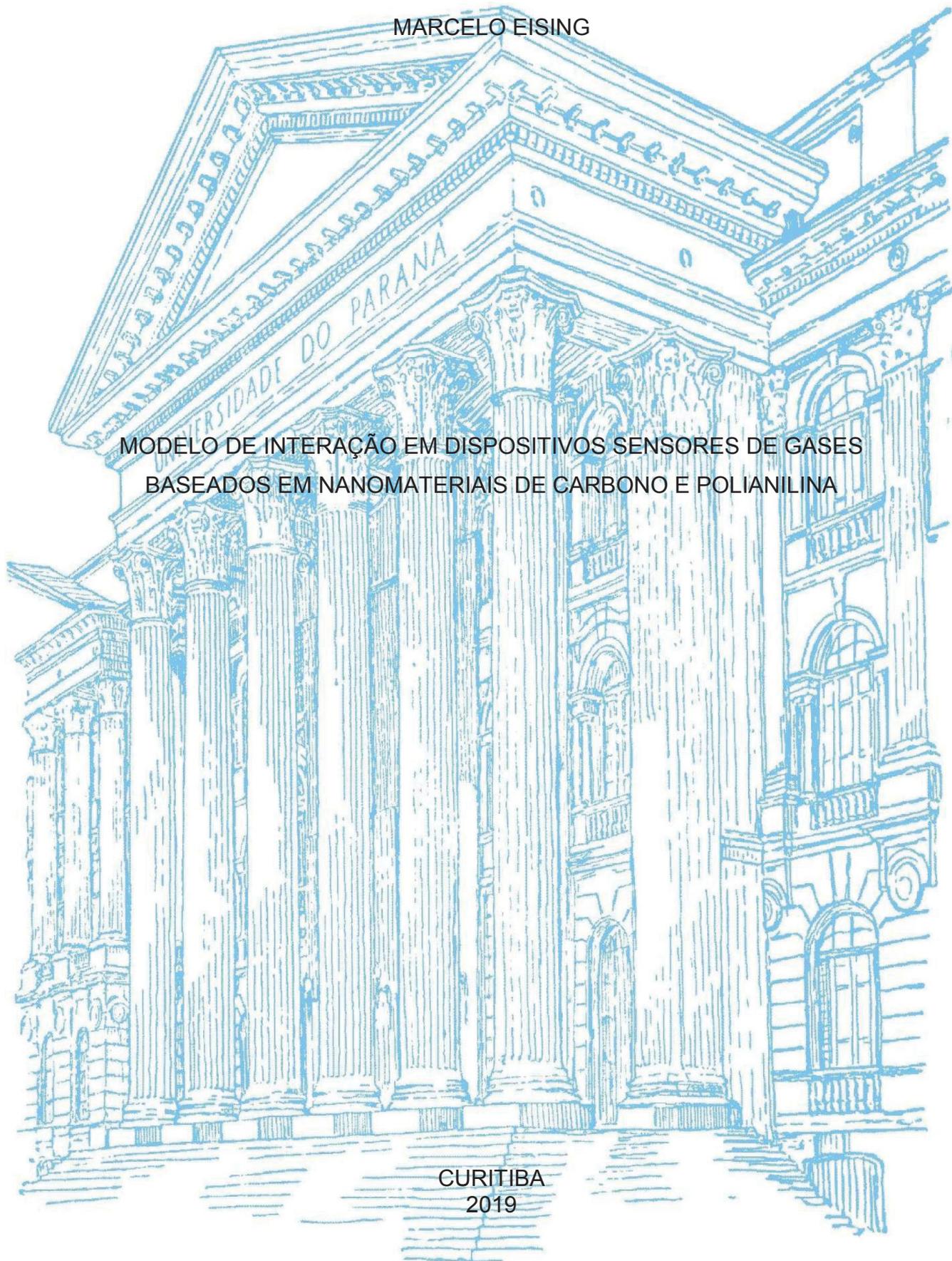


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARCELO EISING

MODELO DE INTERAÇÃO EM DISPOSITIVOS SENSORES DE GASES
BASEADOS EM NANOMATERIAIS DE CARBONO E POLIANILINA

CURITIBA
2019



MARCELO EISING

MODELO DE INTERAÇÃO EM DISPOSITIVOS SENSORES DE GASES
BASEADOS EM NANOMATERIAIS DE CARBONO E POLIANILINA

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE). Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Orientadora: Prof.^a Dr^a. Lucimara Stolz Roman

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava

CURITIBA
2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

E36m Eising, Marcelo
Modelo de interação em dispositivos sensores de gases baseados em nanomateriais de carbono e polianilina [recurso eletrônico] / Marcelo Eising – Curitiba, 2019.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE).

Orientadora: Lucimara Stolz Roman

Coorientador: Carlos Eduardo Cava

1. Nanotubos de Carbono. 2. Grafeno. 3. Polianilina. I. Universidade Federal do Paraná. II. Roman, Lucimara Stolz. III. Cava, Carlos Eduardo. IV. Título.

CDD: 688.9

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **MARCELO EISING** intitulada: **MODELO DE INTERAÇÃO EM DISPOSITIVOS SENSORES DE GASES BASEADOS EM NANOMATERIAIS DE CARBONO E POLIANILINA**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Abril de 2019.

LUCIMARA STOLZ ROMAN
Presidente da Banca Examinadora

RICARDO CANUTE KAMIKAWACHI
Avaliador Externo (UTFPR)

EVALDO RIBEIRO
Avaliador Interno (UFPR)

LUANA CRISTINA WOUK DE MENEZES
Avaliador Externo (CSEM)

GUINThER KELLERMANN
Avaliador Interno (UFPR)

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não seria possível sem o apoio e participação de várias pessoas e instituições que de diversas maneiras contribuíram para esse trabalho, desta forma agradeço:

À minha família, minha mãe Ana, meu pai Daniel e minha irmã Andressa, por todo apoio e ajuda que sempre valorizaram a educação e não mediram esforços para me ajudar a chegar onde estou;

À minha companheira Vanessa, que me apoiou e muito me ajudou na tese, além de ter percorrido meio mundo para estar comigo;

À CAPES, pelo financiamento deste trabalho e pelo auxílio financeiro durante o estágio sanduíche na Trinity College Dublin;

À Professora Dr^a. Lucimara Stolz Roman, pela grande oportunidade de orientação, pela dedicação e ajuda, e pela amizade;

Ao meu grande amigo Professor Dr. Carlos Eduardo Cava, pela coorientação, parceria, e incrível ajuda;

Ao Professor Dr. Mauro Ferreira, por ter incrivelmente me acolhido em Dublin, e ter me auxiliado de maneira incrível no trabalho;

Ao Dr. Colin O'Callaghan, que resolveu grande parte de meu problema no modelo teórico de condução eletrônica entre os materiais;

Ao Professor Dr. Aldo Zarbin, pela possibilidade de colaboração e disponibilidade dos materiais;

À coordenação e funcionários do PIPE, pela ajuda e orientação na resolução de diversos problemas;

Aos professores das bancas de projeto, qualificação e defesa, Dr. Evaldo Ribeiro, Dr. Guinther Kellermann, Dr^a. Luana Wouk de Menezes, Dr^a. Neide Kazue Kuromoto, Dr. Ricardo Canute Kamikawachi e Dr. Vitoldo Swinka Filho, pelas ótimas sugestões ao trabalho;

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pelas metalizações em ouro nos eletrodos;

Aos *my friends* Alisson, Ane, Cadu, Herbert, Larissa, Michelle, Pitú (Marcio) e Silvio, e agora com seus novos integrantes Marina e Thomas, por todos esses anos de alegrias;

Aos Professores Wilson “baiano” e Serbena, pela ajuda com o Arduino;

Ao Professor Wilson marques Junior, pela ajuda na inscrição para o processo seletivo de mestrado;

Aos meus grandes amigos do DiNE, por todas as conversas, discussões e seminários, mas principalmente ao Henrique, por toda ajuda no sistema de caracterização de gases;

À todos os meus amigos do GQM, em especial à Ariane e ao Leandro, pela preparação e síntese dos materiais utilizados nas camadas ativas, e à Camila, pela ajuda na microscopia.

Aos Doutores Rodrigo Salvatierra, Foz (Sérgio Domingues), Victor Hugo e Fabio Lisboa, pela síntese de materiais no começo do trabalho, mas não pelos silicatos;

E a todos aqueles que de alguma forma ajudaram no trabalho.

“Don’t Panic!”

