



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0705821-7 A2**



\* B R P I 0 7 0 5 8 2 1 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 20/08/2007

(43) Data da Publicação: 14/04/2009

(RPI 1997)

(51) *Int.Cl.:*

C08G 73/00 (2009.01)

G01L 21/12 (2009.01)

(54) Título: **PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE POLIANILINAS CONDUTORAS SENSÍVEIS À COMPRESSÃO, MATERIAIS RESULTANTES DO PROCESSO E USO DOS MATERIAIS COMO SENSORES DE PRESSÃO**

(73) Titular(es): COPPE/UFRJ - Coordenação dos Programas de Pós Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro

(72) Inventor(es): Bluma Guenther Soares, Fernando Gomes de Souza Junior, José Carlos Costa da Silva Pinto, Márcio Nele de Souza, Príamo Albuquerque Melo Junior, Thiago Koichi Anzai

(57) Resumo: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE POLIANILINAS CONDUTORAS SENSÍVEIS À COMPRESSÃO, MATERIAIS RESULTANTES DO PROCESSO E USO DOS MATERIAIS COMO SENSORES DE PRESSÃO. São descritos polímeros condutores sensíveis à compressão baseados na síntese de polianilina (Pani) em diferentes meios reacionais compostos por água e compostos orgânicos parcialmente ou totalmente solúveis, como o álcool isopropílico (também denominado isopropanol) e a acetona. As diferentes polianilinas obtidas são dopadas com ácido, como o ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA), o que as transforma em materiais condutores de eletricidade. As polianilinas são preparadas através de uma técnica de única etapa na presença do meio reacional adequado, seguida da recuperação do polímero por precipitação em não solvente, como o etanol, e posterior secagem. Após estes processos, os pós-obtidos são prensados em moldes, puros ou misturados com outros materiais. Quando os moldes condutores são colocados entre lâminas de circuitos eletrônicos e submetidos a uma diferença de potencial elétrico, ao mesmo tempo em que é exercida pressão sobre o conjunto de lâminas e o molde, ocorre variação na condutividade elétrica do molde condutor, o que caracteriza o sistema como um sensor de pressão.



**PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE POLIANILINAS CONDUTORAS  
SENSÍVEIS À COMPRESSÃO, MATERIAIS RESULTANTES DO PROCESSO  
E USO DOS MATERIAIS COMO SENSORES DE PRESSÃO**

**CAMPO DA INVENÇÃO**

5 A presente invenção pertence ao campo dos polímeros condutores sensíveis à compressão; mais especificamente a polímeros condutores à base de polianilina sintetizada em diferentes meios reacionais como a água, o isopropanol, a acetona e suas misturas, sendo aplicados em sensores de pressão.

10

**FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO**

As pesquisas pioneiras de Shirakawa, McDiarmid e colaboradores (Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K. & Heeger, A. J. (1977); "Synthesis of electrically conducting organic polymers halogen derivatives of poly(acetylene), (CH)<sub>x</sub>"; J. Chem. Soc., Chem. Commum. 16, 578-579) 15 direcionaram centenas de outros pesquisadores ao interessante e estratégico campo de estudo dos polímeros condutores. O citado interesse conduziu a uma profunda compreensão de alguns destes polímeros, dos sistemas constituídos pelos mesmos e dos mecanismos envolvidos em sua condutividade.

Polímeros intrinsecamente condutores (intrinsically conductive polymers) 20 podem ser produzidos a partir de polímeros orgânicos com longas cadeias de ligações duplas conjugadas. Nestes materiais os elétrons  $\pi$  das duplas ligações podem ser perturbados pela adição ao polímero de certas espécies químicas dopantes, capazes de aceitar ou ceder elétrons. Estas espécies químicas dopantes são assim capazes de produzir vazios ou elétrons extras ao longo da 25 cadeia polimérica, permitindo a condução elétrica ao longo da cadeia conjugada. A condutividade dos polímeros pode ser regulada, dependendo da concentração de dopante, de modo a cobrir quase toda a faixa de

condutividade, desde isolantes até os metais. Os principais exemplos destes materiais são Poliacetileno, poli-p-fenileno, polipirrol, politiofeno e polianilina.

Estes materiais são utilizados nas mais diversas aplicações. Dentre as muitas aplicações, destacam-se a blindagem eletromagnética; a fabricação de diodos comuns (Signh, R; Srivastava, D. N.; Singh, R. A., (2001); "Schottky diodes based on some semiconducting polymers"; *Synthetic Metals* 121, 1439 - 1440); baterias (Yu, X.G.; et al. (2004): "Lithium storage in conductive sulfur-containing polymers"; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 573, 121-128) e emissores de luz; proteção contra corrosão; células fotovoltaicas (Mattoso, L. H. C., (1996): "Polianilinas, Síntese, estrutura e propriedades"; *Química Nova* 19; 388 - 399); proteção antiestática; membranas para células combustíveis (Wu, M. e Shaw, L. L. (2005); "A novel concept of carbon-filled polymer blends for applications in PEM fuel cell bipolar plates"; *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 4, 373-380), tecidos condutores (Dall'Acqua, L.; Tonin, C.; Peila, R.; Ferrero, F. e Catellani, M., (2004); "Performances and properties of intrinsic conductive cellulose-polypyrrole textiles"; *Synthetic Metals*, 146, 2, 213-221); sensores diversos (Ratcliffe, N. e Teare, G. C., (2001); "Sensors"; WO0129547; Handy, E. S.; et al., (2002); "Sensors comprising a semi-conductive polymer"; WO0233732; Basudam, A. e Sarmishtha, M., (2004); "Polymers in sensor applications"; *Progress in Polymer Science*, 29(7), 699-766 Li, W. H.; et al., (2005); "Characterization of conducting-polymer-based bimorph vibration sensors"; *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 5648(Smart Materials III), 301-308; Souza Jr, F. G.; Michel, R. C. e Soares, B. G. (2005); "A methodology for studying the dependence of electrical resistivity with pressure in conducting composites"; *Polymer Testing*; 24, 8, 998-1004), entre outras mais.

Dentre todas as aplicações mencionadas, merecem destaque os sensores poliméricos condutores, uma vez que os mesmos constituem verdadeiras peças multidisciplinares, onde várias Ciências como a Química, a Física, a Engenharia e a Ciência de Polímeros interagem de modo único, gerando o que possivelmente constitui atualmente a mais viável aplicação tecnológica destes materiais.

A polianilina é constituída por ilhas cristalinas de polianilina altamente condutora, circundadas por polianilina amorfa menos condutora (MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. (1991) *Phys Rev Lett* 66, 1745-1751). Assim, a constituição deste material é vantajosa e permite o funcionamento do mesmo como sensor de pressão. Nos sensores de pressão, a aplicação de forças compressivas sobre a superfície destes materiais força a aproximação das partículas condutoras neles existentes, resultando na formação de uma rede condutora mais eficiente, o que reduz a resistividade elétrica destes materiais, conforme Hussain, M., Choa, Y. H., Niihara, K., (2001); "Fabrication process and electrical behavior of novel pressure - sensitive composites"; *Composites: Part A* 32, 1689 – 1696 e Souza Jr, F. G.; Michel, R. C. e Soares, B. G. (2005); "A methodology for studying the dependence of electrical resistivity with pressure in conducting composites"; *Polymer Testing*; 24, 8, 998-1004. Contudo, é importante destacar que existem outros sistemas preenchidos com negro de fumo, NF, que apresentam um comportamento oposto, onde a resistividade aumenta com a aplicação de pressão, vide o artigo por Knite, M. et al., (2004); "Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials"; *Sensors and Actuators A* 110; 142–149. Este comportamento é atribuído à destruição dos canais percolativos formados pelo NF. Independentemente do aumento ou da diminuição da resistividade dos materiais sob compressão, esta variação é muito útil para o desenvolvimento de sensores de pressão, vide os

artigos por: Pell, M. F.; Hagiwara, S.; Bain, D., (2000); "Evaluation of a sensor for low interface pressure applications"; *Medical Engineering & Physics* 22; 657–663; Fernandes, C. P.; Glantz, P. O. J.; Svensson, S. A.; Bergmark, A., (2003): "A novel sensor for bite force determinations"; *Dental Materials* 19, 118-126; Knite, M.; Teteris, V.; Kiploka, A.; Kaupuzs, J., (2004): "Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials" in *Sensors and Actuators A* 110; 142–149.

