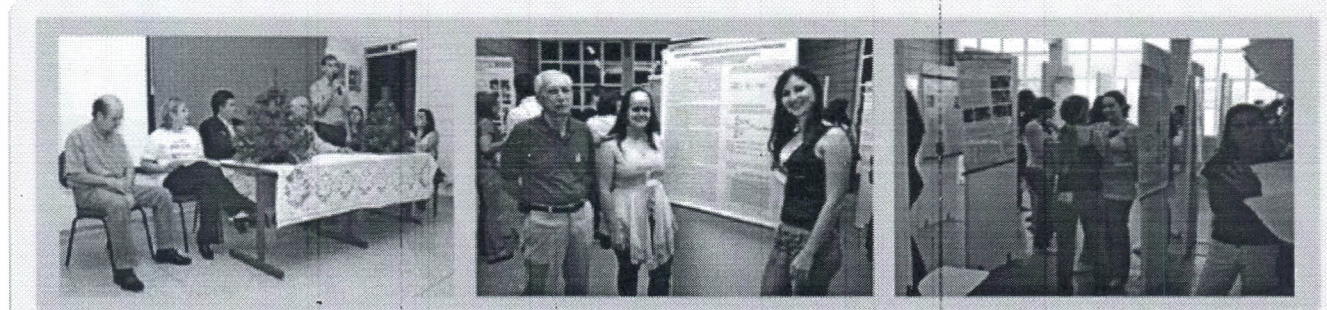




<a href="#">Página Inicial</a>	<a href="#">Inscrições</a>	<a href="#">Programação Geral</a>	<a href="#">Contato</a>
--------------------------------	----------------------------	-----------------------------------	-------------------------



[Apresentação](#)

[Comissão](#)

[Programação Geral](#)

[Premiação](#)

[Como se Inscrever](#)

[Taxa de Inscrição](#)

[Formas de Apresentação](#)

[Trabalhos Aceitos](#)

[2ª via do Boleto](#)

[Datas Importantes](#)

[Datas Apresentação](#)

[Sugestão Banners](#)

## APRESENTAÇÃO

### Incentivando Novos Talentos

Em 1996 ocorreu a primeira edição do Congresso de Iniciação Científica da Associação de Escolas Reunidas-ASSER, denominado CIC-ASSER. A partir de 2004, passou a ser Congresso de Iniciação Científica do Centro Universitário Central Paulista-UNICEP, denominado CIC-UNICEP. Desde então, o CIC-UNICEP tem evoluído em seu formato e, fundamentalmente, em sua qualidade, consolidando-se como um importante fórum de divulgação de trabalhos de iniciação científica.

Esta 12ª edição, denominada 12º CIC-UNICEP/2009, organizada pelo Centro Integrado de Pesquisa (CENIP) e promovida pelo Centro Universitário Central Paulista, tem por tema " **Incentivando Novos Talentos** ", representando a essência deste evento que é não só divulgar os projetos de iniciação científica, mas também despertar, estimular e promover o interesse pela iniciação científica.

O evento é voltado para a difusão da produção científica dos alunos universitários matriculados em cursos de graduação de Instituições de Ensino Superior, públicas e privadas, nas diversas áreas do conhecimento, onde terão um ambiente propício e estimulante para discutir e divulgar as atividades de pesquisa realizadas em seus programas de iniciação científica, trabalhos de conclusão de curso, estágios, treinamentos e monitorias.

A importância do evento está em acreditar na potencialidade dos universitários, dando-lhes oportunidade de troca de conhecimentos e de amadurecimento na busca pessoal de suas potencialidades e da autoconfiança!

Ao incentivar e promover a pesquisa científica, a UNICEP demonstra seu engajamento e sua fé na produção do ensino superior de qualidade das Instituições de Ensino Superior públicas e privadas.

