. P. Mohanty and E. Kougiyanos, "Biosensors : A tutorial review," *IEEE Potentials*, vol. 25, no. 2, pp. 35–40, 2006.
- [22] R. F. Taylor and J. S. Schultz, *Handbook of Chemical and Biological Sensors*, 1st ed. Bristol: IOP Publishing, 1996.
- [23] C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, 1st ed. Coimbra: Oxford University Press, 1993.
- [24] J. Wang, "Potentiometry," in *Analytical Electrochemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons, 2006, pp. 165–200.
- [25] M. M. G. Antonisse and D. N. Reinhoudt, "Potentiometric Anion Selective Sensors," *Electroanalysis*, vol. 11, no. 14, pp. 1035–1048, 1999.
- [26] F.-G. Banica, *Chemical Sensors and Biosensors - Fundamentals and Applications*, 1st ed. UK: John Wiley & Sons, 2012.
- [27] W. E. Morf, *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*, 1st ed., vol. 2. Zurich, Suíça: Elsevier Science, 1981.
- [28] E. Bakker and K. Chumbimuni-torres, "Modern Directions for Potentiometric Sensors," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 19, no. 4, pp. 621–629, 2008.
- [29] R. P. Buck and E. Lindneri, "Recomendations for nomenclature of ion-selective electrodes," *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 12, pp. 2527–2536, 1994.
- [30] Y. Umezawa, P. Buhlmann, K. Umezawa, K. Tohda, and S. Amemiya, "Potentiometric Selectivity Coefficients of Ion-Selective Electrodes," *Pure Appl. Chem.*, vol. 72, no. 10, pp. 1851–2082, 2000.
- [31] M. J. O. Connell, *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, 1st ed. California: CRC Press, 2006.
- [32] A. Tiwari and S. Shukla, *Advanced Carbon Materials and Technology*, 1st ed. New Jersey: Scrivener Publishing, 2013.
- [33] K. Balasubramanian and M. Burghard, "Chemically Functionalized Carbon Nanotubes," *Small*, vol. 1, no. 2, pp. 180–192, 2005.
- [34] D. Kumar and R. C. Sharma, "Advances in Conductive Polymers," *Eur. Polym. J.*, vol. 34, no. 8, pp. 1053–1060, 1998.
- [35] R. K. Mishra, J. Abraham, K. Joseph, K. Jayanarayanan, and N. Kalarikkal, "Conducting Polyurethane Composites," in *Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites*, 1st ed., India: Elsevier Inc., 2017, pp. 365–400.
- [36] J. Belattar, M. P. F. Graça, L. C. Costa, M. E. Achour, and C. Brosseau, "Electric modulus-based analysis of the dielectric relaxation in carbon black loaded polymer composites," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 124111, 2010.

- [37] M. P. F. Graça *et al.*, “Electrochemical impedance study of the lignin-derived conducting polymer,” *Electrochim. Acta*, vol. 76, pp. 69–76, 2012.
- [38] S. Feng, B. I. Harperin, and P. N. Sen, “Transport properties of continuum systems near the percolation threshold,” *Phys. Rev.*, vol. 35, no. 1, pp. 197–214, 1987.
- [39] J. C. Bordado, M. H. Gil, and P. Ferreira, “Síntese de Poliuretanos. Aplicações,” in *Química de Polímeros*, 1st ed., Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004, pp. 30–60.
- [40] D. V Evtuguin, J. P. Androlety, and A. Gandini, “Polyurethanes based on oxygen-organosolv lignin,” *Eur. Polym. J.*, vol. 34, no. 8, 1998.
- [41] A. Rudnitskaya and D. V Evtuguin, “Lignin Applications in Chemical Sensing,” in *Multisensor Systems for Chemical Analysis: Materials and Sensors*, 1st ed., vol. 8, Flórida: CRC Press, 2014, pp. 181–203.
- [42] A. Rudnitskaya *et al.*, “Potentiometric chemical sensors from by lignin-poly(propylene oxide) copolymers doped by carbon nanotubes,” *R. Soc. Chem.*, vol. 138, pp. 501–508, 2013.
- [43] P. A. Antunes, D. Pasquini, A. A. S. Curvelo, M. Ferreira, A. R. Jr, and C. J. L. Constatino, “Ultrathin films of lignins as a potential transducer in sensing applications involving heavy metal ions,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 129, no. 2, pp. 525–530, 2008.
- [44] F. L. Leite, A. Firmino, C. E. Borato, L. H. C. Mattoso, T. L. Wilson, and O. N. Oliveira, “Sensor arrays to detect humic substances and Cu (II) in waters,” *Synth. Met.*, vol. 159, no. 21–22, pp. 2333–2337, 2009.
- [45] E. S. Medeiros, S. T. Tanimoto, and L. H. C. Mattosol, “Sensors of Conducting Polymers for Detection of Pesticides Contaminated Water,” *Proc. - Int. Symp. Electrets*, pp. 424–427, 2005.
- [46] G. Milczarek, “Preparation and Characterization of a Lignin Modified Electrode,” *Electroanalysis*, vol. 19, pp. 1411–1414, 2007.
- [47] G. Milczarek, “Lignosulfonate-Modified Electrodes: Electrochemical Properties and Electrocatalysis of NADH Oxidation,” *Langmuir*, vol. 25, no. 3, pp. 10345–10353, 2009.
- [48] S. S. Kelley, W. G. Glasser, and T. C. Ward, “Effect of Soft-Segment Content on the Properties of Lignin-Based Polyurethanes,” in *Lignin: Properties and Materials*, W. Glasser and S. Sarkanen, Eds. Washington DC: American Chemical Society, 1998, pp. 402–413.
- [49] F. A. C. Faria *et al.*, “Lignin-based polyurethane doped with carbon nanotubes for sensor applications,” *Soc. Chem. Ind.*, vol. 61, pp. 788–794, 2012.
- [50] B. Stuart, B. George, and Peter McIntyre, *Modern Infrared Spectroscopy*, 1st ed. West Sussex, England: John Wiley & Sons, 1996.
- [51] G. W. . Hohne, W. Hemminger, and H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. 1996.
- [52] T. Hatakeyama and F. X. Quinn, *Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 2nd ed. Chichester: Jonh Wiley & Sons, 1999.
- [53] G.H. Michler, *Electron Microscopy of Polymers*, 1st ed. Germany: Springer-Verlar Berlin Heidelberg, 2008.
- [54] L. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2nd ed. New York: Chapman and Hall, 1980.