RESUMO

Neste trabalho são apresentados estudos experimentais e teóricos sobre dispositivos sensores de gases baseados em nanomateriais de carbono (Nanotubos de Carbono, Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido) e um polímero condutor (Polianilina). Os filmes da camada ativa foram preparados pelo método de síntese interfacial e foram caracterizados quanto às suas propriedades morfológicas, ópticas e elétricas. Os sensores foram construídos depositando os diversos nanocompósitos sobre eletrodos metálicos interdigitados. As medidas de detecção de gás amônia (NH_3) foram realizadas em um sistema construído durante o período desta tese possibilitando coleta de dados automatizados por um longo período e a detecção de amônia em parte por milhão (ppm). Tanto o agente dopante do polímero quanto a morfologia dos filmes se mostraram diretamente relacionados à resposta dos dispositivos neles baseados. Para tanto, foi desenvolvido um modelo de condução entre nanotubos de carbono e polianilina, levando em consideração o tamanho dos nanotubos e o tamanho dos *clusters* de polímero formados nos filmes, corroborando para explicar o fato de certa proporção entre os materiais apresentar uma melhor resposta à detecção de amônia. Também a inclusão de nanomateriais de carbono interfere no tempo de vida do dispositivo, aumentando sua estabilidade, atuando como um dreno de energia térmica. Dispositivos baseados em Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno reduzido possuem uma resposta menos eficiente em relação a dispositivos que continham Polianilina, e com certa deriva nas medidas. Dispositivos baseados em compósitos entre os nanomateriais e a Polianilina se apresentaram estáveis.

PALAVRAS-CHAVE: Sensores; Nanotubos de Carbono; Grafeno; Polianilina.

ABSTRACT

This work presents experimental and theoretical studies about gas sensor devices based on carbon nanomaterials (Carbon Nanotubes - CNT, Graphene Oxide - GO and reduced Graphene Oxide - rGO) and the conducting polymer Polyaniline - PANI. The films for the active layer were prepared by interfacial synthesis method and their morphological, optical and electrical properties were studied. The sensors were fabricated depositing the nanocomposites on interdigitated metallic electrodes. During the period of this thesis, a system for detecting NH_3 was constructed making possible to run experiments during long time and detecting ammonia in part per million (ppm). In these devices, both the polymer's dopant as that the film morphology showed up direct relation to the response of the devices. According to the size of the nanotubes and the size of the polymer clusters formed in the films, a model of electronic conduction between carbon nanotubes and polyaniline was proposed to explain the fact that a certain CNT:PANI proportion presents a better response to ammonia detection. The inclusion of carbon nanomaterials decreases the devices degradation, acting as a drain of thermal energy, and present better stability when compared with devices based on one of the materials.

KEYWORDS: Sensors; Carbon Nanotubes; Graphene; Polyaniline.

APRESENTAÇÃO

Este trabalho mostra a construção de um sistema de caracterização de dispositivos sensores de gases e as caracterizações elétricas, ópticas e morfológicas de dispositivos baseados em compósitos formados por nanotubos de carbono e polianilina (NTC:PANI), compósitos formados por Óxido de Grafeno reduzido e polianilina (rGO:PANI), óxido de grafeno (GO), e óxido de grafeno reduzido (rGO), além da elaboração de um modelo de condução elétrica dos filmes de NTC:PANI quando em interação com a amônia (NH_3).

A construção do sistema de caracterização e as medidas elétricas ocorreram no Grupo de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A síntese dos compósitos foi obtida por um método desenvolvido pelos pesquisadores do Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR. Foram sintetizados filmes compósitos de diferentes proporções entre NTC e PANI, com o polímero dopado com vários agentes, e entre rGO e PANI, além de filmes de GO e rGO, depositados sobre eletrodos interdigitados de cromo e ouro (Cr/Au).

Caracterizações por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por Espectroscopia Ultravioleta e Visível (UV-Vis), elétricas e térmicas foram realizadas a fim de se estudar e comprovar as características de resposta à detecção de amônia destes compósitos.

Um modelo teórico de condução entre os nanotubos de carbono e a polianilina foi criado a fim de explicar o comportamento das respostas dos dispositivos à detecção de amônia.

No capítulo 1 apresentam-se o objetivo geral e objetivos específicos desta tese. No capítulo 2, são apresentados conceitos sobre dispositivos sensores, polímeros condutores, nanomateriais alótropos do carbono, compósitos entre esses materiais, isotermas de adsorção, e conceitos de transporte eletrônico em rede desordenada. Materiais e métodos são vistos no capítulo 3, numa descrição das sínteses, construção e funcionamento do sistema de caracterização de dispositivos sensores de gases, e as medidas realizadas. Resultados e suas análises são discutidos no capítulo 4. No capítulo 5 são dadas as conclusões do trabalho e no capítulo 6 uma perspectiva de trabalhos futuros é apresentada. Nos anexos está a divulgação

dos resultados em simpósios e congressos, o artigo publicado em revista internacional, e os *scripts* para o comando do Arduino[®], que controla o sistema, e para o MATHEMATICA[®], sobre o modelo de condução entre NTC e PANI.

LISTA DE ABREVIATURAS

0D – Zero Dimensão;
1D – Uma Dimensão;
2D – Duas Dimensões;
3D – Três Dimensões;
AA – Ácido acrílico;
Ag – Prata;
Au – Ouro;
 $C_6H_5NH_2$ – Anilina;
CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior;
 C_h – Vetor Quiral;
 $CH_3CHOHCH_3$ – Álcool isopropílico;
 CH_4 – Metano;
CNFL – *Carbon Nano Flake*;
CO – Monóxido de Carbono;
Cr – Cromo;
CTF – Triazina Covalente;
Cu – Cobre;
CVD – *Chemical Vapour Deposition*;
DiNE – Grupo de Dispositivos Nanoestruturados;
EMT – *Effective Medium Theory*;
GO – Óxido de Grafeno;
GQM – Grupo de Química de Materiais;
Gr-O – Óxido de grafite;
H – Hidrogênio;
 H_2 – Gás Hidrogênio;
 H_2O – Água;
 H_2O_2 – Peróxido de hidrogênio;
 H_2S – Sulfeto de Hidrogênio;
 H_2SO_4 – Ácido Sulfúrico;
HCl – Ácido Clorídrico;
HCSA – Ácido Canforsulfônico;
LCD – *Liquid Crystal Display*;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;
MOS: *Metal Oxide Semiconductor*;
MWCNT – *Multiple Wall Carbon Nanotube*;
N – Nitrogênio;
N₂ – Gás Nitrogênio;
NaBH₄ – Borohidreto de sódio;
NH₃ – Amônia;
NiO – Óxido de Níquel;
NO – Óxido Nítrico;
NO₂ – Dióxido de Nitrogênio;
NO_x – Óxidos de Nitrogênio;
NTC – Nanotubo de Carbono;
PABS – *Poly(m-aminobenzene sulfonic acid)*;
PANI – Polianilina;
PDSE – Programa de doutorado sanduíche no exterior;
PEDOT – Poli(3,4-etilenodioxítiofeno);
PMMA – Polimetil-metacrilato;
ppb – Partículas por Bilhão;
ppm – Partículas por Milhão;
PSS – Poli(estirenosulfonado);
O₂ – Gás Oxigênio;
O₃ – Ozônio;
PH – Potencial Hidrogeiônico;
Pt – Platina;
PU – Poliuretano;
rGO – Óxido de Grafeno reduzido;
RPM – Rotações Por Minuto;
S – Resposta à detecção de amônia;
SiO₂ – Dióxido de Silício;
SnO₂ – Dióxido de Estanho;
SO₂ – Dióxido de Enxofre;
SPR – Ressonância Plasmônica de Superfície;
SWNT – *Single Wall Carbon Nanotube*;
UFPR – Universidade Federal do Paraná;

UR – Umidade Relativa do ar;

UV-Vis – Espectroscopia Ultravioleta e Visível;

ZnO – Óxido de Zinco;

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama geral de um dispositivo sensor.....	27
Figura 2 – a) Curva de resposta geral para um dispositivo sensor; b) curvas de respostas para diferentes amplitudes de estímulos externos; c) curva de calibração do dispositivo sensor.....	28
Figura 3 – Representação de respostas acuradas e precisas.....	30
Figura 4 – Representação da molécula de amônia (NH ₃), com um átomo de Nitrogênio, três átomos de Hidrogênio e um par de elétrons não compartilhados atrelados ao átomo de Nitrogênio.	32
Figura 5 – Exemplos de polímeros conjugados.....	35
Figura 6 – Estrutura molecular do poliacetileno com alternância entre ligações simples e duplas ao longo da cadeia polimérica.	35
Figura 7 – Orbitais híbridos do carbono formando as ligações σ e π	36
Figura 8 – a) Estrutura molecular da Polianilina Base Leucoesmeraldina; b) estrutura molecular da Polianilina Base Pernigranilina; c) estrutura molecular da Polianilina Base Esmeraldina; d) estrutura molecular da Polianilina Sal Esmeraldina.	37
Figura 9 – Grafeno é uma estrutura 2D (a), considerado base para formas alotrópicas do carbono. Estruturas 0D são fulerenos (b), 1D são Nanotubos de Carbono (c) e 3D são grafites (d).....	39
Figura 10 – Oxidação do grafite para obtenção de óxido de Grafeno (GO) e redução do GO por Hidrazina para obtenção do Óxido de Grafeno reduzido (rGO).	40
Figura 11 – Esquema de diferentes formas de hibridização para o carbono...	42
Figura 12 – Esquema indicando o vetor e o ângulo Quiral em uma rede hexagonal de carbonos	42
Figura 13 – (a) <i>SWCNT Armchair</i> . (b) <i>SWCNT Zigzag</i> . (c) <i>SWCNT Chiral</i> e (d) <i>MWCNT</i>	43
Figura 14 – Estrutura de ligação de um nanotubo. O carbono tem quatro elétrons de valência. Três desses elétrons estão ligados aos átomos de carbono vizinhos por ligações sp^2 . O quarto elétron está em um orbital p_z não hibridizado perpendicular à superfície cilíndrica.....	44