Participação especial:



Apoio:



Realização:



Organização:





## Desenvolvimento de sensor óptico de baixo custo para o monitoramento do pH baseado em filmes finos de polianilina

Rafaella Takehara. Paschoalin<sup>1,2\*\*</sup>, Alexandra Manzoli<sup>1</sup>, Clarice Steffens<sup>1</sup>, Paulo Sérgio de Paula Herrmann<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP \*

<sup>2</sup>Universidade Central Paulista, UNICEP, P. O. Box 511, 13563-470, São Carlos, SP, Brazil.

### 1. Introdução

A polianilina (PANI) é, sem dúvida, o polímero condutor que tem sido mais extensivamente estudado devido, principalmente, às suas propriedades físico-químicas e características mecânicas e elétricas promissoras para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos inovadores [1, 2].

O método de síntese da PANI geralmente é escolhido em função da aplicação a que este polímero se destina [3], podendo ser sintetizada por meio de oxidação química [4,5,6] ou eletroquímica [7,8] da anilina em meio ácido.

MacDiarmid e colaboradores [9] propuseram a existência de cinco diferentes estados de oxidação da PANI, os quais são caracterizados por diferentes cores e condutividade. Estes diferentes estados de oxidação podem ser, por meio de reações de oxidação/redução, convertidos reversivelmente. Também podem ocorrer reações de protonação/desprotonação nos átomos de nitrogênio imina da PANI, sendo que estas reações são acompanhadas por significantes mudanças no seu espectro de UV-VIS-NIR [10,11]. Estas características conferem a este polímero um grande potencial de aplicações tecnológicas [12].

A polianilina tem sido reportada como sendo um polímero condutor com propriedades ópticas adequadas para ser utilizada em sensores ópticos de pH, uma vez que a sua banda de absorção eletrônica sensível a mudanças no pH é muito larga [13] e, os sensores ópticos que utilizam camada ativa com esse polímero são adequados para medidas de pH na faixa de 2 a 12 [14]. Dessa maneira, os sensores ópticos de pH com polianilina representam uma alternativa interessante para os sensores baseados em indicador, comumente utilizados para medidas de pH, trazendo vantagens em termos de tamanho, custo, e tempo de resposta, além de se serem compatíveis com fontes LED e diode laser light.

Jin e colaboradores [15] descreveram uma metodologia para aumentar a estabilidade do filme de PANI utilizado em sensores ópticos de pH. Os autores aumentaram o tempo da síntese à temperatura ambiente para 12 horas obtendo, dessa forma, sensores estáveis por um mês.

Pringsheim e colaboradores [10] descreveram o uso de filmes de polianilina substituídas como camada sensível de sensores ópticos de pH. Investigaram o efeito de diversos substituintes e da concentração do monômero e do tempo de polimerização na absorbância máxima e no  $pK_a$  dos filmes obtidos.

### 2. Objetivos

A presente contribuição reporta o desenvolvimento de um sistema para monitoramento

\* Rafaella Takehara Paschoalin, rafa\_rrtp@hotmail.com.

de pH que utiliza sensor óptico de baixo custo. A construção dos sensores foi baseada na técnica de line patterning (LPT) [16] utilizando fitas de poli (tereftalato de etileno) (PET) como substrato e, como camada ativa um filme fino de PANI-HCl no estado de oxidação esmeraldina, depositado pelo método de polimerização “in-situ”, com tempo de 120 minutos [17]. Foram investigadas três diferentes temperaturas de polimerização “in-situ” da PANI-HCl, sendo a morfologia e a espessura obtidas por meio da técnica de microscopia de força atômica (AFM). A reprodutibilidade e repetibilidade desses sensores foram investigadas, como também a estabilidade do filme em meio de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>.

### 3. Experimental

#### 3.1. Materiais

O monômero anilina (Aldrich, 99,5%) foi purificado a temperatura ambiente por destilação e armazenado em freezer protegido da luz. Persulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Merck), ácido clorídrico (HCl, Merck), tolueno (Mallinckrodt) e metil-etil-cetona (Synth) foram usados sem tratamento prévio. HCl 1 mol L<sup>-1</sup> (Merck) e NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> (Merck) foram usados para ajustar o pH ao valor desejado. A água foi purificada pelo sistema Mili-Q (Millipore Inc. 18 MΩ cm<sup>-1</sup>). O PET (poli (tereftalato de etileno) foi adquirido da Nashua (XF-20, Nashua). O gás nitrogênio seco foi adquirido da White Martins S.A., com 99% de pureza. Foi utilizado um pH metro comercial (Analion).