Referências Bibliográficas

- [55] L. Y. Heng and E. A. H. Hall, “Producing ‘Self-Plasticizing’ Ion-Selective Membranes,” *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 1, pp. 42–51, 2000.
- [56] O. Y. Abdelaziz and C. P. Hulteberg, “Physicochemical Characterisation of Technical Lignins for Their Potential Valorisation,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 8, no. 3, pp. 859–869, 2017.
- [57] M. E. Achour, C. Brosseau, and F. Carmona, “Dielectric relaxation in carbon black-epoxy composite materials,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 9, p. 94103, 2008.

Anexo A – Exemplos de Cálculo

O presente Anexo tem como objetivo complementar a informação apresentada no corpo da dissertação, através da apresentação e exemplificação de alguns cálculos efetuados ao longo do trabalho experimental.

A.1 – Determinação do volume de isocianato a utilizar na síntese do poliuretano

Tendo por base dados da literatura [42], [49], foi definido como base cálculo que a quantidade a adicionar de lenhina LignoBoost® e de ácido elágico seria de 250 mg e a razão entre os grupo NCO/OH seria de 1,5. Tomando por exemplo o ácido elágico, de seguida encontram-se apresentados os cálculos necessários para determinar o volume de diisocianato necessário para que ocorra a reação de formação do poliuretano.

Tendo em conta a estrutura do ácido elágico e a posição dos seus grupos hidroxilo, foi definido que apenas dois dos seus grupos hidroxilo poderiam reagir devido ao seu impedimento estereoquímico. Assim, tendo em conta o valor da sua massa molecular, calculou-se o número de moles do ácido elágico que iriam reagir na síntese do poliuretano.

$$n = \frac{m}{M} \quad (\text{A.1})$$

$$n = \frac{250}{302,20} \times 2 = 1,65 \text{ mmol}$$

Visto que a razão entre os grupos NCO e OH é 1,5, é possível determinar o número de moles de NCO necessários para manter esta razão:

$$\frac{\text{NCO}}{\text{OH}} = 1,5 \Leftrightarrow \text{NCO} = 1,5 \times \text{OH} \Leftrightarrow \text{NCO} = 1,5 \times 1,65 \Leftrightarrow \text{NCO} = 2,48 \text{ mmol}$$

O grupo isocianato tem uma massa molecular de $42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sabendo o número de moles necessários para que ocorra a reação é possível determinar a massa a adicionar deste grupo:

$$m = n \times M \Leftrightarrow m = 2,48 \times 42 \Leftrightarrow m = 103,95 \text{ mg}$$

O PPGDI possui na sua estrutura dois grupos isocianato, o que equivale a $82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ do valor da sua massa molecular total de 2300 Da. A partir de uma regra de três simples obtém-se a massa de PPGDI necessária a reação. Através do valor da densidade do PPGDI, $1,05 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ é possível determinar o volume de PPGDI a adicionar:

$$m(\text{PPGDI}) = \frac{Mw(\text{PPGDI}) \times m(\text{NCO})}{M(\text{NCO})} = \frac{2300 \times 103,95}{84} = 2846,25 \text{ mg}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{A.2})$$

$$1,05 = \frac{2846,25}{V} \Leftrightarrow V = 2,71 \text{ mL}$$

A.2 – Cálculo dos volumes a adicionar nas calibrações do sensor

As calibrações do sensor para os vários catiões metálicos foram realizadas a partir de uma “solução mãe” de concentração de $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, num volume de 50,00 mL e as suas respetivas de diluições de $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ e $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, num volume de 20,00 mL. De seguida, apresentam-se todos os cálculos necessários para obter estas soluções, tomando como exemplo o cloreto de cobre (II).

Em primeiro lugar calculou-se a massa de cloreto de cobre (II) necessária para obter uma solução com a concentração pretendida.

$$C = \frac{n}{V} \quad (\text{A.3})$$

$$1,00 \times 10^{-1} = \frac{n}{0,05} \Leftrightarrow n = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m = M \times n \Leftrightarrow m = 170,48 \times 5,00 \times 10^{-3} \Leftrightarrow m = 0,85 \text{ g}$$

Seguidamente determinou-se o volume necessário de cada uma das soluções para fazer as respetivas diluições.