Figura 15 – Respostas de dispositivos com camada ativa de NTC:PANI. a) PANI dopada com HCSA. b) PANI dopada com H ₂ SO ₄	46
Figura 16 – Fotografia de filmes de rGO:PANI depositados sobre substratos de vidro. A quantidade de grafeno aumenta da esquerda para a direita.	46
Figura 17 – (a) Imagem digitalizada de uma rede real de nanofios separadas por dois eletrodos. (b) Matriz quadrada com número finito de nós.	50
Figura 18 – Esquema das etapas de produção dos dispositivos, nesse caso, NTC:PANI. Aqui (a) representa a síntese interfacial; (b) o filme em sua forma condutora, fase sal esmeraldina; (c) o filme desprotonado na sua forma não condutora base esmeraldina; (d) o filme sendo transferido para o eletrodo interdigitado e (e) o eletrodo interdigitado com o filme em sua forma condutora. O gráfico destacado representa um NTC coberto por uma fina camada de PANI que interage com uma molécula de amônia [84].	52
Figura 19 – Padrão da máscara de acetato para produção de eletrodos interdigitados de Cr/Au.....	54
Figura 20 – Eletrodo de Cr/Au.....	54
Figura 21 – Sistema de caracterização de sensores de gases com controle de válvulas solenoides. Consiste em (A) válvulas solenoides, (B) rotâmetros, (C) relés, (D) display, (E) placa arduino®, (F) câmara e sonda para o sensor, (G) multímetro, e (H) computador.....	55
Figura 22 – Diagrama esquemático de parte do sistema de caracterização de gases. A) Compressor de ar. B) Cilindro de amônia (quantidade de NH ₃ conhecida, em ppm). C) Filtro coalescente. D) Válvulas solenoides. E) Borbulhador. F) Rotâmetros. G) Exaustão (capela). H) Válvulas manuais (abre/fecha). I) Câmara de gás. J) Sonda com sensor de gás.....	56
Figura 23 – Diagrama das ligações da Placa arduino® (A) com os relés (SRD-05VDC-SL-C) (B)®, sensor de temperatura LM-35 (C)® e <i>display</i> (D)....	57
Figura 24 – Sonda com dispositivo sensor. (a) Eletrodo interdigitado com material depositado; (b) contato elétrico (c) contato elétrico.	58
Figura 25 – a) Cilindro amônia anidra e b) Cilindro secundário com concentração conhecida de amônia em ar.....	59
Figura 26 – Espectro de absorção para filmes compósitos NTC:PANI sob as formas (a) base esmeraldina; (b) sal esmeraldina dopado com H ₂ SO ₄ ; (c) sal esmeraldina dopado com HCSA; (d) sal esmeraldina dopado com HCSA+m-cresol.....	62

Figura 27 – Variação da resistência elétrica de dispositivos com compósito NTC:PANI dopados com HCSA submetidos a um fluxo de 1 L/min intercalando ar seco (10 minutos) e ar úmido (5 minutos e umidade relativa de 10%).	63
Figura 28 – Resposta do dispositivo sensor à amônia versus tempo com aumento gradual da umidade relativa do ar durante a detecção.	64
Figura 29 – Resistência elétrica versus tempo para dispositivos com camada ativa de NTC:PANI com dopagem de HCSA para ciclos de detecção seguidos com proporções de amônia em ar seco de 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm e 60 ppm.	65
Figura 30 – Ajuste linear para curva de $\text{Log}(R/R_0)$ (logaritmo da resposta do sensor à presença de amônia) em função de $\text{Log}(C_{eq})$ (logaritmo da concentração de amônia em ar seco).	66
Figura 31 – Resposta do sensor (NTC:PANI) à amônia sob as temperaturas de 25 °C (linha verde), 35 °C (linha amarela), 45 °C (linha laranja) e 55 °C (linha vermelha).	67
Figura 32 – Comparação entre as respostas de dispositivos com camada ativa de NTC:PANI (curva sólida) e dispositivos com camada ativa de PANI (curva tracejada), para 1000 ppm de amônia em ar seco.	68
Figura 33 – Resistência elétrica versus tempo para dispositivos sensores com camada ativa de NTC:PANI dopada com HSCA, para ciclos de detecção de 1000 ppm de amônia em ar seco. A curva verde corresponde aos valores médios de 5 medidas realizadas em dias consecutivos, representadas pelas curvas em cinza.	69
Figura 34 – Resposta (normalizada) a 100 ppm de amônia em ar seco para dispositivos com camada ativa de PANI (linha verde) e dispositivos com camada ativa de NTC:PANI (linha azul).	70
Figura 35 - Resposta da Resistência em função da Temperatura para dispositivos baseados na camada ativa de PANI (Sal Esmeraldina) pura, com dopagem de H_2SO_4 .	71
Figura 36 - Resposta da Resistência em função da Temperatura para dispositivos baseados na camada ativa de NTC:PANI (Sal Esmeraldina), com dopagem de H_2SO_4 .	72
Figura 37 – Curvas de resposta para diferentes dispositivos com diferentes razões NTC:PANI (dopagem por H_2SO_4); a) Razão 1:1; b) Razão 1:3; c) Razão 1:7; d) Razão 1:10.	73
Figura 38 – Resposta versus proporção entre NTC e PANI no compósito.	74

Figura 39 - Imagens por MEV de filmes compósitos NTC:PANI com magnificação de 20000 vezes; a) Razão 1:1; b) Razão 1:3; c) Razão 1:7; d) Razão 1:10.....	75
Figura 40 – Imagens a partir de MEV de filmes de compósitos NTC:PANI com magnificação de 50000 vezes; a) Razão 1:1; b) Razão 1:3; c) Razão 1:7; d) Razão 1:10.....	76
Figura 41 – Representação gráfica dos diâmetros dos clusters nos compósitos em relação à razão entre NTC e PANI.....	77
Figura 42 – Representação de uma rede quadrada com um número finito de clusters (verdes) entre os eletrodos (dourados).	78
Figura 43 – Esquema mostrando (a) clusters pequenos com pequenas áreas de contato entre eles e (b) clusters grandes com maiores áreas de contato entre eles.....	78
Figura 44 – Esquema mostrando (a) os <i>clusters</i> entre os eletrodos e (b) as respectivas resistências de contato (R_c) e resistências internas (R_{in}).	79
Figura 45 – Forma esperada para a curva de R_{in} versus razão NTC:PANI.....	79
Figura 46 – Forma esperada para a curva de R_c versus razão NTC:PANI.	79
Figura 47 – Representação em a) de <i>clusters</i> pequenos com NTCs através de vários deles e em b) de <i>clusters</i> grandes com NTCs enrolados dentro de cada um deles.	80
Figura 48 – Forma de R_c devido os nanotubos estarem através dos clusters pequenos e dentro dos clusters grandes.	81
Figura 49 – Forma da curva R_c (azul claro), R_{in} (azul escuro) e R_0 (vermelho).	81
Figura 50 – Formas para R_{in} , R_c e R_0 antes e durante a interação com a amônia.	82
Figura 51 – Representação gráfica para os valores experimentais de R_0	82
Figura 52 – Curva de R_c (azul) e R_{in} (amarela) calculada pelo modelo matemático. Todos os parâmetros estão em unidades arbitrárias.	83
Figura 53 – Curva de R_0 e $R_{amônia}$ versus proporção NTC:PANI calculada pelo modelo matemático. Todos os parâmetros estão em unidades arbitrárias.	84