#### 3.2. Obtenção dos sensores para medida de pH

Os eletrodos sobre o substrato de PET foram preparados utilizando a técnica de “Line Patterning”, previamente publicada [18]. A máscara usada foi desenhada usando software convencional (Microsoft Paint<sup>TM</sup>) e impressa sobre o substrato PET utilizando uma impressora “laser jet”. O filme fino de polianilina no estado de oxidação esmeraldina dopado com HCl foi depositado sobre o substrato de PET por meio da técnica de polimerização “in-situ” de acordo com Gregory *et al.* [17]. Três diferentes temperaturas de síntese: 0°C, 10°C e 20°C foram investigadas. A seqüência para a construção dos sensores ópticos de pH está descrita na Figura 1.

Figura 1. Seqüência para a confecção do sensor óptico de pH.

a) Desenho da máscara, b) imagem negativa da máscara, c) impressão da máscara sobre PET, d) síntese “in-situ” de polianilina, e) retirada do tonner em tolueno e M.E.K.

#### 3.3. Caracterização dos filmes de polianilina sobre PET

##### 3.3.a. Espectrofotometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de UV-Vis dos filmes finos de polianilina obtidos em três diferentes temperaturas de síntese foram feitos com um espectrofotômetro Shimadzu (modelo UV 1601PC), nos comprimentos de onda de 400 a 900 nm.

##### 3.3.b. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A caracterização morfológica dos filmes finos de PANI obtidos em três diferentes temperaturas de síntese foi realizada em microscópio de força atômica Dimension V (Veeco), usando pontas de silício anexadas a um cantilever de constante de mola 42 N



$m^{-1}$  e frequência ressonante de 285 KHz. Todas as imagens foram obtidos em modo tapping<sup>TM</sup> com velocidade de varredura de 1 Hz. A rugosidade média (Ra), a raiz quadrada da média da rugosidade (Rms) e a espessura foram calculadas usando o software WSxM 4.0 da Nanotec Electronica S.L. (copyright© November 2003). A espessura foi calculada nas imagens topográficas na região de degrau formado entre o polímero depositado e o substrato

### 3.4. Sistema óptico

O princípio de operação do sistema eletrônico desenvolvido para a obtenção do pH baseia-se na mudança da coloração do filme de PANI com o pH. Dessa maneira, este sistema utiliza um LED, que emite luz em três cores (vermelho, verde e azul) e um fototransistor comercial como detector. O sensor óptico de pH (fita PET/PANI) é colocado em um compartimento adequado simetricamente situado entre o LED e o fototransistor. O sinal detectado devido à atenuação do mesmo em virtude da interação da luz emitida pelo LED com o sensor de pH é enviado para um microcontrolador 18PF168 desenvolvido para leitura, controle e geração de tensão de referência. Todo sistema é alimentado com tensão contínua, sendo utilizado uma bateria de 9,0 V. Os dados coletados são repassados a um microcomputador para amostragem das respostas obtidas.

#### 3.4.1. Caracterização do sensor óptico

##### 3.4.1.a. Reprodutibilidade

Foram preparadas soluções com pHs de 2 a 12. Para este estudo foi utilizada uma única fita de PET/PANI. Esta fita foi colocada por 5 minutos em uma solução de HCl 1 M e, após sua secagem, foi utilizada para calibrar o sistema óptico. Após a calibração, as medidas de pH das soluções foram obtidas, do ácido para o básico, com a utilização do sistema óptico. O procedimento consistiu em colocar a fita PET/PANI por 5 minutos nas soluções de diferentes pHs e, após a secagem, o pH das mesmas foi medido com o sistema de leitura óptico. O tempo de 5 minutos foi escolhido após uma série de experimentos. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes.