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f \quad (\text{A.4})$$

$$1,00 \times 10^{-1} \times V_i = 1,00 \times 10^{-2} \times 0,02 \Leftrightarrow V_i = 0,002 \text{ dm}^3$$

$$1,00 \times 10^{-2} \times V_i = 1,00 \times 10^{-3} \times 0,02 \Leftrightarrow V_i = 0,002 \text{ dm}^3$$

As calibrações foram feitas recorrendo à solução tampão de Tris ($1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) com pH 7 e a uma solução de ácido clorídrico ($1,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) com pH 2, numa gama de concentrações de $1,00 \times 10^{-6}$ a $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. De seguida, são apresentados os cálculos dos volumes adicionados na solução tampão.

- **Concentração de $1,00 \times 10^{-6} \text{ M}$:**

$$1,00 \times 10^{-3} \times V_i = 1,00 \times 10^{-6} \times 25 \Leftrightarrow V_i = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

- **Concentração de $3,00 \times 10^{-6} \text{ M}$**

A partir desta concentração é necessário ter sempre em conta o número de moles que já se encontram em solução.

$$n_{\text{solução}} = 1,00 \times 10^{-6} \times 0,025 = 2,50 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

$$n_{\text{final}} = 3,00 \times 10^{-6} \times 0,025 = 7,50 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

$$n_{\text{ad}} = n_{\text{final}} - n_{\text{solução}} = 7,50 \times 10^{-8} - 2,50 \times 10^{-8} = 5,00 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

$$V_{\text{ad}} = \frac{n}{C} = \frac{5,00 \times 10^{-8}}{1,00 \times 10^{-3}} \times 1000 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

Seguiu-se o mesmo método de cálculo para obter os volumes a adicionar à solução tampão, de modo a obter-se as concentrações pretendidas.

Anexo B – Informação Complementar à Caracterização Elétrica dos Poliuretanos

O presente Anexo serve de auxílio à informação apresentada na secção 5.3 desta dissertação.

Como já referido, foi analisado, nos ensaios de condutividade em DC o efeito da dopagem dos poliuretanos com nanotubos de carbono. Para cada um destes polímeros foi estudado o valor da condutividade elétrica em função da voltagem aplicada no polímero. Na Figura B.1 encontra-se a variação da condutividade DC em função da voltagem para todos os polímeros sintetizados com lenhina LignoBoost[®] dopados ou não com nanotubos de carbono.

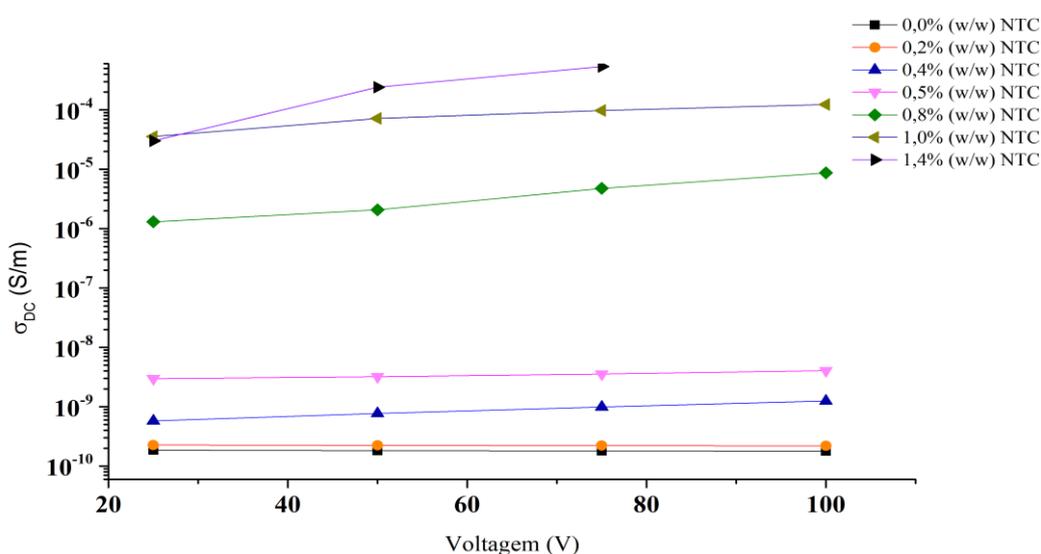


Figura B.1 – Variação da condutividade DC em função da voltagem aplicada para os vários poliuretanos sintetizados à base de lenhina LignoBoost[®].

De forma a determinar o valor da concentração crítica, x_c , e do expoente crítico, t , foi necessário proceder a linearização da Equação 3.5:

$$\sigma_{DC} \approx (x - x_c)^t \Leftrightarrow \ln \sigma_{DC} = t \ln(x - x_c) \quad (\text{B.1})$$

De seguida, foi representado graficamente os valores do logaritmo de σ_{DC} em função do logaritmo de $(x - x_c)$, Figura B.2. A determinação de x_c e t a partir desta linearização foi feito da atribuição de um método de tentativa e erro, onde foram atribuídos vários valores de x_c até se conseguir obter um valor de t , que será o declive da reta, dentro dos limites estabelecidos na literatura [38]. Tendo-se obtido assim um valor de x_c de 0,77 % e de t de 1,54.