Figura 54 – Curva de $\Delta R/R_0$ (resposta dos dispositivos à detecção de amônia) versus proporção de NTC:PANI calculada pelo modelo matemático. Todos os parâmetros estão em unidades arbitrárias.	84
Figura 55 – Resposta de dispositivos com camada ativa de rGO à detecção de 100 ppm de amônia em ar seco.	85
Figura 56 – Resposta de dispositivos com camada ativa de GO à detecção de 100 ppm de amônia em ar seco.	86
Figura 57 – MEV dos filmes de rGO (a) e GO (b) sobre os eletrodos, com magnificação de 10000 vezes.	86
Figura 58 – Resposta de dispositivos recém construídos com camada ativa de rGO:PANI quando expostos a sucessivos ciclos intercalando ar seco e ar seco mais 100 ppm de amônia.	87
Figura 59 – Resposta de dispositivo com 4 anos de construção, com camada ativa de rGO:PANI quando exposto a sucessivos ciclos intercalando ar seco e ar seco mais 100 ppm de amônia.	88
Figura 60 – Espectro de absorção para filmes compósitos rGO:PANI dopados com HCl.	88
Figura 61 – Filme de rGO:PANI com 0,63 mg de rGO e 60 μ L de anilina síntese, e dopagem com HCl, sobre o eletrodo. Magnificação de 5000 vezes em (a), magnificação de 10000 vezes em (b), magnificação de 25000 vezes em (c) e magnificação de 40000 vezes em (d).	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados para diversas técnicas de detecção de amônia.....	33
Tabela 2 – Comparação entre resultados deste trabalho e outros estudos.....	70
Tabela 3 – Resposta para 1000 ppm de amônia (NH ₃) em ar para dispositivos baseados em compósitos de NTC:PANI com dopagem de H ₂ SO ₄	74
Tabela 4 – Média dos diâmetros dos <i>clusters</i> nos compósitos.....	77
Tabela 5 – Valores experimentais para R_0	82

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	22
1.1.	OBJETIVO GERAL	24
1.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1.	DISPOSITIVOS SENSORES	27
2.1.1.	SENSORES QUÍMICOS PARA DETECÇÃO DE AMÔNIA	31
2.2.	POLIMEROS CONDUTORES	34
2.2.1.	POLIANILINA	36
2.3.	NANOMATERIAIS DE CARBONO	38
2.3.1.	GRAFENO	39
2.3.2.	NANOTUBOS DE CARBONO	41
2.4.	COMPÓSITOS	44
2.4.1.	COMPÓSITOS ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO E POLIANILINA – NTC:PANI	44
2.4.2.	COMPÓSITOS rGO:PANI	46
2.5.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	47
2.6.	TRANSPORTE ELETRÔNICO EM REDE DESORDENADA E TEORIA DO MEIO EFETIVO	48
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1.	SÍNTESE DOS MATERIAIS PARA CAMADA ATIVA	51
3.2.	PRODUÇÃO DOS ELETRODOS INTERDIGITADOS	53
3.3.	SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS SENSORES DE GASES	54
3.4.	MEDIDAS REALIZADAS	59
3.5.	CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS	60
4.	ANÁLISE DE RESULTADOS	61
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS COM CAMADAS ATIVAS NTC:PANI	61
4.1.1.	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL PARA DISPOSITIVOS NTC:PANI	61

4.1.2. ESTUDO DO EFEITO DA UMIDADE EM DISPOSITIVOS NTC:PANI.....	63
4.1.3. ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA DISPOSITIVOS NTC:PANI..	64
4.1.4. ESTUDO DO EFEITO DE DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE DETECÇÃO DE AMÔNIA PARA DISPOSITIVOS NTC:PANI	66
4.1.5. DEGRADAÇÃO DE DISPOSITIVOS NTC:PANI	67
4.1.5.1. EFEITOS DA TEMPERATURA NA DEGRADAÇÃO.....	71
4.1.6. MODELO DE CONDUÇÃO NOS COMPÓSITOS ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO E POLIANILINA	73
4.2. CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS COM CAMADAS ATIVAS GO, rGO e rGO:PANI.....	84
4.2.1. RESPOSTA DE DISPOSITIVOS COM CAMADA ATIVA DE GO E rGO PARA GÁS AMÔNIA (NH ₃)	85
4.2.2. RESPOSTA DE DISPOSITIVOS COM CAMADA ATIVA DE rGO:PANI PARA GÁS AMÔNIA (NH ₃).....	87
5. CONCLUSÕES	90
6. TRABALHOS FUTUROS.....	93
REFERÊNCIAS.....	94
ANEXOS	105
DIVULGAÇÃO DE RESULTADOS.....	105
COMANDOS ARDUINO®	107
SCRIPT MATHEMATICA® PARA MODELO DE CONDUÇÃO	110
ARTIGO PUBLICADO	112

1. INTRODUÇÃO

As condições físicas e químicas do ar da atmosfera terrestre são algumas das atuais preocupações ambientais. O ar, que em sua constituição (puro e seco) é composto por 78% de Nitrogênio (N₂) e por 21% de Oxigênio (O₂), além de 1% de outras substâncias [1], é necessário à vida humana, sendo que pela respiração normal uma pessoa adulta o consome em cerca de 10 mil litros durante um dia. Atividades humanas e processos naturais também consomem o ar, resultando na emissão para a atmosfera de certas substâncias conhecidas como poluentes que, em quantidades suficientes, são capazes de por em risco a saúde humana. Outros poluentes podem se formar na própria atmosfera, a partir de interações com substâncias precursoras e certas formas de energia [1]. Dentre esses poluentes, podem-se citar espécies gasosas como Monóxido de Carbono (CO), Monóxido de Nitrogênio (NO), Dióxido de Nitrogênio (NO₂), Dióxido de Enxofre (SO₂), Ozônio (O₃) e amônia (NH₃), por exemplo, cada qual com seu risco à saúde humana, dependendo de sua concentração. Valores de concentrações perigosas para cada gás são legislados de acordo com sua toxicidade [2].

De acordo com a Lei Estadual N° 13806/02, do Estado do Paraná, parágrafo único, incisos I e II, define-se:

- I – Poluição atmosférica: a degradação da qualidade da atmosfera resultante de atividades que direta ou indiretamente:
 - a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
 - b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
 - c) afetem desfavoravelmente a biota;
 - d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
 - e) lancem matérias ou energias em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.
- II – Poluente atmosférico: qualquer forma de matéria sólida, líquida ou gasosa ou de energia que, presente na atmosfera, cause ou possa causar poluição atmosférica [3].

Estando esses poluentes na atmosfera e em ambientes ocupados por seres vivos, o monitoramento de suas emissões e presenças é de extrema importância. Sendo assim, a pesquisa e o desenvolvimento de novos dispositivos sensores, filtros e técnicas para detecção de gases e vapores são necessários, visando melhorias nas características de detecção.

Quando se trabalha com dispositivos sensores, características como limite de detecção, tempos de resposta e recuperação, estabilidade, acurácia, precisão, sensibilidade (resposta), seletividade, repetitividade, reprodutibilidade, resolução, histerese, durabilidade, além de facilidade de construção e baixo custo, são de extrema importância para sua eficiência e custo benefício [4]. Atualmente, grande parte dos sensores comerciais é baseada em semicondutores inorgânicos (como o trióxido de molibdênio (MoO_3), o trióxido de tungstênio (WO_3), o dióxido de titânio (TiO_2), o dióxido de estanho (SnO_2) e o óxido de zinco (ZnO), por exemplo), que necessitam trabalhar em altas temperaturas (geralmente entre 100 °C e 500 °C) e apresentam pouca seletividade entre os gases, com rápida degradação e alto consumo de energia [5-13]. Sensores baseados em polímeros orgânicos, sintetizados de forma relativamente simples e a baixo custo estão sendo utilizados como alternativa, porém, ainda com problemas relativos à presença de umidade e variações de temperatura [14].

Compósitos entre polímeros condutores e alótropos do carbono, como Nanotubos de Carbono (NTC) e Grafeno, apresentam efeitos sinérgicos tornando os materiais resultantes mais estáveis mesmo ocorrendo variações nas condições de contorno [15-17]. Propriedades elétricas tanto de polímeros condutores quanto de nanotubos de carbono e grafeno variam quando expostos a gases como amônia, oxigênio (O_2), óxidos de nitrogênio (NO_x) e hidrogênio (H_2), entre outros [18-23]. Além disso, a produção de NTCs e grafeno se mostra cada vez mais acessível e de baixo custo, resultando em materiais com grande qualidade [16, 24-31]. E devido as suas interessantes propriedades físicas e químicas, faz-se necessário a busca de aplicações nas mais diversas áreas, em especial na área ambiental, com dispositivos sensores baseados nesses compósitos buscando a melhora nas características sensitivas.

A síntese de alótropos do carbono, além de compósitos formados com polímeros, é consolidada no Grupo de Química de Materiais (GQM) do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná – UFPR, parceiro deste trabalho de doutorado. Porém, muitas das propriedades desses materiais ainda não foram totalmente exploradas, e a aplicação e testes em dispositivos sensores de gases pode contribuir para esse estudo, além de

também contribuir para produção em massa de dispositivos baratos e eficientes.

Durante o trabalho de mestrado [32], NTCs e a Polianilina (PANI) em forma de compósitos se mostraram muito eficientes para a detecção de gás amônia, pelo fato de interagir com as moléculas presentes na atmosfera ao seu redor [32-34], apresentando grande resposta¹ (valores de até 760 % para ar saturado de amônia, em 1000 ppm), tempos de resposta (valores mínimos de $(8 \pm 2) \cdot 10$ segundos) e recuperação (valores mínimos de $(38 \pm 3) \cdot 10$ segundos) rápidos, além de diminuir a degradação da dopagem² do material, em relação a dispositivos com somente PANI dopada como camada ativa, mantendo valores de respostas muito próximos ciclos após ciclos de exposição à amônia [32], diferente de dispositivos com somente PANI, que diminuíram os valores de respostas ciclo após ciclo, ou seja, a alta resposta da polianilina à amônia combinada com a estabilidade dos nanotubos de carbono aumentou a reprodutibilidade dos sensores quando comparada a polianilina pura. Outro detalhe é o de poderem trabalhar à temperatura ambiente, diferente de dispositivos com somente nanotubos de carbono como camada ativa, que necessitam de altas temperaturas de trabalho (170 °C) [18, 32].