##### 3.4.1.b. Repetibilidade

Para o cálculo da repetibilidade foi utilizado o mesmo procedimento descrito no item 2.4.1.a, sendo utilizadas 3 diferentes fitas de PET/PANI.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização dos filmes de polianilina sobre PET

Sendo a temperatura de síntese um fator crítico [19], é interessante investigar a sua influência na microestrutura dos filmes de polianilina formados. As sínteses da polianilina dopada com HCl foram feitas no mesmo pH e no mesmo tempo de síntese.

A Figura 2 mostra os espectros ópticos para a polianilina dopada com HCl obtidos em três diferentes temperaturas de síntese, 0, 10 e 20°C. Nestes espectros são observadas duas bandas ao redor de 420 nm e 800 nm, relacionadas às absorções polarônicas, as quais são devidas a cátions radicais de poli(semiquinona) [20], característicos de polímeros condutores [21]. Observa-se que nas sínteses obtidas em diferentes temperaturas a polianilina foi efetivamente dopada e, que o grau de dopagem não foi alterado, uma vez que os espectros da Figura 2 mostraram bandas polarônicas na mesma

região de comprimento de onda. Podemos observar também que a absorbância aumentou com a diminuição da temperatura da síntese da PANI, o que está relacionado com um aumento da quantidade de material depositado em temperaturas mais baixas de síntese.

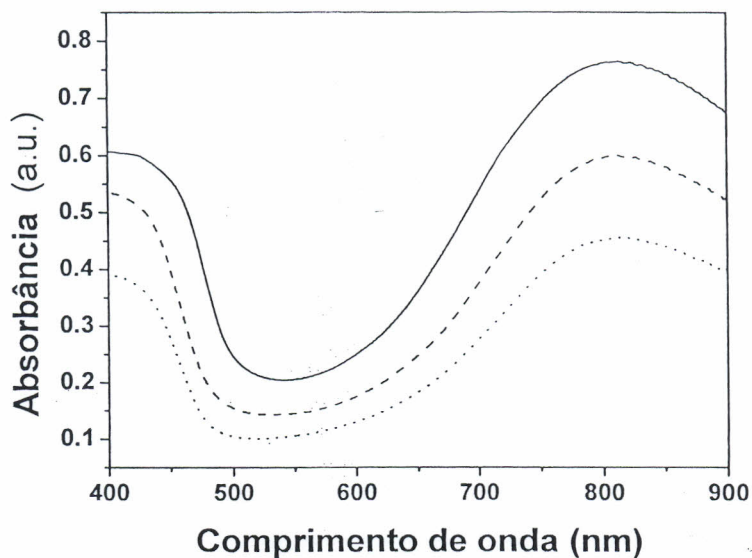


Figura 2. UV/Vis dos filmes finos de polianilina em diferentes temperaturas de síntese: (—) 0 °C, (----) 10 °C e (.....) 20 °C.

A morfologia da polianilina obtida utilizando diferentes temperaturas de síntese foi investigada com a utilização da técnica de microscopia de força atômica, Figura 3. A espessura desses materiais foi calculada da Figura 3 na região da interface polianilina-PET (substrato) com a ajuda do programa WSxM 4.0 software from Nanotec Electronica S.L. (copyright<sup>©</sup> November 2003), sendo que a média obtida em 5 diferentes regiões está representada na Figura 4.