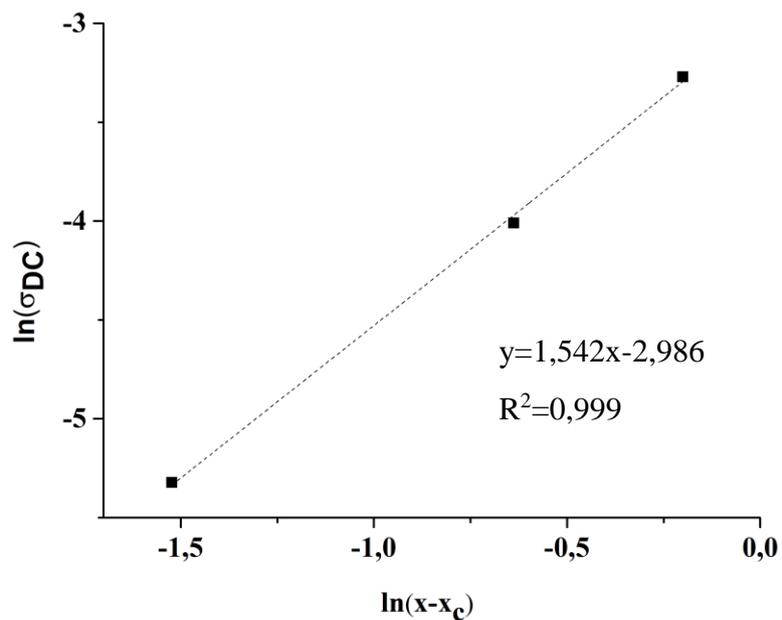


Figura B.2 – Representação gráfica do logaritmo da condutividade em função do logaritmo de $(x-x_c)$.

Anexo C – Retas de Calibração dos Sensores

O presente Anexo serve de complemento à informação descrita na secção 5.4 desta dissertação, sendo apresentadas as retas de calibração de cada um dos testes de sensibilidade e de seletividade realizados ao longo do trabalho experimental.

O estudo da sensibilidade dos sensores potenciométricos foi feito através de três calibrações a cada um dos iões já referidos, de modo a obter um valor médio de resposta. A resposta do sensor é o valor do declive do ajuste linear da Equação 3.1.

C.1 – Testes de Sensibilidade

- *Nitrato de cádmio*

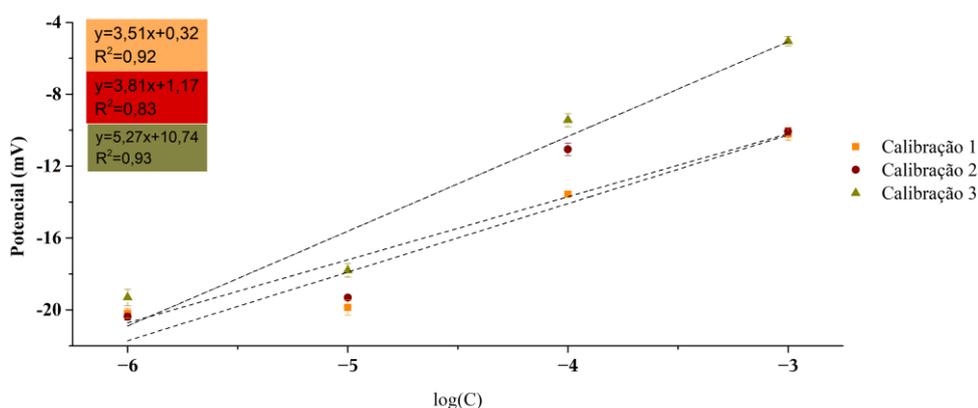


Figura C.1 – Retas de calibração do nitrato de cádmio.

Tabela C.1 – Valores da resposta do sensor ao ião cádmio.

	Resposta (mV/pM)	Média (mV/pM)	Desvio Padrão
<i>Calibração 1</i>	3,5	4,2	0,8
<i>Calibração 2</i>	3,8		
<i>Calibração 3</i>	5,3		

- *Nitrato de chumbo*

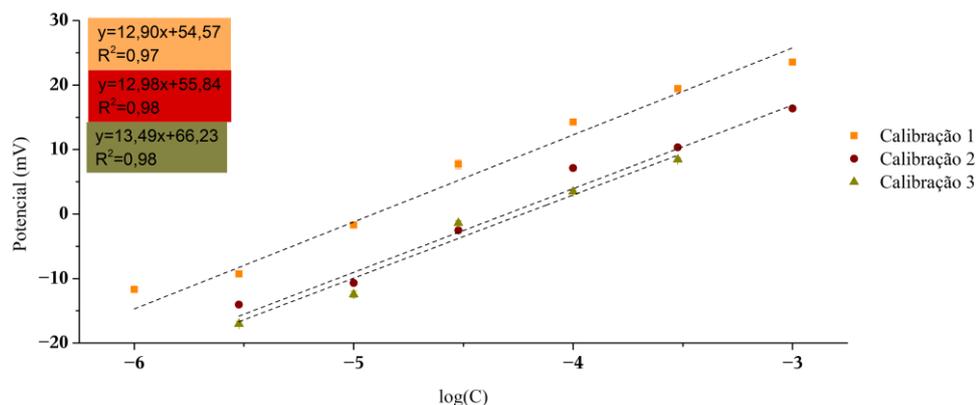


Figura C.2 – Retas de calibração do nitrato de chumbo.