O efeito da aplicação de pressão sobre a resistividade, principalmente nos compósitos condutores, vem sendo estudado sob condições dinâmicas e estáticas por diversos autores (Chen, L. H.; Jin, S.; e Tiefel, T. H., (1993); "Tactile shear sensing using anisotropically conductive polymer"; *Applied Physics Letter* 62, 2440-2442; Sombatsompop, N., Intawong, N. T., Intawong, N. S., (1999); "A novel sensing device for pressure measurement in molten polymer systems"; *Polymer Testing* 19, 579-58; Pell, M. F.; Hagiwara, S.; Bain, D., (2000); "Evaluation of a sensor for low interface pressure applications"; *Medical Engineering & Physics* 22; 657–663; Hussain, M., Choa, Y. H., Niihara, K., (2001); "Fabrication process and electrical behavior of novel pressure - sensitive composites"; *Composites: Part A* 32, 1689 – 1696; Fernandes, C. P. et al., (2003); "A novel sensor for bite force determinations"; *Dental Materials* 19, 118-126; Job, A. E. et al., (2003): "Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure sensors"; *Synthetic Metals*, 135-136; 99-100; Knite, M.; et al., (2004): "Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials"; *Sensors and Actuators A* 110; 142–149; Souza Jr, F. G.; Michel, R. C. e Soares, B. G. (2005); "A methodology for studying the dependence of electrical resistivity with pressure in conducting composites"; *Polymer Testing*; 24, 8, 998-1004.) Sob condições estáticas, as amostras são posicionadas entre dois eletrodos, conectados a um eletrômetro, e submetidas a

diversos valores de pressão (Pell, M. F.; Hagiwara, S.; Bain, D., (2000); "Evaluation of a sensor for low interface pressure applications"; *Medical Engineering & Physics* 22; 657–663). Neste tipo de ensaio, para cada valor estático de pressão é tomada a resistividade correspondente. Testes sob

5 condições dinâmicas geralmente empregam uma máquina universal de testes combinada com um eletrômetro, o que permite medir continuamente a resistividade elétrica como função da força compressiva empregada. Este tipo de teste foi utilizado por Sau, K.P; Chaki, T.K; Khastgir, D. (2000); "The effect of compressive strain and stress on electrical conductivity of conductive rubber

10 composites"; *Rubber Chemistry and Technology* 73 (2): 310-324), para estudar a variação da resistividade como função de uma deformação compressiva durante as etapas de carga (compressão) e descarga (expansão). Knite, M.; Teteris, V.; Kiploka, A.; Kaupuzs, J., (2004); "Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials"; *Sensors and Actuators A* 110; 142–

15 149 também usaram ensaios dinâmicos para acompanhar as mudanças da condutividade de seus materiais durante 10 ciclos completos de compressão e expansão. Eles observaram alguma histerese, a qual não foi quantificada. Fernandes, C. P et al., (2003); "A novel sensor for bite force determinations"; *Dental Materials* 19, 118-126, também prepararam um sensor de força

20 eletricamente resistivo usado em estudos biomecânicos em próteses dentárias. Estes autores também reportaram a existência de alguma histerese, não quantificada, durante os processos de compressão e expansão em seus materiais.

Dentre os polímeros intrinsecamente condutores ou Intrinsically

25 Conducting Polymers (ICP), a polianilina tem sido de especial interesse devido a seu baixo custo, alta estabilidade sob condições ambientes e capacidade de se tornar facilmente condutora. A polianilina ocorre em pelo menos quatro

estados de oxidação: leuco-esmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina. Destes, o sal de esmeraldina é o único estado condutor elétrico. Na polianilina, a presença ou ausência de um dopante ácido protônico (contra-  
5 íon) pode mudar o estado do polímero, respectivamente, de sal esmeraldina para base esmeraldina. Assim, a presença ou ausência desse dopante pode tornar o polímero condutor ou não condutor de modo reversível. O uso de ácidos protônicos como dopantes para ICP's como polianilina é de conhecimento público, e ácidos protônicos simples como HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou ácidos orgânicos funcionalizados como ácido p-tolueno sulfônico (pTSA) ou  
10 ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) resulta na formação de polianilina condutora.

Os sensores de grandezas mecânicas são dispositivos que detectam força, deformação e aceleração. São geralmente constituídos de uma camada espessa de polímero, na maioria das vezes (mas nem sempre) formada por um  
15 polímero extrinsecamente condutor (PEC), cuja resistência elétrica diminui à medida que a força aplicada perpendicularmente em sua superfície aumenta. Como mencionado anteriormente, é provável que a fabricação de sensores mecânicos seja uma das aplicações mais viáveis das misturas poliméricas condutoras.

20 No caso analisado, o princípio de funcionamento dos sensores mecânicos está baseado na teoria da percolação, segundo a qual a condutividade elétrica de um material pode ser aumentada pela inclusão de materiais condutores sob a forma de fibras ou partículas. Para quantidades bem pequenas do aditivo condutor, a condutividade do compósito permanece no nível da condutividade da  
25 matriz polimérica. À medida que mais material condutor é adicionado à matriz, existe uma concentração crítica (limiar de percolação), acima da qual um nítido incremento de algumas ordens de magnitude é observado sobre a condutividade

(Ezquerria, T. A.; Connor, M. T.; Roy, S.; Kuleszcza, M.; Nascimento, J. F.; Calleja, F. J. B., (2001); "Alternating - current electrical properties of graphite, carbon - black and carbon - fiber polymeric composites"; *Composites Science and Technology* 61, 903 - 909.). Nos materiais compósitos, formados por uma matriz

5 isolante e um preenchimento ou carga condutora, o conceito de percolação explica esse abrupto aumento na condutividade elétrica, após a adição de uma quantidade do material condutor que ultrapasse o limiar de percolação. Segundo a teoria percolativa, quando o limiar de percolação é ultrapassado, uma dada propriedade de transporte do meio muda de "opaca" para "transparente" (Ali, M.

10 H.; Hashem, A. A., (1997 - a); "Percolation concept and the electrical conductivity of carbon black - polymer composites 2: Non - crystallisable chloroprene rubber mixed with HAF carbon black"; *Journal of Materials Processing Technology* 68, 163 - 167; Ali, M. H.; Hashem, A. A., (1997 - b); "Percolation concept and the electrical conductivity of carbon black - polymer composites 3: Crystallisable

15 chloroprene rubber mixed with FEF carbon black"; *Journal of Materials Processing Technology* 68, 168 - 171.). No caso específico da condutividade elétrica, isso corresponde à transição isolante - condutor (Benaboud, K.; Achour, M. E.; Carmonã, F.; Salome, L., (1998); "Electrical properties of carbon black - epoxy resin heterogeneous materials near the percolation threshold"; *Ann. Chim. Sci. Mat* 23, 315 - 318.; Berbert, O. T.; Cruz, J. P., (1994); "Condutividade dos

20 polímeros por meio da inclusão de aditivos"; *Revista Metalurgia e Materiais*, 50, nº 427; 288/96.). Isso é devido à formação de uma rede condutora, também denominada "agrupamento infinito" (Fournier, J.; Boiteux, G.; Seytre, G.; Marichy, G., (1997); "Percolation network of polypyrrole in conducting polymer

25 composites"; *Synthetic Metals* 84, 839 - 840.). (Souza Jr, F. G.; Michel, R. C. e Soares, B. G. (2005); "A methodology for studying the dependence of electrical



resistivity with pressure in conducting composites"; Polymer Testing; 24, 8, 998-1004).

Nos materiais regidos pela percolação, mesmo para uma porcentagem fixa de inclusão de partículas condutoras inferior ao limiar de percolação, a  
5 formação de uma rede condutora pode ser forçada por meio da aplicação de pressão, que aproximaria as partículas condutoras, obrigando o seu contato e diminuindo assim a resistividade elétrica destes materiais.

Em relação a suas características inerentes, um sensor de pressão considerado ideal apresenta acurácia, resposta rápida, reprodutibilidade,  
10 confiança e custo reduzido. Deve também possuir uma relação aproximadamente linear entre a propriedade elétrica medida e a pressão. Além disso, não deve sofrer oscilações de resposta em função da variação da temperatura. É claro que, na prática, é virtualmente impossível reunir todas essas características em um único material. Entretanto, o conhecimento dessas  
15 características inerentes a um sensor ideal permite a avaliação da qualidade de sensores reais disponíveis.

A patente US 5.633.465 descreve um processo e um aparelho para confecção de um sensor de pressão tipo Pirani. O aparelho consiste de  
20 dispositivo fornecedor de corrente e um dispositivo receptor de corrente, afixados a um substrato. Fazendo uma ponte entre o dispositivo fornecedor de corrente e o dispositivo receptor de corrente está um polímero eletricamente condutor. No sensor descrito, o dispositivo para receber e o dispositivo para fornecer corrente são um material condutor selecionado dentre o grupo do ouro, metais, polímeros altamente condutores e semicondutores altamente  
25 dopados. No presente trabalho, não se propõe uma técnica de confecção de sensores de pressão, mas um processo para produzir o material que constitui o sensor.