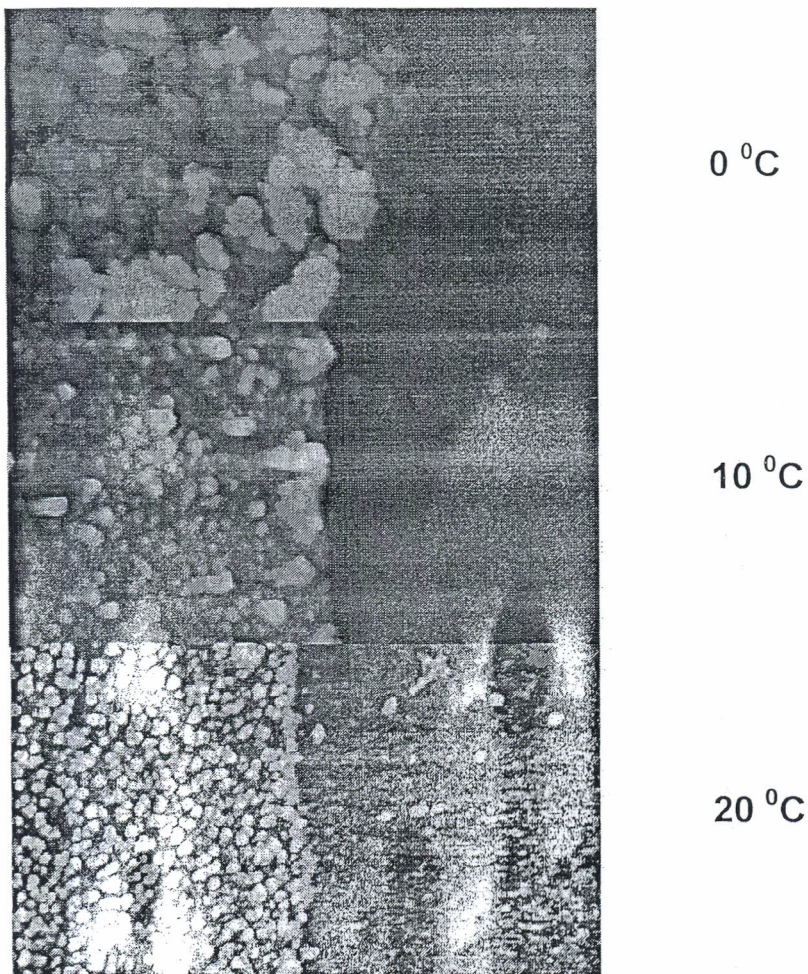


Figura 3. Imagem topográfica 2D da interface polímero-PET ( $2,0\mu\text{m} \times 1,5\mu\text{m}$ ) obtidos em diferentes temperaturas de síntese.

A rugosidade média quadrada foi obtida da Figura 3 com a ajuda do software citado acima e, a média de 10 medidas está representada na Figura 5.

Por meio das imagens topográficas, Figura 3, foi possível observar a formação de filmes de polianilina com estrutura granular, sendo que o tamanho dos grãos nos filmes formados diminuiu com o aumento da temperatura de síntese. Esta característica da diminuição do tamanho dos grãos com o aumento da temperatura de síntese também foi observada por Lin e colaboradores [22] quando investigaram, por meio da microscopia eletrônica de varredura, a influência de temperaturas de sínteses mais altas, entre 37 e 95 °C. Dessa maneira, pode-se considerar a temperatura de síntese um fator determinante do tamanho das estruturas de polianilina formadas. Temperaturas mais baixas de síntese diminuem a taxa de polimerização favorecendo, desse modo, a formação de agregados poliméricos maiores.

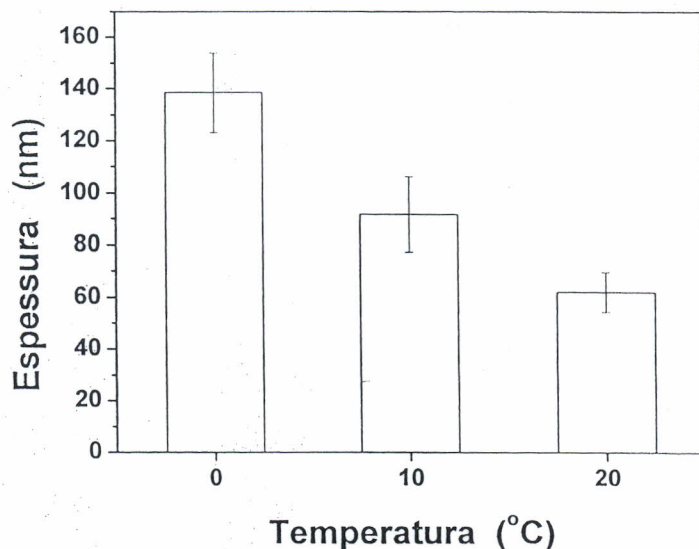


Figura 4. Espessura dos filmes poliméricos (média de 10 pontos) em função da temperatura de síntese. ( $\Uparrow$ ) desvio padrão positivo e ( $\Downarrow$ ) desvio padrão negativo.