Tabela C.2 – Valores da resposta do sensor ao ião chumbo.

	Resposta (mV/pM)	Média (mV/pM)	Desvio Padrão
<i>Calibração 1</i>	12,9		
<i>Calibração 2</i>	12,9	13,1	0,9
<i>Calibração 3</i>	13,5		

• *Cloreto de cobre (II)*

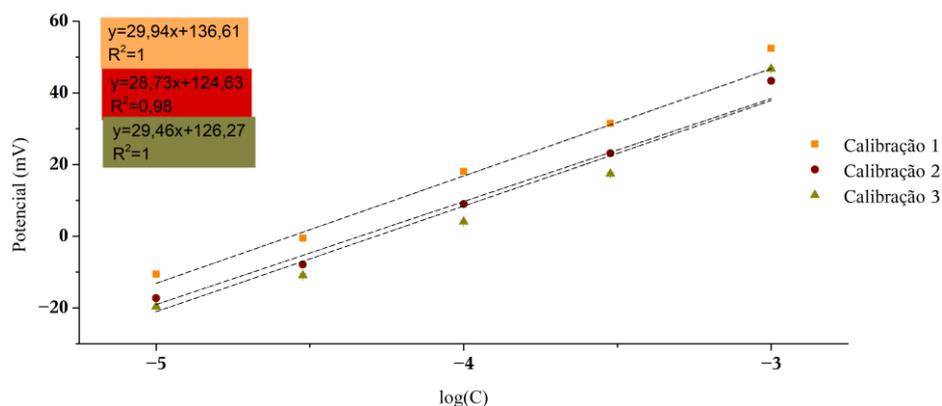


Figura C.3 – Retas de calibração do cloreto de cobre.

Tabela C.3 – Valores da resposta do sensor ao ião cobre.

	Resposta (mV/pM)	Média (mV/pM)	Desvio Padrão
<i>Calibração 1</i>	29,9		
<i>Calibração 2</i>	28,7	29,4	0,7
<i>Calibração 3</i>	29,5		

• *Dicromato de Potássio*

▪ pH 2

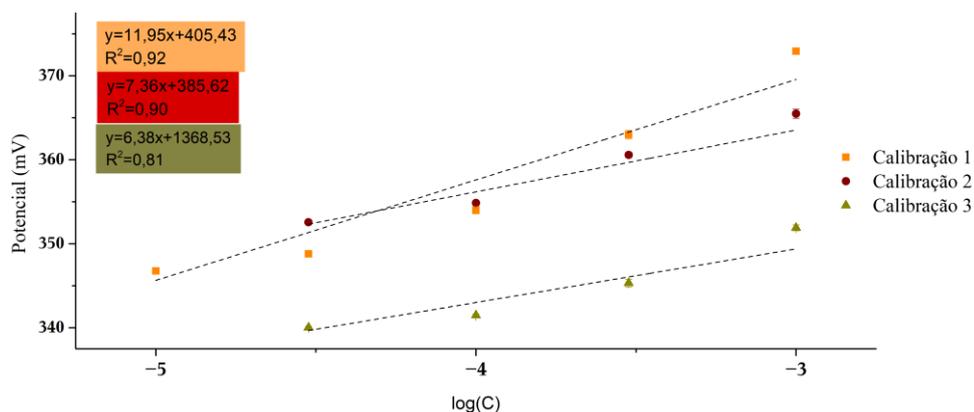


Figura C.4 – Retas de calibração do dicromato de potássio a pH 2.

Tabela C.4 – Valores da resposta do sensor ao ião crômio a pH 2.

	Resposta (mV/pM)	Média (mV/pM)	Desvio Padrão
<i>Calibração 1</i>	12,0		
<i>Calibração 2</i>	7,4	8,6	1,7
<i>Calibração 3</i>	6,4		

▪ pH 7

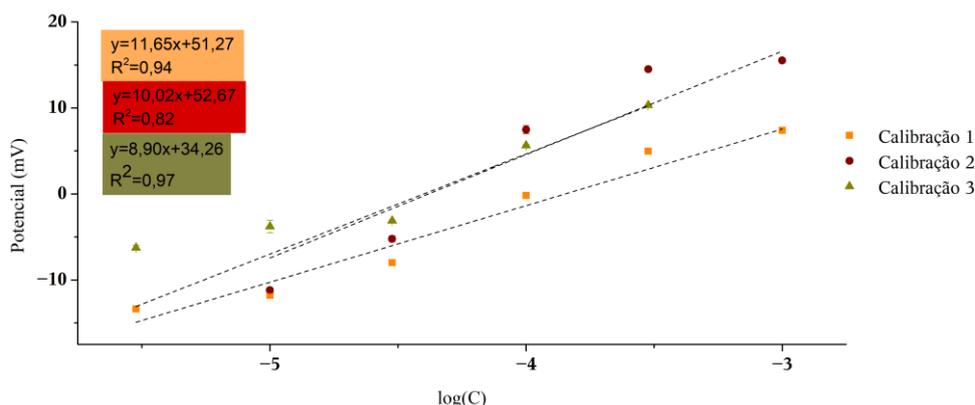


Figura C.5 – Retas de calibração do dicromato de potássio a pH 7.