O pedido brasileiro PI 0101389 descreve um sensor de pressão que compreende misturas de polianilina com borracha de EPDM e é constituído de duas lâminas de poliéster, superpostas, contendo entre elas placas para circuito elétrico e material plástico condutor. O material plástico condutor é constituído de uma mistura de polianilina e borracha de EPDM enxertada com anidrido maléico, EPDM-g-MAH e o material plástico condutor é obtido pela formação de matrizes de borracha contendo um oxidante e um dopante ácido pelo processo de "casting". No presente trabalho, não se propõe um processo de construção do sensor, mas um processo para produção da polianilina em meio aquoso e o uso do material para produção de sensores.

A patente US 4.852.581 descreve um transdutor de pressão compreendendo um substrato termoplástico moldado resistente a alta temperatura, de seção delgada e flexível, e pelo menos um resistor de polímero condutor impresso sobre a dita seção flexível, em que o resistor varia sua resistência quando o substrato é flexionado. No presente trabalho, não se propõe um processo de construção do sensor, mas um processo para produção da polianilina em meio aquoso e o uso do material para produção de sensores.

O pedido brasileiro PI 0603379-2 descreve um material sensível à compressão que compreende misturas de polianilina, negro de fumo e materiais híbridos de polianilina e negro de fumo com termoplásticos elastoméricos contendo ou não estireno na matriz polimérica. Estes materiais são preparados via polimerização "in situ" em solução orgânica e mistura física. No presente trabalho, o processo proposto para produção da polianilina usa um veículo aquoso como solvente, de maneira que o material final se encontra na forma de suspensão.

Vários outros trabalhos relatados na literatura científica descrevem a utilização de polianilina, como descrito a seguir, na maioria das vezes misturada a uma outra matriz elastomérica para confecção de sensores mecânicos. No presente trabalho, não se propõe um processo de mistura da polianilina nem de confecção de sensores, mas um processo para produção da polianilina em meio aquoso e o uso do material para produção de sensores.

No ano de 1993, Chen, L. H.; Jin, S.; e Tiefel, T. H., (1993); "Tactile shear sensing using anisotropically conductive polymer"; Applied Physics Letter 62, 2440-2442; prepararam um compósito contendo 10% de níquel magneticamente orientado em uma matriz elastomérica. Este compósito apresentou uma condutividade anisotrópica e pôde ser utilizado como material sensível à compressão. Os autores não fazem menção à sensibilidade do material e como não acompanharam a resistividade durante o processo de expansão, nada disseram sobre a histerese do mesmo.

Em outro trabalho, Bao, Z. X.; Liu, C. X.; Pinto, N. J., (1997); "Electrical conductivity of polyaniline as a function of pressure using a diamond anvil cell"; Synthetic Metals 87; 147-150; apresentam resultados da variação da resistividade da Pani em função da pressão aplicada. Ao contrário da polianilina aqui sintetizada, a polianilina utilizada pelos autores foi sintetizada em tolueno, o que aumenta os custos e riscos ambientais do material. Outra diferença, relacionada com a alta condutividade dos materiais obtidos, reside na elevada pressão empregada para a obtenção da resposta sensitiva, ao redor de 22Gpa. Os autores submeteram sua amostra a um ciclo de compressão / expansão e verificaram que o material apresenta uma assimetria entre as citadas etapas. De acordo com os autores, essa assimetria sugere mudanças irreversíveis da estrutura do polímero devido ao processo de compressão à elevadas pressões. Bao e seus colaboradores ainda realizaram

estudos muito semelhantes com poli-o-toluidina (Bao, Z. X.; Colon, F.; Pinto, N. J.; Liu, C. X., (1998); "Pressure dependence of the resistance in polyaniline and poly(o-toluidina) at room temperature"; *Synthetic Metals* 94; 211–213), com a poli-o-etilanilina e com a poli-o-propilanilina Bao, Z. X.; Liu, C. X.; Kahol, P. K.;  
5 Pinto, N. J., (1999); "Pressure dependence of the resistance in polyaniline and its derivatives at room temperature"; *Synthetic Metals* 106; 107–110).

Huang, J. e Wan, M., (1998); "Temperature and pressure dependence of conductivity of polyaniline synthesized by in situ doping polymerization in the presence of organic function acid as dopants"; *Solid State Communications*, 108,  
10 pp. 255–259; apresentam num trabalho muito interessante sobre a morfologia da Pani dopada com ácido naftaleno-sulfônico, NSA, onde entre outros temas abordam a variação da condutividade dos materiais obtidos em função da pressão aplicada sobre eles. Os autores perceberam que a morfologia provoca diferentes comportamentos. Por exemplo, a Pani-NSA granular apresenta um  
15 aumento praticamente linear da condutividade com o aumento da pressão, enquanto que a Pani-NSA tubular apresenta um máximo durante o processo de compressão, seguido de uma queda gradual. Aqui também foi empregada uma elevada pressão, ao redor de 1Gpa.

Pell, M. F.; Hagsawa, S.; Bain, D., (2000); "Evaluation of a sensor for low  
20 interface pressure applications"; *Medical Engineering & Physics* 22; 657–663; testaram um sensor comercial, denominado "FlexiForce", constituído por fibras de polianilina sobre um termoplastico elastomérico. Esse sensor é fabricado pela Tekscan (Boston, MA, USA).

Com o objetivo de aliar a condutividade a um elevado módulo, celulose na  
25 forma de whiskers (monocristais com uma razão extremamente grande entre o comprimento e o diâmetro) foi coberta com uma camada de polipirrol, gerando um preenchimento condutor com alta razão de aspecto (ao redor de 15). Assim,

Flandin, L., Bréchet, Y., Cavaillé, J. Y., (2001); "Electrically conductive polymer nanocomposites as deformation sensors"; *Composites Science and Technology* 61, 895 - 901; utilizaram estes whiskers como o preenchimento de um poli(estireno-co-acrilato de butila). Um modelo resistivo - capacitivo, baseado em  
5 um compósito simulado que apresenta uma distribuição aleatória do preenchimento condutor, é usado para a determinação dos valores das resistências e das capacitâncias. Assim, a condutividade pôde ser dividida em duas partes, uma real e outra imaginária. Segundo os autores, a variação da parte real da condutividade está relacionada aos danos sofridos pela rede  
10 percolativa, enquanto a parte imaginária da condutividade é devida à formação de capacitores de elevadas capacitâncias quando a rede é quebrada entre duas partículas condutoras.

A fabricação de compósitos condutores geralmente emprega elastômeros típicos de baixa condutividade que são vulcanizados na presença de uma grande  
15 variedade de preenchimentos como o NF, fibras de carbono e partículas metálicas. Além de melhorar a condutividade (Clingerman, M. L.; Konell, J. P.; Weber, E. H.; King, J. A.; Schulz, K. H, (2001); "Comparison of electrical, thermal, and mechanical properties of carbon filled resins"; *Journal of Plastics Engineers* 59, 1364-1368.), a carga geralmente melhora a resistência a intempéries e as  
20 propriedades mecânicas. Como esses compósitos nem sempre exibem o melhor balanço de propriedades, matrizes elastoméricas alternativas são de crescente interesse. Assim, as propriedades mecânicas e elétricas de um elastômero etileno-octeno preenchido com NF foram estudadas por Flandin, L., Hiltner A., Baer E., (2001); "Interrelationships between electrical and mechanical properties  
25 of a carbon black-filled ethylene-octene elastomer"; *Polymer* 42, 827-838. Este material apresentou boa adesão entre o elastômero e as partículas de NF, gerando um considerável reforço, tendo em vista que o estiramento dos

compósitos foi bastante superior ao da matriz não carregada. O comportamento elétrico destes materiais sob amplo estiramento foi dividido em quatro regimes: iniciação, reversível, dano recuperável e despercolação.

Uma outra rota para a preparação de compósitos sensíveis a variações de pressão consiste na dispersão homogênea de partículas condutoras baseadas no carbono numa matriz isolante de borracha de silicone. Estes compósitos mostraram uma mudança gradual da resistividade elétrica em função da pressão aplicada dentro da região do limiar de percolação a temperatura constante (Hussain, M.; Choa, Y.-H.; Niihara, K., (2001-a); "Effects of nano ceramics on electrical resistivity of carbon filled rubber materials", Scripta Materialia 44, 1203-1206). Este tipo de queda gradual da resistividade com o aumento da pressão aplicada é muito importante para a fabricação de sensores de pressão, pois permite um melhor acompanhamento da pressão via resistividade que nos compósitos que apresentam uma queda brusca desta propriedade. Entretanto, estes últimos são muito úteis para sensores do tipo ligado / desligado. Em relação à histerese, avaliada por dez ciclos, os compósitos nos quais foi usado etanol como solvente apresentaram histerese maior do que nos compósitos onde o hexano foi usado com o mesmo propósito.