A influência da temperatura de síntese na espessura dos filmes de polianilina formados pode ser observada na Figura 4. Esses resultados demonstraram uma diminuição de cerca de 30% na espessura da camada polimérica depositada para cada 10 graus de aumento na temperatura de síntese.

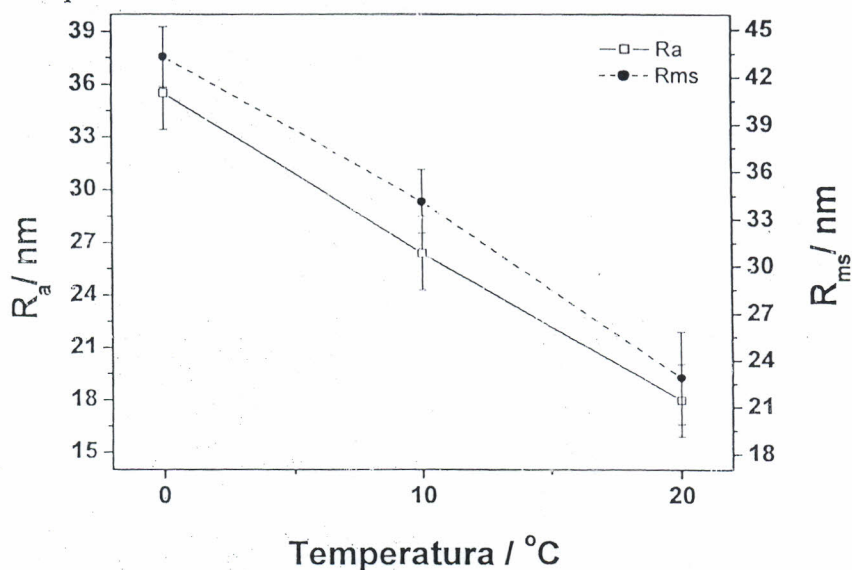


Figura 5. Rugosidade média ( $R_a$ ) e raiz quadrada da média da rugosidade ( $R_{ms}$ ) em função da temperatura de síntese. ( $\Uparrow$ ) desvio padrão positivo e ( $\Downarrow$ ) desvio padrão negativo.

#### 4.2. Caracterização do sensor óptico

O sistema eletrônico baseia-se no princípio de absorção óptica da fita de PET/PANI, tendo como fonte a luz emitida pelo LED e detectada por um fototransistor. A espessura da camada de PANI-HCl depositada sobre o PET foi da ordem de 160nm (filme ultra-fino) portanto, pode-se assumir que intensidade de luz dentro da câmara é constante. Assim, obtém-se  $I_0$  que é o valor da atenuação da intensidade de luz após a luz emitida



atravessar o compartimento contendo a fita PET/PANI, que foi colocada em uma solução HCl 1M (calibração do sistema óptico) e  $I$  que é o valor de atenuação da intensidade de luz após a luz emitida atravessar o compartimento contendo a fita PET/PANI, que foi colocada nas soluções em que se deseja medir o pH. Como resultado da interação da intensidade de luz com a fita PET/PANI colocada em diferentes soluções de pH, haverá diferentes valores de atenuação. Dessa forma, é possível correlacionar a atenuação com o pH. A Figura 6 mostra os valores de atenuação ( $\log_{10}I/I_0$ ) obtidos para as soluções padrão de diferentes pHs, entre 2 e 12. Os pHs das soluções padrão utilizadas na construção da Figura 6 foram ajustados com um pHmetro comercial. Foram feitas 3 séries de medidas utilizando uma mesma fita.