Tabela C.5 –Valores da resposta do sensor ao ião crómio a pH 7.

	Resposta (mV/pM)	Média (mV/pM)	Desvio Padrão
<i>Calibração 1</i>	11,7	10,9	1,6
<i>Calibração 2</i>	12,0		
<i>Calibração 3</i>	8,9		

• *Nitrato de mercúrio (II)*

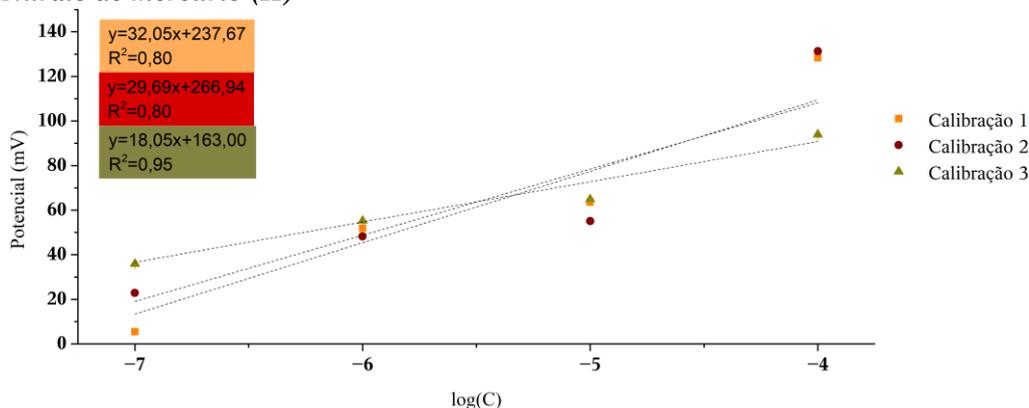


Figura C.6 – Retas de calibração do nitrato de mercúrio II.

Tabela C.6 –Valores da resposta do sensor ao ião mercúrio II.

	Resposta (mV/pM)	Média (mV/pM)	Desvio Padrão
<i>Calibração 1</i>	32,05	26,6	6,7
<i>Calibração 2</i>	29,69		
<i>Calibração 3</i>	18,05		

• *Par redox Fe(CN)₆^{3-/4-}*

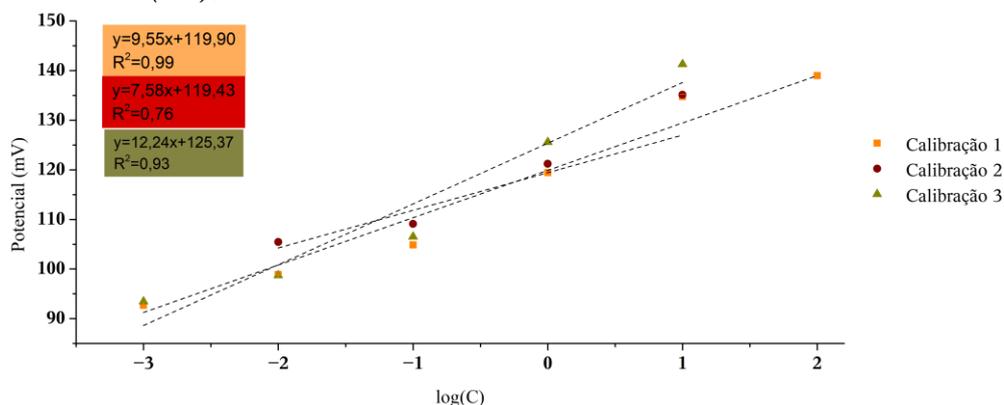


Figura C.7 – Retas de calibração do par *redox Fe(CN)₆^{3-/4-}*.

Tabela C.7 –Valores da resposta do sensor ao par *redox Fe(CN)₆^{3-/4-}*.

	Resposta (mV/pM)	Média (mV/pM)	Desvio Padrão
<i>Calibração 1</i>	9,6	9,9	1,5
<i>Calibração 2</i>	7,6		
<i>Calibração 3</i>	12,4		

C.2 – Testes de Seletividade

Os testes de seletividade foram realização tendo como ião primário o cobre (II) e como ião de interferência os iões de cádmio, chumbo, crômio e mercúrio (II). O cálculo do coeficiente foi feito tendo em consideração a Equação 5.2, onde a concentração do ião primário foi calculada como sendo interseção das duas retas obtidas em cada uma das calibrações.

• *Cádmio*

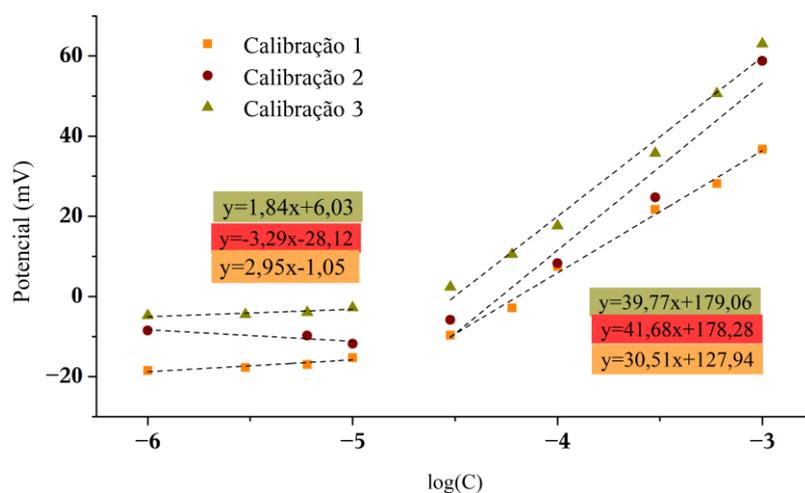


Figura C.8 – Retas de calibração para determinação do coeficiente de seletividade utilizado o ião cádmio como ião de interferência.