Segundo os autores, a mencionada redução da histerese do material compósito está relacionada a uma maior adesão entre as partículas condutoras e a matriz polimérica quando o solvente utilizado foi o hexano. Aliado a isso, a adição de micropartículas de  $Al_2O_3$  à mistura diminuiu mais ainda a histerese, devido à melhora das propriedades mecânicas dos compósitos (Hussain, M., Choa, Y. H., Niihara, K., (2001 - b); "Fabrication process and electrical behavior of novel pressure - sensitive composites"; Composites: Part A 32, 1689 - 1696).

Job, A. E.; Oliveira, F. A.; Alves, N.; Giacometti, J. A.; Mattoso, L. H. C. (2003); "Conductive composites of natural rubber and carbon black for pressure

sensors”; *Synthetic Metals*, 135-136; 99-100; prepararam misturas de borracha natural, NR, com 5, 10 e 20% de NF. Os autores verificaram que estas misturas apresentam uma variação reversível da condutividade em função da pressão aplicada e que o compósito com a maior quantidade de NF é o mais sensível.

5           Fernandes, C. P.; Glantz, P. O. J.; Svensson, S. A.; Bergmark, A., (2003); “A novel sensor for bite force determinations”; *Dental Materials* 19, 118-126; prepararam um sensor de força, do tipo resistivo, para estudos biomecânicos de próteses dentárias. Os autores compararam os resultados de seu sensor com os de um outro sensor comercial e verificaram por meio de cálculos  
10 estatísticos que não há diferenças significativas entre os dois equipamentos.

          Em um interessante estudo, Knite, M.; Teteris, V.; Kiploka, A.; Kaupuzs, J., (2004); “Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials”; *Sensors and Actuators A* 110; 142–149; reportaram que uma mistura de poliisopreno com 10 partes de nanopartículas de carbono,  
15 sob uma pressão de 0,3 MPa apresentou uma variação de resistividade maior do que três ordens de grandeza.

          Dune, L. E.; Brady, S.; Smyth, B. and Diamond, D., (2005); “Initial development and testing of a novel foam-based pressure sensor for wearable sensing”; *J Neuroengineering Rehabil.* 2: 4-10; desenvolveram uma espuma de  
20 poliuretano preenchida com polianilina. Este material foi utilizado para medidas de pressão com fins ortopédicos. A espuma desenvolvida pelos autores apresentou uma resposta condutiva positivamente linear com o aumento da pressão aplicada.

          Assim, a grande quantidade de trabalhos sobre sensores de pressão  
25 descritos na literatura evidencia a importância do tema. Contudo, nenhuma dessas referências da literatura científica ou de patentes descreve ou sugere a possibilidade de polianilina ser diretamente empregada como material sensível

a esforços compressivos na faixa da força exercida pela massa de um ser humano médio sob o efeito da aceleração da gravidade. Além disso, nenhum dos trabalhos disponíveis na literatura descreve ou sugere a produção de polianilina em meios aquosos. É importante observar que a produção da polianilina em meios aquosos resulta em um grande número de vantagens, como o barateamento do processo (já que a água é um insumo relativamente barato) e a redução substancial dos riscos ambientais (já que os solventes orgânicos usados para a produção da polianilina em solução, como o tolueno, causam mal à saúde e agredem o ambiente).

Assim, o processo aqui descrito é inovador, porque permite a produção de polianilinas em meio menos agressivo e mais barato, o que provavelmente permitirá a produção desse material em maior escala. De forma similar, o diferencial do material aqui proposto reside na possibilidade de, via controle da constituição do meio reacional utilizado na síntese de diferentes polianilinas, confeccionar polímeros condutores com diferentes sensibilidades a compressão de uma maneira inusitadamente simples, através da manipulação da concentração do meio reacional aquoso, o que permitirá a aplicação destes materiais em diversas áreas, entre as quais destaca-se a médico ortopédica:

20

### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

São descritos polímeros condutores sensíveis à compressão baseados na síntese de polianilina (Pani) em diferentes meios reacionais compostos por água e compostos orgânicos parcialmente ou totalmente solúveis, como o álcool isopropílico (também denominado isopropanol) e a acetona. As diferentes polianilinas obtidas são dopadas com ácido, como o ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA), o que as transforma em materiais condutores de eletricidade. As polianilinas são preparadas através de uma



técnica de única etapa na presença do meio reacional adequado, seguida da recuperação do polímero por precipitação em não solvente, como o etanol, e posterior secagem. Após estes processos, os pós-obtidos são prensados em moldes, puros ou misturados com outros materiais. Quando os moldes  
5 condutores são colocados entre lâminas de circuitos eletroeletrônicos e submetidos a uma diferença de potencial elétrico, ao mesmo tempo em que é exercida pressão sobre o conjunto de lâminas e o molde, ocorre variação na condutividade elétrica do molde condutor, o que caracteriza o sistema como um sensor de pressão. Assim, a presente invenção provê um polímero condutor  
10 sensível à compressão constituído de Pani dopada sintetizada em diferentes meios reacionais.

#### **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

A FIGURA 1A anexa é um gráfico que ilustra a condutividade  $\Delta\sigma$  (%) em função da pressão (MPa) para uma amostra de polianilina, preparada no meio  
15 reacional contendo a mistura de água, isopropanol e acetona, nas proporções de 1:1:1, em 10 ciclos completos de compressão-expansão.

A FIGURA 1B anexa é um esquema ilustrativo da variação percentual da condutividade ( $\Delta\sigma(\%)$ ) em função da pressão exercida perpendicularmente sobre a superfície de um material sensível à compressão, Sensib.Máx(C) e  
20 Sensib.Máx(E): Máximas sensibilidades à compressão durante os semi-ciclos de compressão e de expansão, respectivamente. Pc e Pe: Pressões onde ocorreram as máximas sensibilidades, durante os semi-ciclos de compressão e de expansão, respectivamente.

A FIGURA 2 anexa representa a superfície de resposta da condutividade  
25 elétrica das polianilinas estudadas, em função da composição do meio reacional utilizada para a síntese das polianilinas.

As FIGURAS 3A e 3B anexas são gráficos que representam as superfícies de resposta de sensibilidade máxima à compressão das polianilinas estudadas, em função da composição do meio reacional utilizada para a síntese das polianilinas.

5 As FIGURAS 4A, 4B e 4C anexas mostram a morfologia dos grãos de polianilina coletados no início, no meio e no final da reação.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A invenção trata, pois, de polímeros condutores sensíveis à compressão e a sua utilização na fabricação de sensores de pressão. Estes polímeros são sintetizados em meios aquosos contendo compostos orgânicos totalmente ou parcialmente solúveis, como o isopropanol, a acetona e/ou uma mistura destas substâncias. É importante observar que a presença dos compostos orgânicos no meio aquoso reduz a solubilidade do monômero (anilina) e dos ácidos dopantes no meio, afetando as propriedades elétricas do material resultante.

10 Por isso, outros materiais podem ser igualmente utilizados para modificar a polaridade e a solubilidade dos reagentes na água, como álcoois, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, aminas, e outros materiais capazes de alterar a polaridade do meio através de dissolução na fase aquosa. A dispersão aquosa deve conter ainda um ou mais agentes oxidantes (como sais de persulfato, sais de permanganato e derivados de outras funções oxigenadas de metais de transição, peróxidos orgânicos, dentre outros) e um ou mais ácidos (como os ácidos poliméricos poli (metilmetacrilato-co-ácido acrílico), poliestireno sulfonado, ácido poliacrílico e poli(ácido acético); ácidos orgânicos como ácido 3-tiofenilacético, ácido p-toluenosulfônico, ácido canforsulfônico, ácido cítrico, ácido úrico, ácido glutâmico, ácido fórmico, e ácido salicílico; ácidos minerais como ácido fluorídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fluorsilicico, ácido nítrico, ácido perclórico e ácido clorídrico).

20

25

A mistura dos componentes do meio reacional pode ser feita em qualquer ordem e pode ser mantida constante ou não ao longo do processo, de maneira que o modo de operação do processo (batelada, batelada alimentada, contínua) em nada limita o escopo da presente invenção.

5           Quaisquer dos componentes do meio reacional (água, oxidante, ácido, composto orgânico) podem estar presentes em concentrações variadas, respeitados os seus limites de solubilidade no meio, sendo que as concentrações praticadas em nada limitam o escopo da presente invenção. A modificação das concentrações de agente oxidante altera a velocidade da  
10           reação; a modificação das concentrações de ácido alteram a condutividade do material final; a modificação das concentrações dos compostos orgânicos altera as velocidades de reação e as propriedades do material final.