Durante o trabalho de doutorado, além de se pesquisar o mecanismo de detecção e condução elétrica no compósito NTC:PANI durante a interação com a amônia, materiais como óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, sozinhos ou em compósitos com a PANI também foram testados, pois já se mostraram eficientes na detecção de amônia quando usado como camada ativa em dispositivos sensores [35-39].

1.1. OBJETIVO GERAL

Os objetos de estudos deste trabalho são a construção de um sistema de caracterização de sensores de gases, a caracterização elétrica, óptica e morfológica de dispositivos sensores de gases baseados em compósitos formados por nanotubos de carbono e polianilina (NTC:PANI), compósitos

¹ A resposta (S) específica para esses resultados é dada por $(R-R_0)/R_0$, onde R_0 e R são os valores das Resistências elétricas dos dispositivos antes e após a interação com a amônia, respectivamente.

² Dopagem de um polímero: Através de um agente dopante, um polímero passa de uma fase isolante para uma fase condutora.

formados por Óxido de Grafeno reduzido e polianilina (rGO:PANI), óxido de grafeno, e óxido de grafeno reduzido, além da elaboração de um modelo matemático de condução elétrica nos filmes de NTC:PANI durante, ou não, a interação com a amônia. Para tanto, se faz necessário trabalhos experimentais de capacidade de detecção de amônia por parte dos compósitos rGO:PANI, do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido, e também estudos sobre o modelo de degradação dos dispositivos sensores, estudo sobre os mecanismos de interação entre os nanotubos de carbono e a polianilina, e diversos testes buscando seletividade dos dispositivos para diferentes gases e melhoras em tempos de resposta e recuperação.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Compósitos baseados em nanotubos de carbono e filmes de polianilina foram testados durante o trabalho de mestrado [32] como sensores de gás amônia com três diferentes abordagens de dopagem (ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido canforsulfônico (HCSA) e ácido canforsulfônico mais *m-cresol*), e diferentes proporções entre nanotubos e polímero (0,35 mg de NTC mais 5 μ L de anilina (denominada 1:1), 0,35 mg de NTC mais 15 μ L de anilina (denominada 1:3), 0,35 mg de NTC mais 35 μ L de anilina (denominada 1:7), e 0,35 mg de NTC mais 50 μ L de anilina (denominada 1:10)), sendo os que apresentaram melhores repostas à amônia foram dispositivos com dopagem de ácido canforsulfônico e proporção 1:7 (NTC:PANI). Busca-se o entendimento da causa da melhor eficiência nessas condições através de análises ópticas e morfológicas, também a construção de um modelo de condução elétrica entre os materiais, além da operação do dispositivo em baixas concentrações de amônia, para indicar limites de detecção. Também se tem como objetivos específicos a construção de dispositivos com camada ativa de GO, rGO, e compósitos entre rGO e PANI (produzidos por polimerização interfacial [24]), além dos dispositivos com camada ativa de NTC:PANI, testes para geração de isotermas de adsorção de amônia, comparação das performances dos dispositivos em diferentes temperaturas, e testes com números suficientes de ciclos para identificar estados de saturação e degradação do dispositivo.

Assim, basicamente, o objetivo deste trabalho é responder as seguintes perguntas:

- (i) Óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, e compósitos entre óxido de grafeno reduzido e PANI funcionam como camada ativa para sensores de amônia ou outros gases?
- (ii) Por que a inclusão de nanotubos de carbono diminui a degradação da PANI durante o sensoriamento de amônia?
- (iii) Qual motivo de diferentes dopantes (ácido Canforsulfônico, ácido Sulfúrico e ácido Canforsulfônico mais *m-cresol*) na camada ativa de dispositivos baseados em compósitos NTC:PANI produzirem diferentes respostas na detecção de mesma proporção de amônia em ar?
- (iv) Qual o modelo de condução elétrica e interação entre os nanotubos de carbono e a PANI?
- (v) Por que existe um máximo de resposta (S) de detecção de amônia para determinada concentração de polímero no compósito NTC:PANI?

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. DISPOSITIVOS SENSORES

Os principais elementos que atuam em sistemas de automação são dispositivos transdutores, atuadores e sensores. Um transdutor é um dispositivo que converte uma forma de energia em outra, como exemplos, um microfone que transforma energia sonora em energia elétrica, ou um motor que transforma energia elétrica em energia mecânica (movimento). Um atuador é um tipo específico de transdutor, que aciona ou move algo, a partir de estímulos externos mecânicos ou elétricos. São exemplos de atuadores, válvulas (pneumáticas, hidráulicas, solenoides), relés, motores de passo e servomotores [4]. Já dispositivos sensores são sensíveis a alguma forma de energia, podendo ser física, química ou biológica. Ao receberem esse estímulo energético externo, mudanças em propriedades específicas do material sensor, como ópticas, elétricas, morfológicas ou de PH (Potencial Hidrogeiônico) ocorrem, gerando um sinal de saída [40]. A interpretação dessas mudanças das propriedades requer técnicas para processamentos dos sinais e conhecimentos sobre sua natureza, além de informações sobre o mecanismo de resposta do sistema. Além disso, a compreensão de características estáticas e dinâmicas do sistema também é de extrema importância. De uma forma geral um dispositivo sensor completo (Figura 1) fornece um sinal de saída utilizável em resposta a um estímulo de amplitude específica [41].

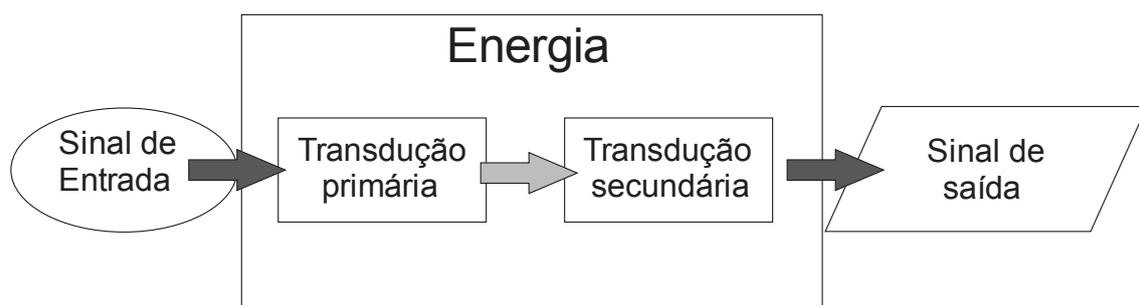


Figura 1 – Diagrama geral de um dispositivo sensor.

As principais características estáticas de dispositivos sensores são: resposta, curva de calibração, tempos de resposta e recuperação, acurácia, precisão, erro, ruído, faixa de detecção e mínimo valor detectável, resolução, histerese, repetibilidade, reprodutibilidade, estabilidade, desvio (*drift*), seletividade [42].

Resposta e os tempos de resposta e recuperação são algumas das mais importantes dessas principais características. A resposta (S) é relativa ao retorno do sistema a um estímulo externo, e pode ser caracterizada como a razão entre a variação da grandeza monitorada pelo seu valor inicial, dados esses obtidos de sua curva de resposta (Figura 2(a)), onde uma grandeza característica (R) do dispositivo sensor é monitorada no decorrer do tempo, ao receber um estímulo externo, essa grandeza, inicialmente em equilíbrio (R_0), varia de acordo com a intensidade e amplitude do estímulo, até atingir nova condição de equilíbrio (R_f). A partir das condições inicial e final de equilíbrio, obtém-se a resposta (S) (equação 1).