Tabela C.8 –Valores da concentração de cobre (II) quando o ião de interferência é o cádmio.

	C_I (mol dm^{-3})	$C_{Média}$ (mol dm^{-3})	Desvio Padrão
Calibração 1	$2,08 \times 10^{-5}$	$2,45 \times 10^{-5}$	$1,17 \times 10^{-5}$
Calibração 2	$2,57 \times 10^{-5}$		
Calibração 3	$2,74 \times 10^{-5}$		

• **Chumbo**

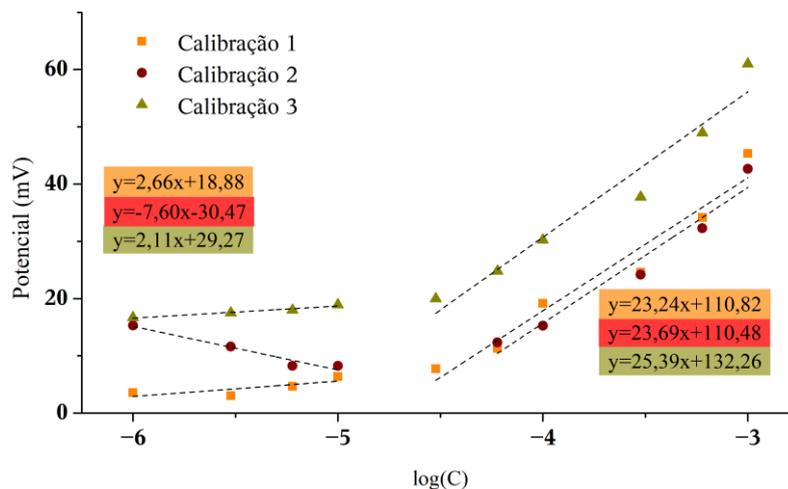


Figura C.9 – Retas de calibração para determinação do coeficiente de seletividade utilizado o ião chumbo como ião de interferência.

Tabela C.9 –Valores da concentração de cobre (II) quando o ião de interferência é o chumbo.

	C_I (mol dm^{-3})	$C_{Média}$ (mol dm^{-3})	Desvio Padrão
Calibração 1	$3,40 \times 10^{-5}$	$3,43 \times 10^{-5}$	$2,52 \times 10^{-6}$
Calibração 2	$3,14 \times 10^{-5}$		
Calibração 3	$3,75 \times 10^{-5}$		

• **Crómio**

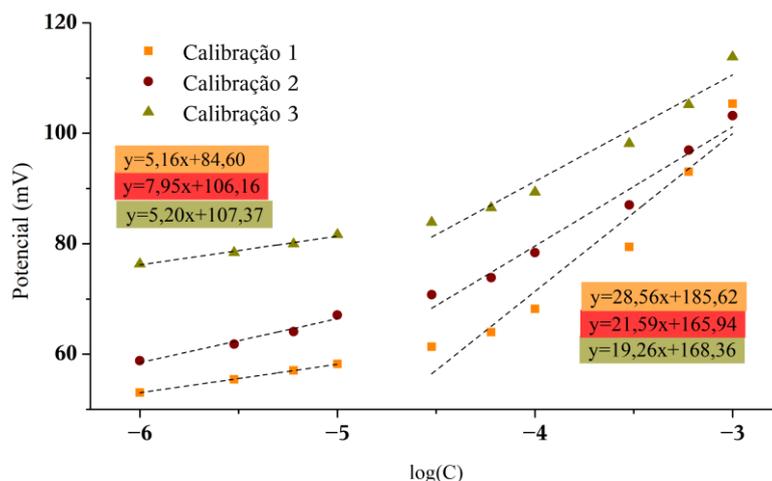


Figura C.10 – Retas de calibração para determinação do coeficiente de seletividade utilizado o ião crómio como ião de interferência.

Tabela C.10 –Valores da concentração de cobre (II) quando o ião de interferência é o crómio.