Nos exemplos apresentados abaixo, os meios aquosos são modificados com isopropanol e/ou acetona. O agente oxidante utilizado nos exemplos é o  
15           APS – persulfato de amônio, grau de pureza comercial. O ácido utilizado nos exemplos é o DBSA – ácido dodecilbenzenossulfônico, grau de pureza comercial. O termo Pani representa a polianilina dopada (protonada). Uma relação equimolar entre a anilina, o DBSA e o persulfato de amônio, APS, foi mantida em todas as sínteses. Nos exemplos foram usados anilina (23,5mL ≈  
20           0,25 mol), DBSA (83,5g ≈ 0,25 mol) e persulfato de amônio (56,8g ≈ 0,25 mol em 50mL de H<sub>2</sub>O).

A preparação da polianilina compreende um sistema reacional composto por um reator; um banho de térmico circulante, um agitador mecânico; um funil de separação e um termômetro. O equipamento de reação em nada limita o  
25           escopo da presente invenção, já que as reações podem ser realizadas em tanques ou em tubos, na presença ou não de correntes de reciclo.

Depois de carregada a mistura reagente, inicia-se então a agitação. A modificação das políticas de manipulação das velocidades de agitação em nada reduz o escopo da presente invenção, já que a velocidade de agitação pode ser usada para controlar a morfologia dos grãos de polímero que precipitam ao longo da reação, como mostrado na Figura 4. A velocidade de agitação foi mantida em 1500 rpm nos exemplos.

A reação pode ser conduzida em diferentes temperaturas e pressões, desde que o meio aquoso seja fluido para manter a suspensão e a eficiência da mistura. O uso de diferentes temperaturas e pressões em nada limita o escopo da presente invenção, já que a temperatura e a pressão podem ser manipuladas para controlar a velocidade de reação, as características do produto final e a fluidez do sistema. Nos exemplos, as polimerizações foram conduzidas a 10 °C e a 1 atm.

As condições de reação foram mantidas constantes ao longo do tempo nos exemplos. Isso em nada limita o escopo da presente invenção, já que podem ser feitas modificações das condições de reação (velocidades de agitação, temperatura, pressão, concentrações dos reagentes, etc.) ao longo do tempo ou ao longo do equipamento para alterar as velocidades de reação e as características do produto final.

O produto final é obtido após um certo tempo de contato entre os reagentes no vaso de reação. O tempo de contato em nada limita o escopo da presente invenção, já que os tempos de batelada ou os tempos de residências (em reatores contínuos) podem ser manipulados para controlar a conversão do monômero e a eficiência da reação. Nos exemplos, o tempo de contato foi mantido sempre igual a 6 horas.

O produto final é obtido através de separação do meio reacional. A estratégia de separação usada em nada limita o escopo da presente invenção.

Como parte do produto precipita, a estratégia de separação usada pode ser a de filtração ou de centrifugação, a quaisquer temperaturas e pressões. Pode ainda ser feita a precipitação em não solvente. A lavagem do material pode ser conveniente, para remover resíduos do meio reacional, que prejudiquem o desempenho do material. A separação pode ainda ser feita através de secagem em spray-drier, em leitos fluidizados ou estufas, a quaisquer temperaturas e pressões. Nos exemplos, a separação foi feita fazendo-se a precipitação do produto obtido em etanol. O produto foi então filtrado e lavado com etanol. O produto permaneceu sob vácuo dinâmico por cerca de 72h.

10 A conversão da anilina em polímero é determinada pelo modo gravimétrico, assumindo que a Pani formada possua 50% dos nitrogênios na forma imina e que todos os grupos imina estão protonados.

- **MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA**

15 A utilização das polianilinas condutoras como sensores de pressão baseia-se na montagem dos ditos polímeros condutores na forma de placas entre ou sobre circuitos eletroeletrônicos de geometria irrestrita. Todos os corpos de prova preparados para os ensaios mecânicos, elétricos e eletromecânicos são moldados por compressão em prensa quente, à temperatura ambiente; tempo de moldagem de 3 minutos e força de moldagem 20 de 4,5 tonf. Após o processo de moldagem, estes corpos são resfriados em prensa com circulação de água.

- **ENSAIOS ELETROMECAÑICOS**

25 Estes ensaios têm como objetivo avaliar a sensibilidade à compressão dos materiais condutores que serão indicados para a confecção dos sensores de pressão. Para a realização destes ensaios, o porta-amostras de um eletrômetro é acoplado a uma máquina de ensaio Universal no modo compressão. A força máxima usada é de 2kN. A velocidade de ensaio é de

0,25mm/s. O número de ciclos é igual a 10. Os ensaios são realizados em triplicata.

Os processos de sincronização e tratamento de dados são viabilizados por meio do desenvolvimento de um programa computacional. Primeiramente, o programa eletromecânico compara os tempos dos dois equipamentos, máquina de ensaio Universal e eletrômetro, registrados em seus respectivos arquivos de relatórios de dados. O critério utilizado para a sincronização dos dados é a diferença entre os tempos registrados pelos equipamentos, sendo aqueles menores do que 0,01s, considerados simultâneos e registrados em outro arquivo. Aplica-se uma força sobre o compósito cuja sensibilidade à compressão será determinada. É calculada então a variação percentual da condutividade,  $\Delta\sigma$  (Eq. 1), para vários ciclos de compressão/expansão, ilustrados na Figura 1.

$$\Delta\sigma = \frac{100x(R^{-1} - R_0^{-1})}{R_0^{-1}} \quad \text{Eq. 1}$$

A sensibilidade à compressão é calculada a partir do cálculo da sensibilidade à compressão máxima, bem como da pressão onde esse máximo ocorre em cada curva analisada.

A sensibilidade à compressão,  $S_{comp}\%$ , é definida na Equação 2. O programa eletromecânico calcula também as sensibilidades máximas à compressão,  $S_{comp}\%_{Máx}$ , durante cada processo de carga e de descarga executado. São também determinadas as pressões correspondentes a cada um destes eventos.

Por convenção, as pressões onde ocorrem as maiores  $\Delta\sigma$  durante os processos de compressão e de expansão são denominadas "Pc" e "Pe", respectivamente.

$$S_{comp}\% = \left( \frac{\Delta\sigma}{\Delta P} \right) \quad \text{Eq. 2}$$

As pressões onde foram registradas as máximas variações de condutividade, ou seja, a máxima sensibilidade à compressão durante os semi-ciclos de compressão e expansão foram iguais  $6,3 \pm 0,3$  MPa e  $5,7 \pm 0,3$  MPa, respectivamente. A relevância destes dados surge quando as forças necessárias para que as mencionadas pressões sejam exercidas são calculadas. Assim, durante o semi-ciclo de compressão, a sensibilidade máxima é obtida com a aplicação de uma força de aproximadamente 954 N. Já durante o semi-ciclo de expansão, a sensibilidade máxima é obtida com a aplicação de uma força de aproximadamente 878 N. As mencionadas forças podem ser obtidas, sob a ação da gravidade ( $\approx 10 \text{ m/s}^2$ ), simplesmente com o uso de massas de aproximadamente 95,4 kg e 87,8 kg, respectivamente.

Considerando a estatura média do brasileiro,  $h$ , igual a 1,75m (ALMEIDA, Alberto Carlos. O BRASIL NO FINAL DO SÉCULO XX: UM CASO DE SUCESSO. Dados. [online]. 1998, vol. 41, no. 4 [citado 2007-04-04], pp. 785-830) e o índice de massa corporal médio, IMC, do brasileiro igual a 22,14 (CORRÊA, S. T. Modelos lineares hierárquicos em pesquisas por amostragem – relacionando o índice de massa corporal às variáveis da Pesquisa sobre Padrões de Vida/IBGE. Rio de Janeiro, 2001. 109 p. [Dissertação de Mestrado – Escola Nacional de Ciências Estatísticas (ENCE)]), é possível calcular que a massa corporal,  $m$  ( $=\text{IMC} \times h^2$ ), média do brasileiro é de cerca de 68kg. Assim, o mencionado material condutor sensível à compressão é capaz de quantificar com facilidade as massas médias do cidadão brasileiro. Além disso, como a citada massa média é cerca de 26% inferior à massa necessária para, quando sob ação da gravidade, levar os materiais sensíveis ao seu máximo de

sensibilidade, é evidente que a vida útil dos mesmos pode ser estendida em muitas vezes ao número de ciclos testados.

Com relação à Figura 2, a condutividade das polianilinas obtidas é apresentada em função da composição do meio reacional. A Figura 2 mostra que os menores valores de condutividade são obtidos ao longo do eixo isopropanol – acetona e próximo ao ponto central, onde quantidades isovolumétricas de água, isopropanol e acetona são utilizadas. Por outro lado, os maiores valores de condutividade são obtidos ao longo do eixo água – acetona. Estes resultados são muito valiosos pois possibilitam o correto planejamento, dimensionamento e construção dos circuitos necessários ao aparato de medida de sensibilidade à compressão.