$$S = \frac{R_f - R_0}{R_0} 100 \quad (1)$$

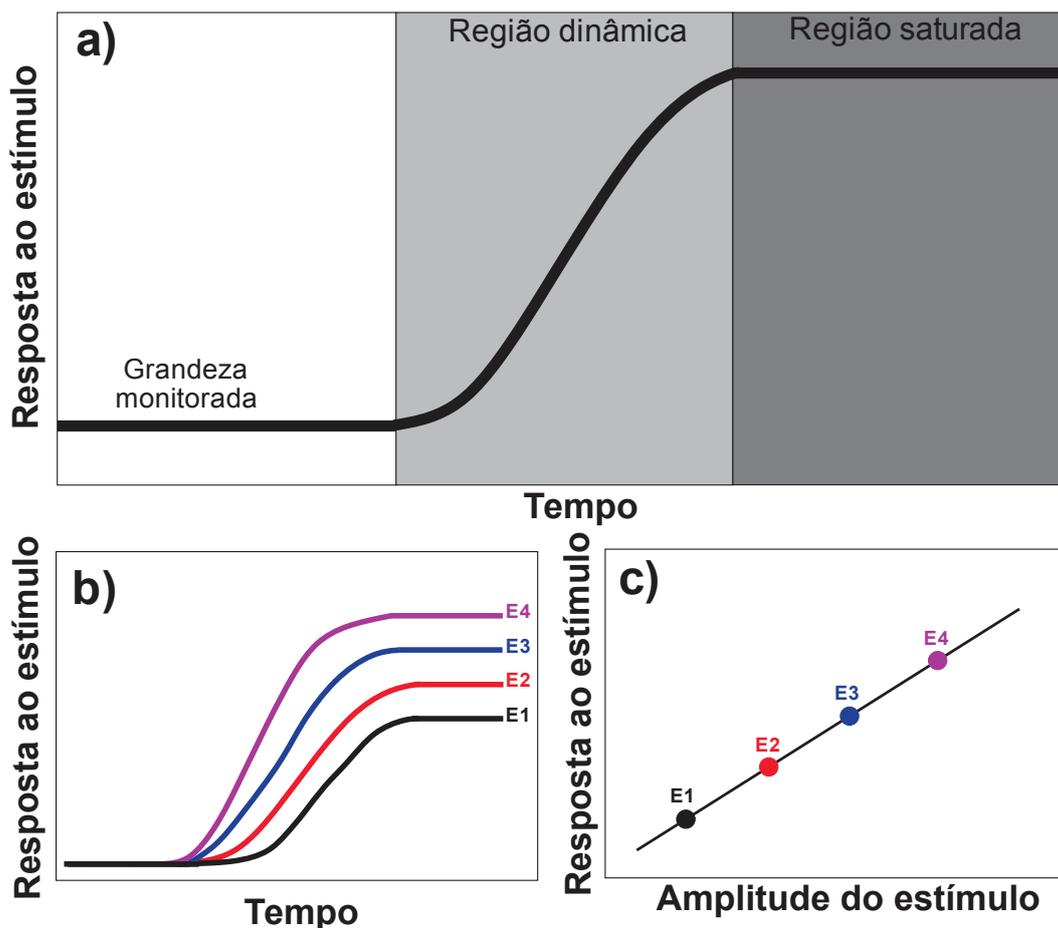


Figura 2 – a) Curva de resposta geral para um dispositivo sensor; b) curvas de respostas para diferentes amplitudes de estímulos externos; c) curva de calibração do dispositivo sensor.

A partir de várias curvas de respostas (Figura 2(b)) obtém a curva de calibração (Figura 2(c)), que permite calibrar o dispositivo. Durante a mudança entre os estados inicial e final de equilíbrio, o tempo decorrido é chamado de tempo de resposta, porém seu valor é relativo a certa porcentagem do tempo total da mudança de estado, de acordo com o tipo de sistema considerado para o dispositivo. Já o tempo do processo contrário, quando se cessa o estímulo externo e a grandeza retorna ao seu estado inicial, é conhecido como tempo de recuperação. Tempos de resposta baixos são importantes para esses dispositivos, pois indicam rapidamente a ação do estímulo externo, e tempos de recuperação baixos são importantes para quão rápido se pode usar novamente o dispositivo sensor [42].

A acurácia e a precisão são características relativas às Respostas dos sensores, quando comparadas aos valores reais da grandeza medida (Acurácia) e aos vários valores medidos repetidamente (Precisão) por cada dispositivo (Figura 3). Assim, sensores acurados são aqueles em que o valor médio das suas respostas é muito próximo ao valor real da grandeza medida, e sensores precisos são aqueles em que suas várias repostas são muito próximas umas as outras, mesmo não correspondendo ao valor real da grandeza medida. Importante para sensores são suas repostas serem acuradas e precisas. Relacionado ao conceito de acurácia está o conceito de erro que é a diferença entre o valor real do dado medido e o valor produzido pelo sistema de detecção. O erro pode ser causado por questões internas ou externas ao sistema de detecção, que podem causar, também, ruído no sinal de resposta, variações mesmo sem a detecção estar ocorrendo, e não desejáveis para esse sinal. A medida do ruído é o desvio padrão dessa flutuação dos valores, e a relação sinal/ruído é outra grandeza geralmente utilizada em sistemas de sensoriamento para indicar sua faixa de detecção e mínimo valor detectável. A relação sinal/ruído implica, também, na resolução do sistema. Resolução é a mínima mudança capaz de ser detectada no sinal de saída.

A característica de histerese em um sistema de detecção ocorre quando medidas diferentes para uma mesma amplitude de um estímulo externo apresentam valores de saída diferentes, sendo que essas medidas são

realizadas em sentidos diferentes, como por exemplo, quando uma amplitude é medida no sentido crescente e em seguida a mesma amplitude é medida no sentido decrescente. Isso ocasiona erro em leituras de dispositivos, sendo importante conhecer sua curva de histerese [42]. Quanto à repetibilidade, esta é a grandeza relativa à capacidade do dispositivo repetir valores (resultados próximos uns dos outros) durante sucessivas medidas em curtos intervalos de tempos, quando estando nas mesmas condições ambientais. Reprodutibilidade é capacidade do dispositivo reproduzir repostas mesmo após as condições de contorno serem alteradas (diferentes condições ambientais ou outros operadores). Já a estabilidade é característica de o dispositivo manter o mesmo valor de medida após longos períodos de tempo [42].



Figura 3 – Representação de respostas acuradas e precisas. Adaptado de [42].

Outra característica, o desvio dos valores da grandeza enquanto em um estado de equilíbrio (também conhecido como *drift*), é aquela mudança gradual no sinal de saída do sistema, não relacionado ao estímulo externo que se deseja detectar. É uma situação indesejada e pode estar relacionada a parâmetros como instabilidade mecânica, variações de temperatura, contaminação e degradação dos materiais do sensor, entre outros [42].

Também muito importante, a seletividade é a capacidade do sistema de detecção em reconhecer um estímulo externo dentre outros que podem interferir. No exemplo de um sensor de gás amônia, o dispositivo não deve mostrar nenhum sinal de saída referente a outros gases, como dióxido de carbono ou óxidos nitrosos [42].

As características dinâmicas referem-se ao desempenho do dispositivo quando o estímulo externo de entrada está variando rapidamente no decorrer

do tempo. Entre o início do estímulo e a nova condição de equilíbrio, existe essa região dinâmica (Figura 2(a)) e comumente define-se um modelo matemático que relaciona os sinais de entrada e saída, de acordo com a forma do sinal de entrada (entrada em degrau, ou rampa, ou senoidal, por exemplo). O modelo matemático geralmente é uma equação diferencial, sendo conveniente uma equação linear, descrita da forma da equação (2):

$$a_n \frac{d^n \theta_0(t)}{dt^n} + a_{n-1} \frac{d^{n-1} \theta_0(t)}{dt^{n-1}} + \dots + a_1 \frac{d^1 \theta_0(t)}{dt^1} + a_0 \theta_0(t) = b_0 \theta_i(t) \quad (2)$$

Sendo a_n , a_{n-1} , a_1 , a_0 e b_0 constantes, e n a ordem do sistema, com aproximação, geralmente em sistemas de zero, primeira e segunda ordens.

Dispositivos sensores de diversas formas de energia são importantes em diversas áreas, como na informática, na medicina, na indústria e no monitoramento ambiental. Agentes poluentes interferem diretamente no meio ambiente e são capazes de alterar, de certa forma, fenômenos naturais, sendo o estudo de técnicas de detecção e desenvolvimento de dispositivos sensores cada vez mais requisitados [41]. No caso de gases poluentes, técnicas conhecidas e utilizadas para detecção incluem cromatografia, espectrometria de massa, sensores químicos, sensores eletroquímicos, sensores de massa, sensores ópticos, entre outros [43].

2.1.1. SENSORES QUÍMICOS PARA DETECÇÃO DE AMÔNIA

Um sensor químico é baseado em um material sensível sobre o qual um processo de “reconhecimento” ocorre. Esse processo pode ocorrer na superfície ou no interior do material base, onde uma mudança química faz com que alguma propriedade física/química mude e possa ser transformada em um sinal elétrico por um transdutor. Dentre as técnicas para detecção de gases, sensores eletroquímicos apresentam vida útil curta e sensores ópticos têm um alto custo e geralmente são grandes, e embora sensores químicos não apresentem uma boa seletividade, sua simplicidade e seu baixo custo de fabricação são fatores que contribuem para o seu uso cada vez maior [44].

O gás amônia, principal poluente utilizado neste trabalho, está presente em muitas atividades industriais e na decomposição natural da matéria

orgânica, e sua concentração acima de 35 ppm no ar ambiente, e combinado com 15 minutos de exposição, representa um risco para a saúde humana. É um gás com odor forte e irritante, com ponto de solidificação em $-77,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, ponto de ebulição em $-33,35\text{ }^{\circ}\text{C}$ e calor latente de ebulição de $23,3\text{ kJ/mol}$. Sua molécula, constituída de um átomo de Nitrogênio (N) (com um par de elétrons não compartilhados) ligado a três átomos de Hidrogênio (H), apresenta forma piramidal trigonal, sendo uma molécula polar (Figura 4).