	C_I (mol dm ⁻³)	$C_{Média}$ (mol dm ⁻³)	Desvio Padrão
<i>Calibração 1</i>	$4,54 \times 10^{-5}$		
<i>Calibração 2</i>	$4,14 \times 10^{-5}$	$4,43 \times 10^{-5}$	$2,03 \times 10^{-6}$
<i>Calibração 3</i>	$4,60 \times 10^{-5}$		

• *Mercúrio (II)*

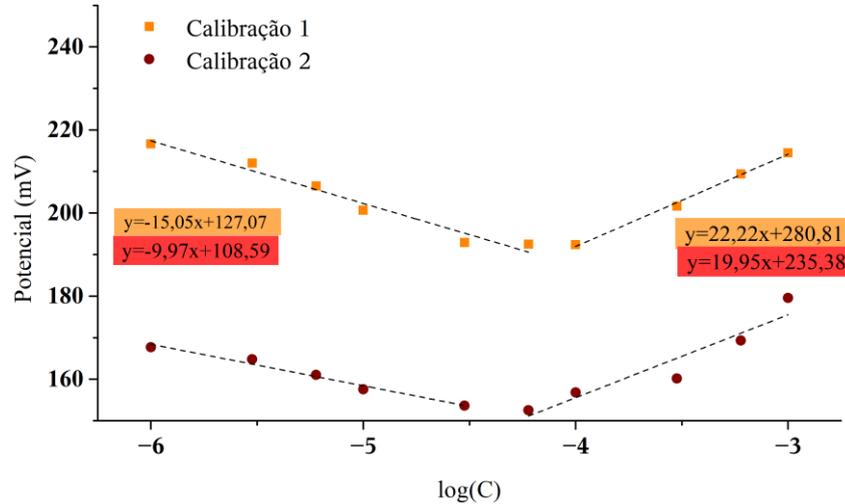


Figura C.11 – Retas de calibração para determinação do coeficiente de seletividade utilizado o ião mercúrio (II) como ião de interferência.

Tabela C.11 –Valores da concentração de mercúrio (II) quando o ião de interferência é o crómio.

	C_I (mol dm ⁻³)	$C_{Média}$ (mol dm ⁻³)	Desvio Padrão
<i>Calibração 1</i>	$7,48 \times 10^{-5}$		
<i>Calibração 2</i>	$5,78 \times 10^{-5}$	$6,64 \times 10^{-5}$	$8,51 \times 10^{-6}$

C.3 – Tempo de Vida

• *Com Contacto Sólido*

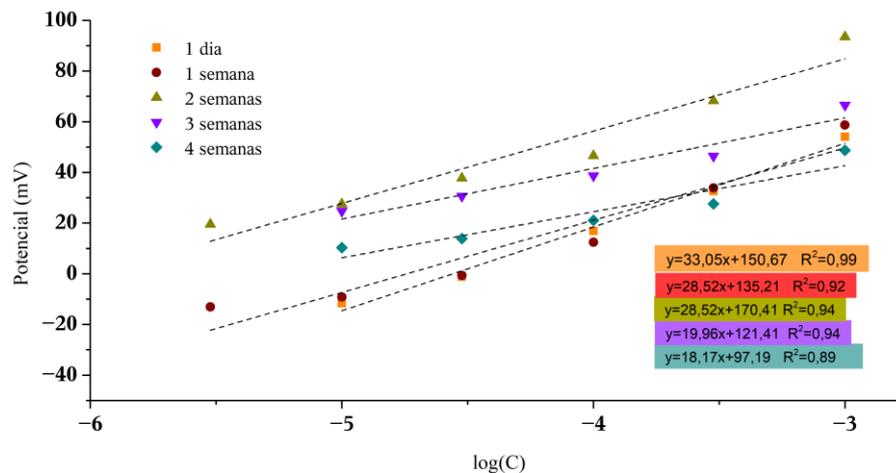


Figura C.12 – Retas de calibração para determinar a resposta ao longo tempo de um sensor com contacto sólido.

• **Sem Contacto Sólido**

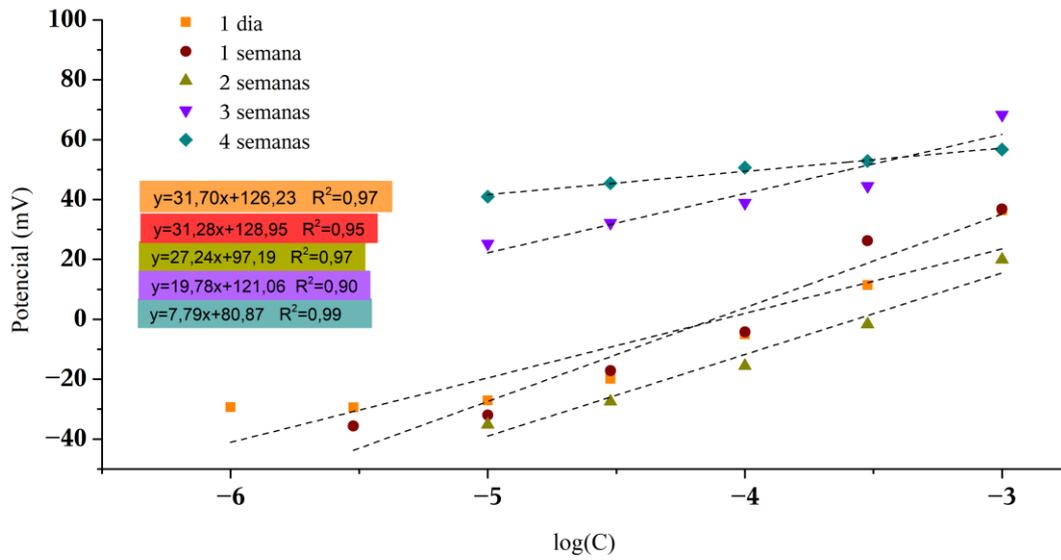


Figura C.13 – Retas de calibração para determinar a resposta ao longo do tempo de um sensor sem contacto sólido.