Com relação às Figuras 3A e 3B, as sensibilidades máximas à compressão ao longo dos semi-ciclos de compressão e de expansão, respectivamente, são mostradas como função da composição do meio reacional. Este tipo de informação é importante na determinação da composição adequada para a obtenção de uma dada sensibilidade à compressão. Assim, os materiais mais sensíveis são obtidos no ponto central de misturas, onde quantidades isovolumétricas de água, isopropanol e acetona são utilizadas. Outras misturas produzem menores sensibilidades, que podem ser úteis em situações onde uma resposta tão eficiente não é necessária, como por exemplo, no controle de massa em reatores estáticos, onde as massas são alteradas em modo quase-estático apenas durante os processos de carga e descarga do reator.

A comparação das Figuras 2 e 3A e 3B permite perceber que estes materiais aliam de maneira quase oposta respostas de condutividade e de sensibilidade à compressão. Assim, circuitos capazes de medir a sensibilidade à compressão podem ser mais eficientemente planejados, tendo em vista a



disponibilidade de diferença de potencial elétrico capaz de ser disponibilizada pelo equipamento. Em outras palavras, equipamentos capazes de gerar menores diferenças de potencial elétrico devem fazer uso dos materiais mais condutores enquanto dispositivos capazes de gerar maiores diferenças de potencial elétrico podem fazer uso dos materiais menos condutores e mais sensíveis à compressão.

Assim, todos os materiais analisados devem ser seriamente considerados como materiais sensíveis à compressão, havendo apenas variações das faixas de trabalho, relacionada à capacidade de geração de diferença de potencial elétrico do circuito onde serão montados.

A presente invenção será ilustrada pelos Exemplos a seguir, que não devem ser considerados limitativos da mesma.

#### EXEMPLO 1

O Exemplo 1 trata da condutividade das polianilinas dopadas com DBSA, obtidas em meios constituídos por água, isopropanol, acetona e pelas misturas isovolumétricas de água com isopropanol; água com acetona; isopropanol com acetona e água com isopropanol e com acetona. Os valores de condutividade são apresentados na Tabela 1. Os materiais condutores resultantes apresentaram um espectro de condutividade em função do meio usado em seu preparo, conforme ilustrado na Figura 2.

TABELA 1

Fração em volume			Condutividade volumétrica (S/cm)
Água	Isopropanol	Acetona	
1	0	0	5.68E-02
1	0	0	5.56E-02
1	0	0	5.71E-02
0	1	0	1.79E-02

0	1	0	1.79E-02
0	1	0	1.80E-02
0	0	1	6.21E-02
0	0	1	5.95E-02
0	0	1	6.29E-02
0.5	0.5	0	1.12E-01
0.5	0.5	0	1.05E-01
0.5	0.5	0	1.14E-01
0.5	0	0.5	4.65E-02
0.5	0	0.5	5.26E-02
0.5	0	0.5	4.88E-02
0	0.5	0.5	4.66E-03
0	0.5	0.5	4.65E-03
0	0.5	0.5	4.55E-03
0.33	0.33	0.33	5.01E-05
0.33	0.33	0.33	4.13E-05
0.33	0.33	0.33	7.29E-05

Os dados da Tabela 1 comprovam que os maiores valores de condutividade elétrica são obtidos com o uso de uma razão isovolumétrica de água e de isopropanol. Já os menores valores de condutividade foram obtidos quando a razão isovolumétrica entre a água, a acetona e o isopropanol foi empregada.

#### EXEMPLO 2

O Exemplo 2 trata da sensibilidade à compressão das polianilinas dopadas com DBSA, obtidas em meios constituídos por água, isopropanol, acetona e pelas misturas isovolumétricas de água com isopropanol; água com

acetona; isopropanol com acetona e água com isopropanol e com acetona. A unidade de sensibilidade é %/MPa. Os valores de sensibilidade à compressão são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2

Fração em volume			Sensibilidade à compressão (%/MPa)	
Água	Isopropanol	Acetona	Semi-ciclo de Compressão	Semi-ciclo de Expansão
1	0	0	4.29E+02	4.74E+02
1	0	0	5.12E+02	5.71E+02
1	0	0	3.45E+02	3.77E+02
0	1	0	6.82E+03	9.30E+03
0	1	0	8.03E+03	1.07E+04
0	1	0	5.61E+03	7.94E+03
0	0	1	4.61E+03	4.56E+03
0	0	1	6.17E+03	5.70E+03
0	0	1	3.04E+03	3.42E+03
0.5	0.5	0	1.77E+03	1.94E+03
0.5	0.5	0	2.07E+03	2.26E+03
0.5	0.5	0	1.48E+03	1.62E+03
0.5	0	0.5	1.23E+04	1.41E+04
0.5	0	0.5	1.56E+04	1.79E+04
0.5	0	0.5	9.06E+03	1.02E+04
0	0.5	0.5	4.44E+01	4.90E+01
0	0.5	0.5	4.99E+01	5.50E+01
0	0.5	0.5	3.89E+01	4.31E+01
0.33	0.33	0.33	3.13E+04	3.43E+04

0.33	0.33	0.33	3.44E+04	3.85E+04
0.33	0.33	0.33	2.83E+04	3.00E+04

A Tabela 2 mostra que entre as polianilinas dopadas com DBSA obtidas, as preparados no meio contendo a mistura isovolumétrica de água, isopropanol e acetona foram as que apresentaram os maiores valores de sensibilidade à compressão. Além disso, é importante destacar que todos os materiais analisados apresentaram significativos resultados de sensibilidade à compressão.

Deste modo, a invenção provê polianilinas condutoras adequadas para formação de corpos a serem depositados sobre circuitos eletroeletrônicos para formar um sensor de pressão.

### REIVINDICAÇÕES

1- PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIANILINAS, caracterizado  
pela dispersão inicial de monômero (anilina), um ou mais agentes oxidantes  
(como sais de persulfato, sais de permanganato e derivados de outras funções  
5 oxigenadas de metais de transição, peróxidos orgânicos, dentre outros) e um  
ou mais ácidos (como os ácidos poliméricos poli (metilmetacrilato-co-ácido a  
acrílico), poliestireno sulfonado, ácido poliacrílico e poli(ácido acético); ácidos  
orgânicos como ácido 3-tiofenilacético, ácido p-toluenosulfônico, ácido  
canforsulfônico, ácido cítrico, ácido úrico, ácido glutâmico, ácido fórmico, e  
10 ácido salicílico; ácidos minerais como ácido fluorídrico, ácido sulfúrico, ácido  
fosfórico, ácido fluorsilicídico, ácido nítrico, ácido perclórico e ácido clorídrico)  
em uma solução contendo água e compostos orgânicos total ou parcialmente  
solúveis em água (como álcoois, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, aminas,  
etc.). A mistura dos componentes do meio reacional pode ser feita em qualquer  
15 ordem e pode ser mantida constante ou não ao longo do processo, de maneira  
que o modo de operação do processo (batelada, batelada alimentada,  
contínua) em nada limita o escopo da presente invenção. Quaisquer dos  
componentes do meio reacional (água, oxidante, ácido, composto orgânico)  
podem estar presentes em concentrações variadas, respeitados os seus limites  
20 de solubilidade no meio, sendo que as concentrações praticadas em nada  
limitam o escopo da presente invenção. A preparação da polianilina é feita em  
um vaso de reação, sendo que o equipamento de reação em nada limita o  
escopo da presente invenção, já que as reações podem ser realizadas em  
tanques ou em tubos, na presença ou não de correntes de reciclo. O meio é  
25 mantido sob agitação, para garantir a homogeneidade da mistura. A modificação  
das velocidades de agitação em nada reduz o escopo da presente invenção, já  
que a velocidade de agitação pode ser usada para controlar a morfologia dos

grãos de polímero que precipitam ao longo da reação. A reação pode ser conduzida em diferentes temperaturas e pressões, desde que o meio aquoso seja fluido para manter a suspensão e a eficiência da mistura. O uso de diferentes temperaturas e pressões em nada limita o escopo da presente invenção, já que a temperatura e a pressão podem ser manipuladas para controlar a velocidade de reação, as características do produto final e a fluidez do sistema. O produto final é obtido após um certo tempo de contato entre os reagentes no vaso de reação. O tempo de contato em nada limita o escopo da presente invenção, já que os tempos de batelada ou os tempos de residências (em reatores contínuos) podem ser manipulados para controlar a conversão do monômero, a eficiência da reação e as características do produto final. As condições de reação podem ou não ser mantidas constantes ao longo do tempo e do espaço. Isso em nada limita o escopo da presente invenção, já que podem ser feitas modificações das condições de reação (velocidades de agitação, temperatura, pressão, concentrações dos reagentes, etc.) ao longo do tempo ou ao longo do equipamento para alterar as velocidades de reação e as características do produto final. O produto final é obtido através de separação do meio reacional. A estratégia de separação usada em nada limita o escopo da presente invenção. Como parte do produto precipita, a estratégia de separação usada pode ser a de filtração ou de centrifugação, a quaisquer temperaturas e pressões. Pode ainda ser feita a precipitação em não solvente. A lavagem do material pode ser conveniente, para remover resíduos do meio reacional, que prejudiquem o desempenho do material. A separação pode ainda ser feita através de secagem em spray-drier, em leitos fluidizados ou estufas, a quaisquer temperaturas e pressões.