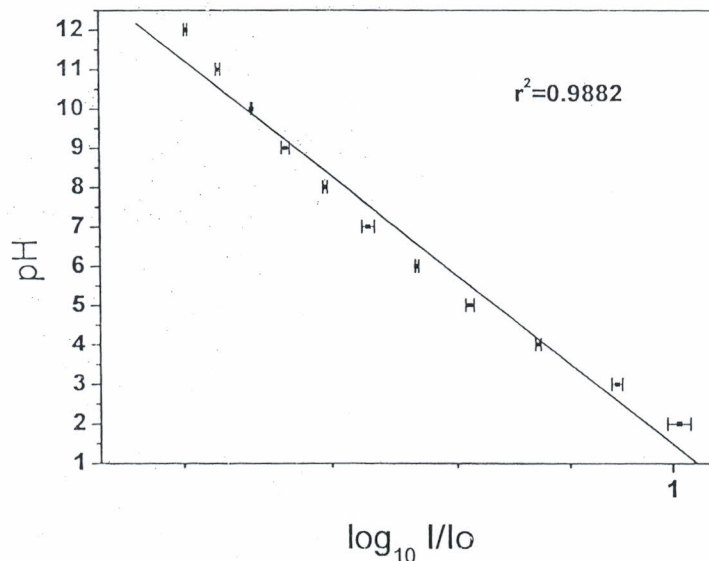


Figura 6.  $\log_{10}I/I_0$  vs. pH para o sistema óptico.

A relação entre o pH e o  $\log_{10}I/I_0$  mostrou boa linearidade ( $r^2=0.9882$ ) na faixa de pH investigada, sendo que a equação da reta que descreve o sistema é  $\text{pH} = 1,256 - 45,412 * \log_{10}(I/I_0)$ . O resultado de reprodutibilidade indicou que o sistema óptico que utiliza sensores tipo fita de PET/PANI apresentou boa resposta na faixa de pH investigada, com desvio médio de 1,3%.

A Figura 7 mostra os valores de atenuação ( $\log_{10}I/I_0$ ) obtidos para as soluções padrão de diferentes pHs, entre 2 e 12. Os pHs das soluções padrão utilizadas na construção da Figura 7 foram ajustados com um pHmetro comercial. Foram feitas 3 séries de medidas utilizando 3 fitas de PET/PANI obtendo-se, dessa forma, os dados de repetibilidade.

A relação entre o pH e o  $\log_{10}I/I_0$  obtida mostrou uma boa linearidade ( $r^2=0.9894$ ) na faixa de pH investigada, sendo que a equação da reta que descreve o sistema é  $\text{pH} = 1,503 - 43,982 * \log_{10}(I/I_0)$ . O resultado de repetibilidade indicou que o sistema óptico que utiliza sensores flexíveis de PET/PANI apresentou boa resposta na faixa de pH investigada, com desvio médio de 1,2%.



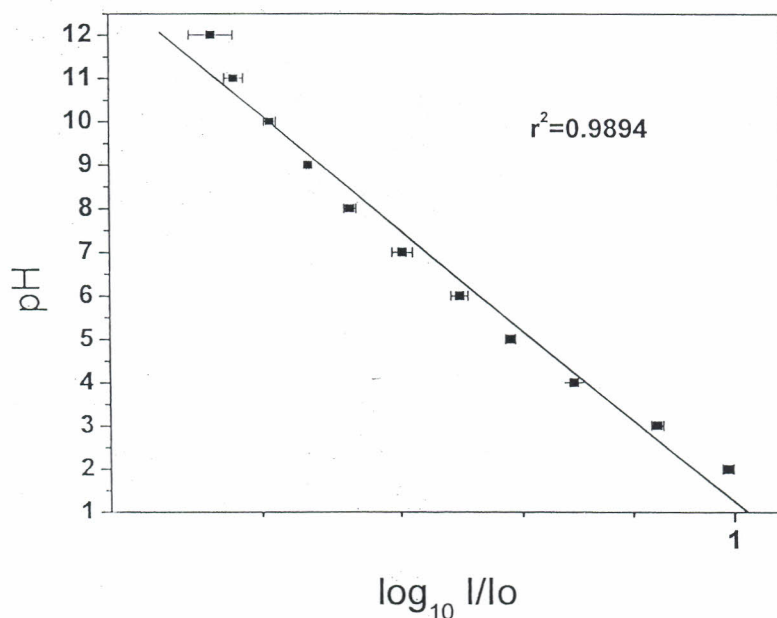


Figure 7.  $\log_{10} I/I_0$  vs. pH para o sistema óptico.