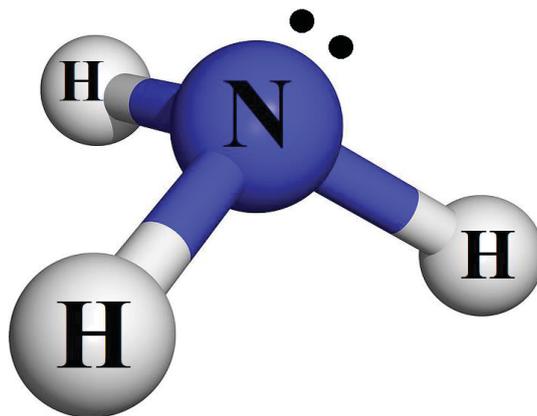


Figura 4 – Representação da molécula de amônia (NH_3), com um átomo de Nitrogênio, três átomos de Hidrogênio e um par de elétrons não compartilhados atrelados ao átomo de Nitrogênio.

Em relação a sua detecção, atualmente existe uma ampla gama de dispositivos e técnicas em desenvolvimento, com substratos rígidos ou flexíveis, cada qual com seu desempenho e indicação específica. Técnicas comuns abrangem processos elétricos, eletroquímicos, eletrolíticos, paramagnéticos, térmicos, por absorção infravermelha, utilizando camadas ativas de semicondutores de óxidos metálicos (*MOS*), nanomateriais de carbono ou polímeros [45]. Sensores com tecnologias de baixo custo, por detecção por infravermelho, por exemplo, apresentam imprecisões, nesse caso devido ao baixo perfil de absorção da amônia [46], ou detecções por adsorção a partir de fibras de algodão, capazes de adsorver moléculas de gás amônia indicando sua presença ao mudar de cor, porém funcionando apenas para altas concentrações do gás e sem mensurar quantidades [47]. Dispositivos baseados em semicondutores de óxidos metálicos (*MOS*) ainda são os mais investigados, por apresentarem baixo custo e flexibilidade associados à sua produção, simplicidade de seu uso e grande número de gases detectáveis [45]. Porém, necessitam de altas temperaturas para seu funcionamento,

apresentando alto consumo de energia e rápida degradação. Outro problema enfrentado pelos atuais dispositivos, que geram altos custos e dificulta sua aceitação no mercado, é o relativo à dificuldade de dessorção de amônia residual na camada ativa.

Comparando cada tipo de material nos dispositivos (Tabela 1), detectores com filmes poliméricos puros ou compósitos apresentam vantagens ao poderem trabalhar em temperatura ambiente e apresentarem bons tempos de resposta [45], além de alto *range* de gases detectáveis, ao contrário de detectores com semicondutores que requerem altas temperaturas e possuem baixa seletividade, apesar de alguns apresentarem baixo tempo de resposta.

Tabela 1 – Dados para diversas técnicas de detecção de amônia.

Material	Valor de detecção	Tempo de resposta	Tempo de recuperação	Temperatura de trabalho
SnO₂	937,5 ppm	NI*	NI*	104 °C – 480 °C [48]
SWNT-PABS	250 ppm	20 s.	NI*	75 °C para recuperação [49]
ZnO/SiO₂bi-layer	5 ppm	65s	16 s	Ambiente[50]
CTF-1-A Triazina Covalente	100 ppm	100 s	420 s	Ambiente [51]
Óptico (Energia de ressonância Forster)	100 ppm	~18 min	~18 min	Ambiente [52]
CNFL/SnO₂	100 ppm	200 s	5 minutos	350 °C [53]
MWCNT–PEDOT:PSS	20 ppm	15 min	20 minutos	Ambiente [54]
MWCNT–PANI	20 ppm	30 min	24 h	Ambiente [54]
ZnO/PMMA	75 ppm	100 s	NI*	Ambiente [55]
Ressonância Plasmônica de superfície (SPR) PMMA/rGO	10 ppm	1 min	NI*	Ambiente [56]
rGO sobre eletrodos de Au	5 ppb	12 minutos	NI*	Ambiente [57]
ZnO:PANI	100 ppm	~100 s	~600 s	27 °C [58]
ZnO (nanobastões)	10 a 1000 ppm	74 s	29 s	300 °C [13]
(PANI/MWCNTs)	2 ppm	6 s	35 s	Ambiente [59]
NiO Thin-Film	NI*	31s	78 s	350 °C [60]
Cu:PANI	50 ppm	7 s	160 s	Ambiente [61]
PANI-ZnO	20 ppm	21 s	61 s	Ambiente [62]
Ag/ZnO	10 ppm	13 s	20 s	100 °C [63]
Pt/NiO	10 ppb	NI*	NI*	300 °C [64]

*NI: Não informado.

Polímeros como o Polipirrol foram estudados como camada ativa para detectores de amônia, porém com resultados insatisfatórios para resposta e tempos de resposta e recuperação [65]. A Polianilina é um dos materiais mais indicados para detecção de gás amônia. A PANI é um material conhecido por sua boa condutividade, fácil síntese, baixo custo e alta reatividade com gases como a amônia. Todas essas características a fazem um excelente material para aplicações em detecções gasosas [66-72].

Nanomateriais de carbono, como nanotubos de carbono e grafeno também se apresentam promissores nesta área, devido à sua interação com espécies que se encontram na atmosfera ao seu redor [18, 73].

2.2. POLIMEROS CONDUTORES

Polímeros são materiais compostos por moléculas formadas por unidades repetidas menores e mais simples, chamados monômeros. São constituídos basicamente de átomos de carbono e hidrogênio. Data das décadas de 40 e 50 que os polímeros tornaram-se produtos comerciais, causando um grande aumento na atividade industrial, principalmente com a produção de nylon e polipropileno. Deste então houve grande esforço de investigação em novos polímeros, em mecanismos de polimerização, em caracterizações e a busca por materiais especiais com diferentes propriedades. Assim, tem havido muito interesse em polímeros com propriedades elétricas, piezoelétricas, ópticas, mecânicas e térmicas [74].

Polímeros como o polietileno tinham aplicações principais como isolantes elétricos. Porém, com a descoberta dos polímeros condutores conjugados (Figura 5), que ocorreu efetivamente em 1976, no laboratório de Hideki Shirakawa, no Instituto de Tecnologia de Tóquio [75], durante uma síntese de poliacetileno, passaram a serem aproveitadas características condutoras e semicondutoras desses materiais.

Polímeros conjugados apresentam sequência alternada entre ligações simples e ligações duplas (a Figura 6 apresenta como exemplo a estrutura molecular do poliacetileno), onde cada ligação dupla contém uma ligação σ

localizada (formando uma forte ligação química) e uma ligação π mais fraca (Figura 7) [76-78].

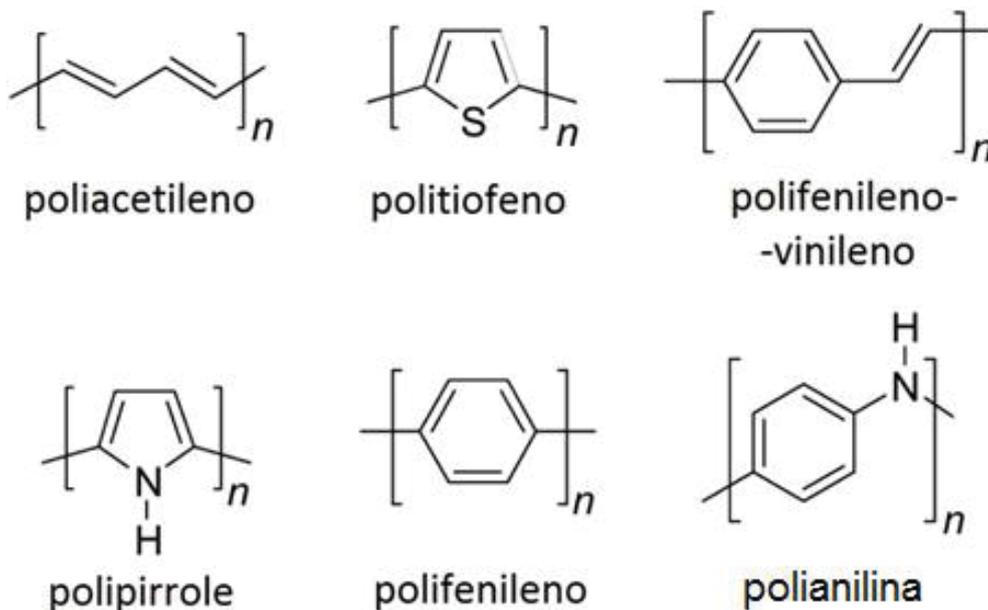


Figura 5 – Exemplos de polímeros conjugados.