2- PROCESSO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo uso preferencial de isopropanol, acetona e suas misturas com água como

solventes orgânicos, nas concentrações de 0% a 100% em peso de isopropanol, preferencialmente na faixa de 10% a 30% em peso de isopropanol, 0% a 100% em peso de acetona, preferencialmente na faixa de 10% a 30% em peso de acetona, e 0% a 100% em peso de água, preferencialmente na faixa de 50 a 90% em peso de água.

3- PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo uso de concentrações de anilina de 1 a 20% em peso, preferencialmente na faixa de 5-15% em peso.

4- PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo uso preferencial do agente oxidante persulfato de potássio na concentração de 1 a 20% em peso, preferencialmente na concentração equimolar de anilina.

5- PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo uso preferencial de ácido dodecilbenzenossulfônico nas concentrações de 1 a 20% em peso, preferencialmente na concentração equimolar de anilina.

6- PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo uso preferencial de tanques de agitação como meio de reação e operação em regime de batelada ou batelada alimentada.

7- PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo uso de velocidades de agitação na faixa de 0 a 10000 rpm, preferencialmente na faixa de 1000 a 2000 rpm.

8- PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo uso de pressões na faixa de 10mmHg a 20 atm, preferencialmente na faixa de 0.8 a 2 atm.

9- PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo uso de temperaturas na faixa de -10 °C a 100 °C, preferencialmente na faixa de 0 °C a 40 °C.

10- PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 a 9, caracterizado pela modificação das condições de reação (velocidades de agitação, temperatura, pressão, concentrações dos reagentes, etc.) ao longo do tempo ou ao longo do equipamento, mas preferencialmente mantidas constantes ao longo do tempo e do espaço.

11- PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 a 10, caracterizado por um tempo de contato na faixa de 10 minutos a 72 horas, preferencialmente na faixa de 4 a 8 horas.

12- PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 a 11, caracterizado pela existência de uma ou mais etapas de separação, preferencialmente constituída por etapas de precipitação em não solvente, filtragem, lavagem em não solvente e secagem a vácuo.

13- PROCESSO de acordo com as reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo uso preferencial do etanol como não solvente.

14- PRODUTO resultante do processo descrito nas reivindicações 01 a 13, caracterizado por possuir condutividades na faixa de  $1.0 \times 10^{-6}$  a  $1.0 \times 10^2$  S/cm e sensitividades à compressão na faixa de  $1.0 \times 10^0$  a  $1.0 \times 10^7$  %MPa.

15- PRODUTO de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por conter preferencialmente Pani e DBSA como dopante.

16- PRODUTO de acordo com as reivindicações 14 e 15, caracterizado por ser misturado a outras cargas e materiais, como negro de fumo e polímeros termoplásticos (poliestireno, copolímeros de poliestireno, como o SBS, o ABS, o SAM o MBS, poli(cloreto de vinila), poliésteres, poliamidas, dentre outros), dentre outras.



17- PRODUTO de acordo com as reivindicações 14 a 16, caracterizado pela mistura in situ durante as reações de preparação de resinas fenólicas, poliésteres, poliamidas, poliestirenos e seus copolímeros, poliolefinas e seus copolímeros, dentre outras.

5           18- USO dos polímeros em conformidade com as Reivindicações 1 a 17, para fabricação de sensores de pressão, artefatos caracterizados pela mudança da condutividade elétrica quando submetidos a campos de força distintos.

10           19- USO de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pela fabricação de sensores de pressão, preferencialmente em aplicações de uso médico - ortopédico.