### 5. Conclusões

O sistema óptico de baixo custo desenvolvido para o monitoramento de pH apresentou ótima reprodutibilidade e repetibilidade. Os sensores de fita de PET/PANI foram adequadamente preparados com a técnica de “line-patterning” e deposição de filme fino de PANI-HCl com o método de polimerização “in-situ”. A morfologia, espessura e rugosidade dos filmes de PANI-HCl obtidos nas três diferentes temperaturas de síntese foram adequadamente obtidos com a técnica de microscopia de força atômica e, pode-se concluir que a temperatura de síntese é um fator determinante do tamanho das estruturas poliméricas formadas. Pode-se concluir por meio dos resultados dos espectros de UV-VIS, que as diferentes temperaturas de síntese não alteraram o grau de dopagem da polianilina.

- [1]. T. Lindfors, A. Ivaska, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 4387.
- [2]. T. Lindfors, L. Harju, A. Ivaska, *Anal. Chem.*, 78 (2006) 3019.
- [3]. K. Nishio, M. Fujimoto, N. Yoshinaga, O. Ando, H. Ono, T. Murayama, J. Power Sources, 56 (1995) 189.
- [4]. H. S. Nalwa Ed.; *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; John Wiley & Sons, Chichester, (1997).
- [5]. S. K. Manohar, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 41 (1991) 711.
- [6]. Y. Sun, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Anal. Chem.*, 7 (1990) 529.
- [7]. B. Wang, J. Tang, F. Wang, *Synth. Met.*, 18 (1987) 324.
- [8]. G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, *J. Electroanal. Chem.*, 239 (1988), 387.
- [9]. W. S. Huang, D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 101 (1986) 2385.
- [10]. E. Pringsheim, E. Terpetsching, O. S. Wolfbeis, *Anal. Chem. Acta* 357 (1997) 247.
- [11]. Z. Ge, C.W. Brown, L. Sun, S.C. Yang, *Anal. Chem.*, 65 (1993) 2335.
- [12]. A.A. Syed, M. K. Dinesan. *Talanta* 38 (1991) 815.
- [13]. D. Bloor, A. Monkman, *Synth. Met.* 21 (1987) 175.
- [14]. U.W. Grummt, A. Pron, M. Zagorska, S. Lefrant, *Anal. Chem. Acta*, 357 (1997) 253.
- [15]. Z. Jin, Y. Su, Y. Duan, *Sensors and Actuators B* 71 (2000) 118.
- [16]. D. Hahnholz, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 121 (2001) 1327
- [17]. R.V. Gregory, W.C. Kimbrell, H.H. Kuhn, *Synth Met.*, 28 (1989) C823.
- [18]. E.C. Venancio, L.H.C. Mattoso, P.S.P. Herrmann, A.G. MacDiarmid, *Sens. Actuators B*, 130 (2008) 723.
- [19]. A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, N.L.D. Somarisi. In: *Conducting Polymers, Special Applications*. L. Alcacer (Ed). Reidel, Dordrecht, 1987, 105.
- [20]. P.C. Rodrigues, P.N. Lisboa-Filho, A.S. Mangrich, L. Akcelrud, *Polymer* 46 (2005) 2235
- [21]. L.C.H. Mattoso, S.K. Manohar, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Polymer Chem*, 33 (1995)1227



---

[22]. D.D. Lin, Z.J. Zhang, B.Y. Zhao, L.S. Chen, K. Hu, *Smart Mater. Struct.* 15 (2006) 1641.