**FIGURAS**

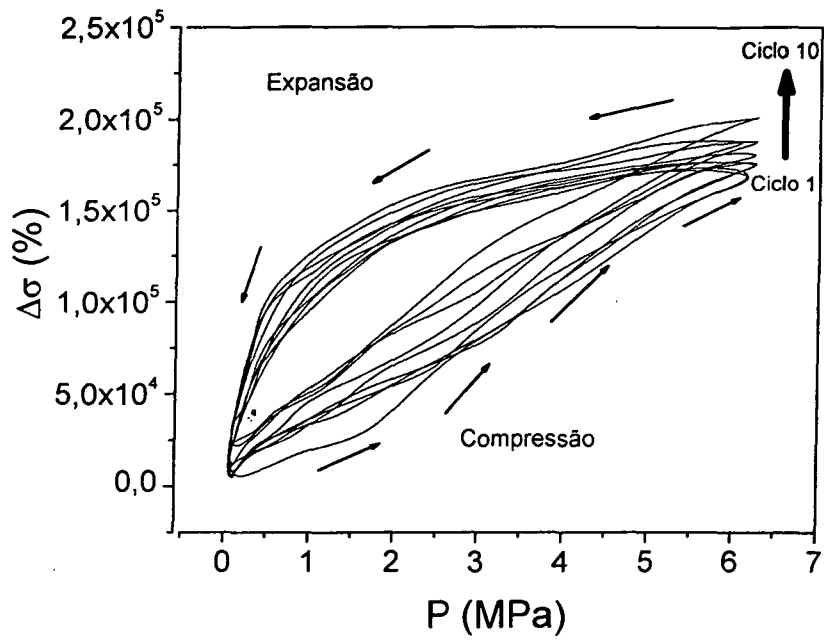


FIG. 1A

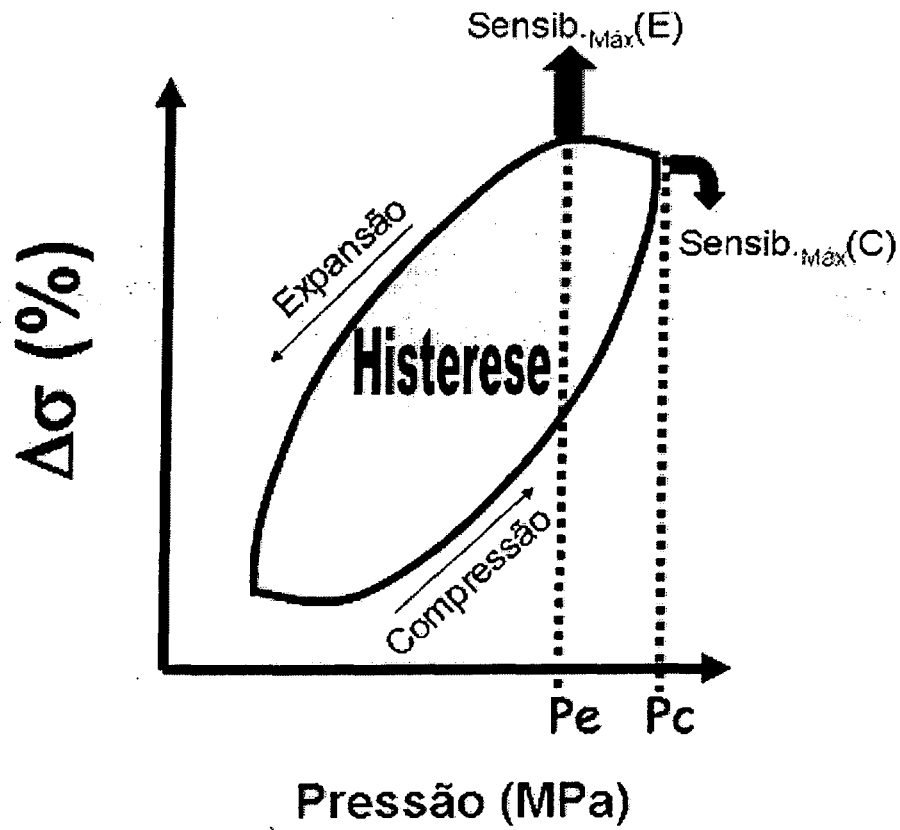


FIG. 1B

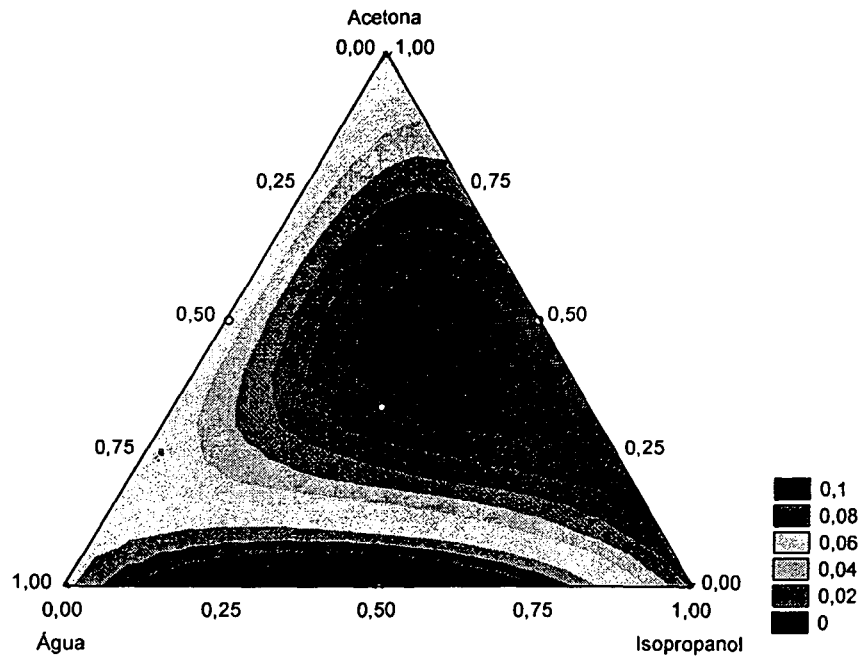


FIG. 2

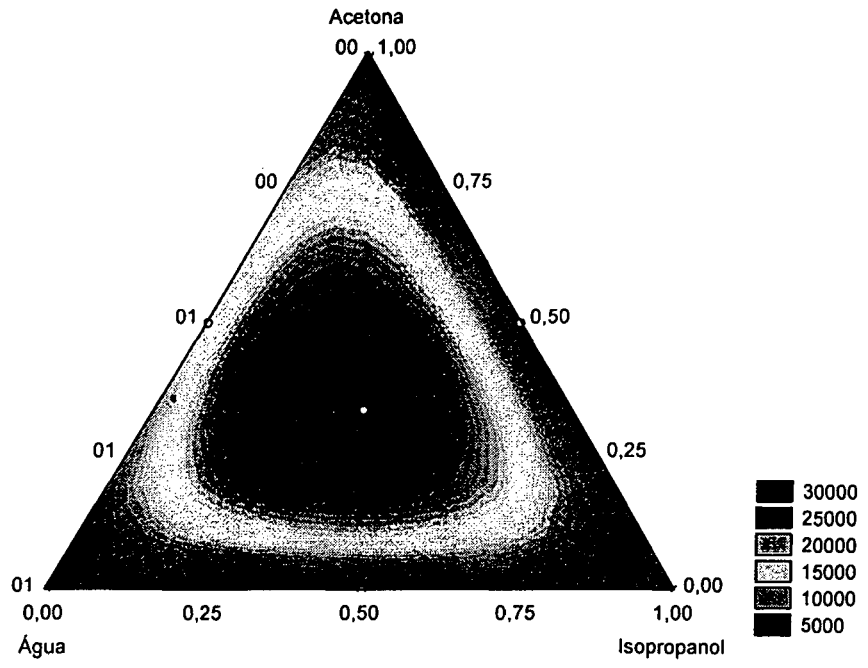


FIG. 3A

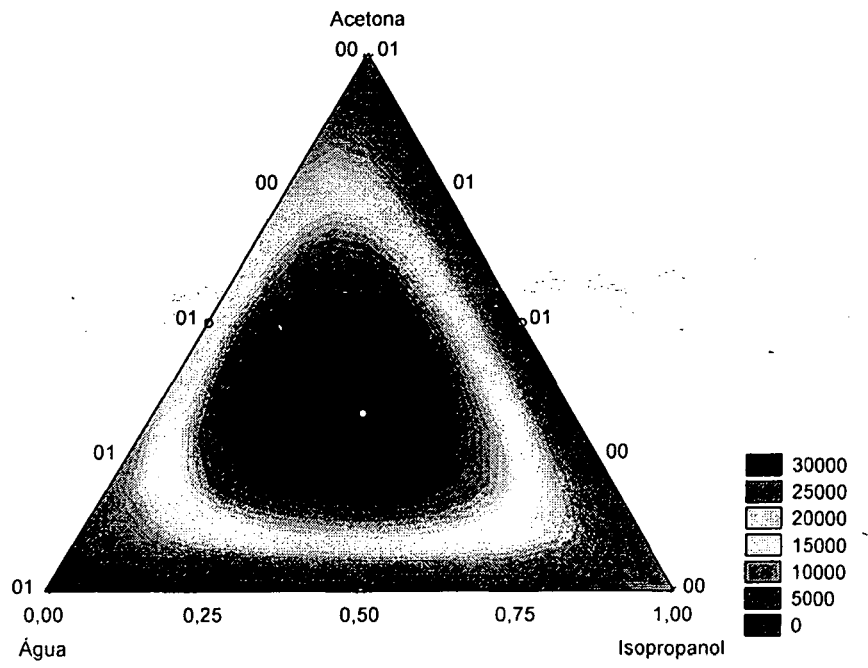


FIG. 3B

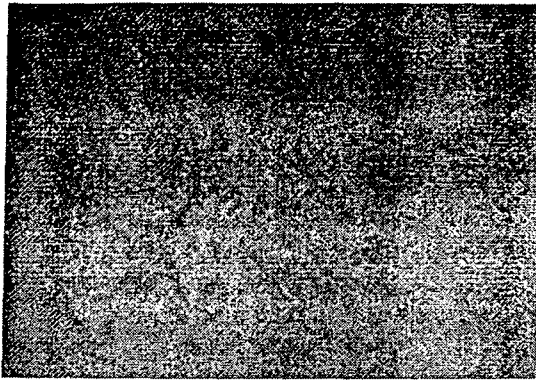


FIG. 4A

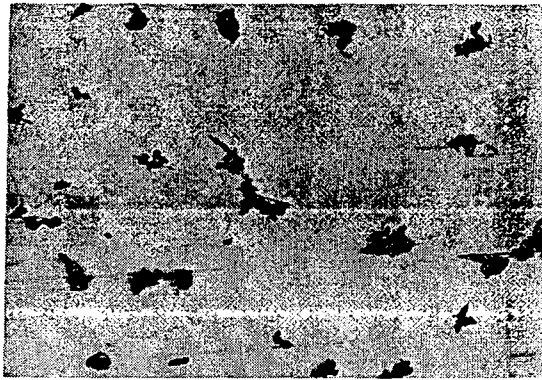


FIG. 4B

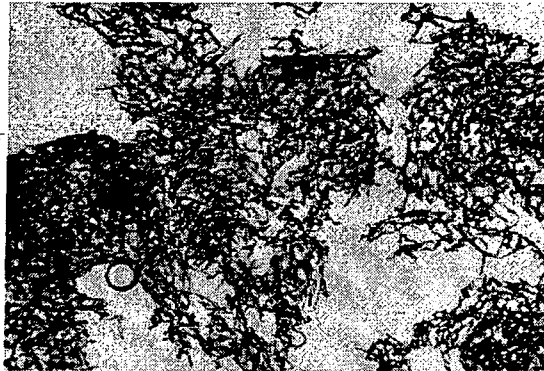


FIG. 4C

**RESUMO****PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE POLIANILINAS CONDUTORAS  
SENSÍVEIS À COMPRESSÃO, MATERIAIS RESULTANTES DO  
PROCESSO E USO DOS MATERIAIS COMO SENSORES DE  
5 PRESSÃO**

São descritos polímeros condutores sensíveis à compressão baseados na síntese de polianilina (Pani) em diferentes meios reacionais compostos por água e compostos orgânicos parcialmente ou totalmente solúveis, como o álcool isopropílico (também denominado isopropanol) e a acetona. As diferentes polianilinas obtidas são dopadas com ácido, como o ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA), o que as transforma em materiais condutores de eletricidade. As polianilinas são preparadas através de uma técnica de única etapa na presença do meio reacional adequado, seguida da recuperação do polímero por precipitação em não solvente, como o etanol, e posterior secagem. Após estes processos, os pós-obtidos são prensados em moldes, puros ou misturados com outros materiais. Quando os moldes condutores são colocados entre lâminas de circuitos eletroeletrônicos e submetidos a uma diferença de potencial elétrico, ao mesmo tempo em que é exercida pressão sobre o conjunto de lâminas e o molde, ocorre variação na condutividade elétrica do molde condutor, o que caracteriza o sistema como um sensor de pressão.

10

15

20