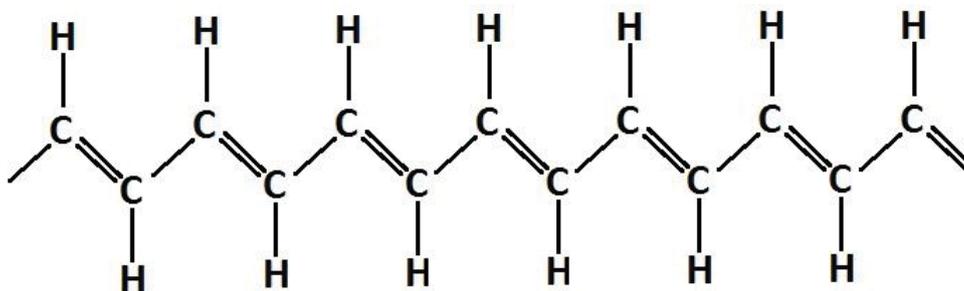


Figura 6 – Estrutura molecular do poliacetileno com alternância entre ligações simples e duplas ao longo da cadeia polimérica.

A sobreposição de vários graus de conjugação diminui o gap^3 de energia do material, sendo os elétrons das ligações π (ligações mais fracas) delocalizados, o que torna o polímero semiconductor elétrico. Já os elétrons das ligações σ são localizados [76-78].

³ Energia necessária para que um elétron efetue a transição da banda de valência para a banda de condução.

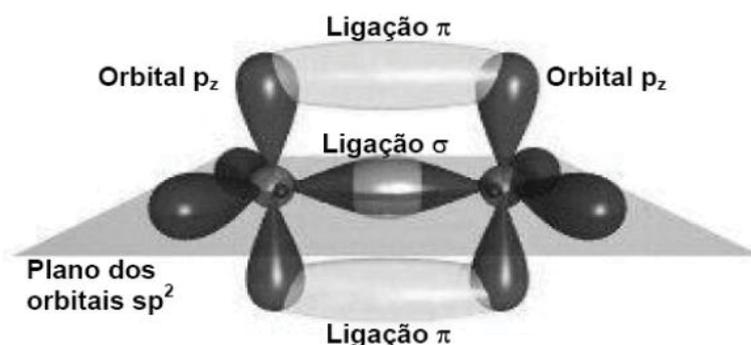


Figura 7 – Orbitais híbridos do carbono formando as ligações σ e π [78].

A condução elétrica em polímeros também pode ser conseguida por meio de um processo conhecido como *doping*, onde elétrons são removidos do material por oxidação (*p-doping*), ou inseridos no material por redução (*n-doping*) por agentes de transferência de carga, os polarons [76, 77]. Em alguns casos, como com o poliacetileno, por exemplo, os valores para condução elétrica podem atingir entre 10^5 S/cm e 10^8 S/cm [79].

2.2.1. POLIANILINA

A polianilina (PANI) é um polímero amplamente investigado pela comunidade científica por apresentar um monômero barato, alto rendimento, ter reação de polimerização constante, certa estabilidade ambiental, além de propriedades elétricas e ópticas interessantes. É considerado um dos mais importantes polímeros condutores com elevado potencial em aplicações comerciais [80]. A forma da PANI conhecida como sal esmeraldina apresenta propriedades condutoras interessantes, com ordens de condução (10^0 S/cm) maiores que de semicondutores comuns (10^{-9} S/cm), e menores que metais tradicionais (a partir de 10^4 S/cm) [22]. É geralmente sintetizada por oxidação direta da anilina ($C_6H_5NH_2$) ou por oxidação eletroquímica [81]. Após a polimerização, é geralmente encontrada sob as formas base leucoesmeraldina (totalmente reduzida, sob a cor amarela) com comportamento isolante (Figura 8(a)), base pernigranilina (totalmente oxidada, sob a cor roxa) com comportamento isolante (Figura 8(b)), e base esmeraldina (com 50% de forma reduzida e 50% de forma oxidada, estando sob a cor azul) (Figura 8(c)) [82]. A polianilina pode ser dopada ou desdopada por protonação, quando um íon H^+ de um ácido liga-se ao nitrogênio da parte oxidada da PANI base esmeraldina,

não ocorrendo alteração no número de elétrons na cadeia polimérica, formando sais. O sal esmeraldina (verde) é a forma mais condutora da polianilina (Figura 8(d)) [16].

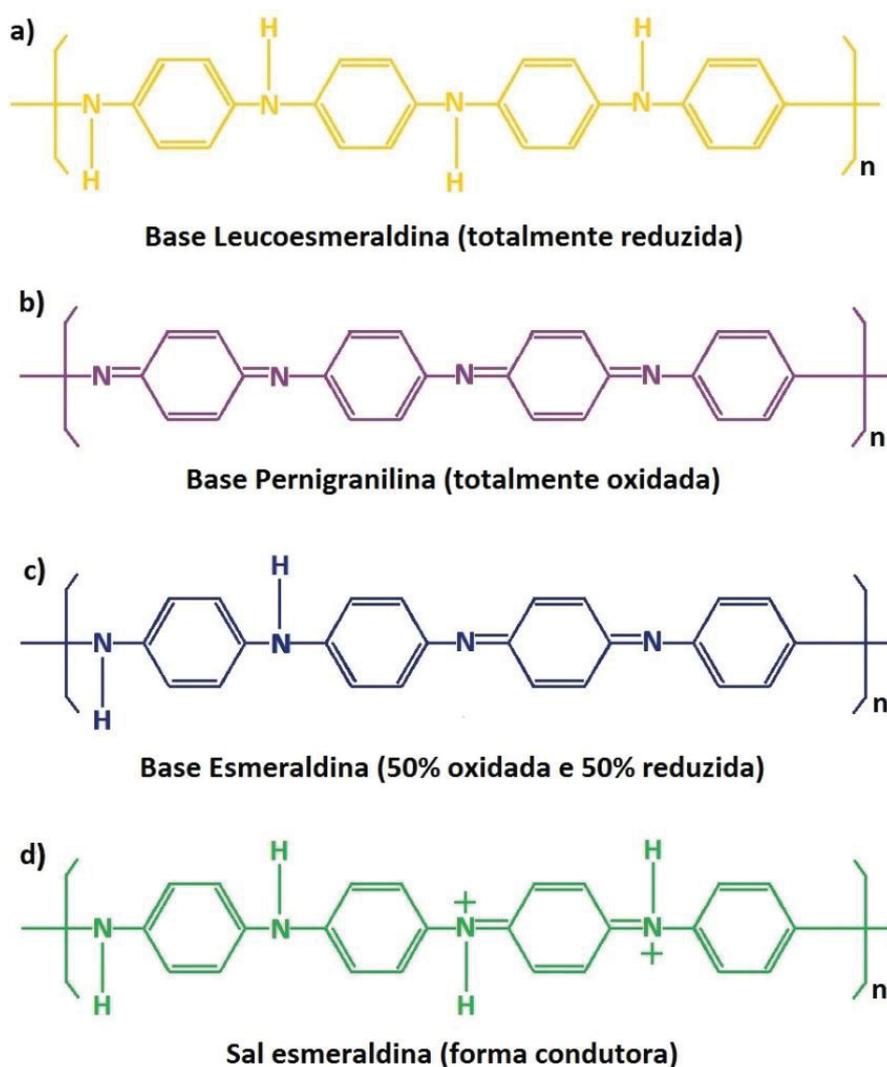


Figura 8 – a) Estrutura molecular da Polianilina Base Leucoesmeraldina; b) estrutura molecular da Polianilina Base Pernigranilina; c) estrutura molecular da Polianilina Base Esmeraldina; d) estrutura molecular da Polianilina Sal Esmeraldina.

Um dopante é um agente capaz, mesmo em pequenas quantidades, de mudar drasticamente propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e estruturais, sempre acompanhado de um grande aumento em sua condutividade [83]. A PANI pode interagir com agentes protonantes e desprotonantes que induzem mudanças em sua condutividade. Porém, filmes de polianilina apresentam vários valores de condutividade algumas horas após sua síntese. Este fenômeno está associado à desprotonação da PANI no ar e a dificuldade do transporte de carga entre as cadeias poliméricas a longas distâncias. Como

alternativa, a inclusão de NTCs formando compósitos pode diminuir essa degradação da dopagem quando usados como camada ativa em sensores de gás amônia [32, 84], tornando o material mais estável.

Como camada ativa para sensores de gases, a maioria dos dispositivos com base em polianilina monitora a mudança de sua condutividade, sob corrente contínua, quando expostos a diferentes fluxos e concentrações de gases e vapores como NO_x, H₂S, SO₂, CO, CH₄, NH₃ e H₂O [72].

2.3. NANOMATERIAIS DE CARBONO

O carbono é um elemento não metálico tetravalente que tem seis elétrons ocupando os orbitais atômicos $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. Os dois elétrons do orbital $1s^2$ são fortemente ligados ao núcleo atômico, enquanto os quatro elétrons dos orbitais $2s^2$ e $2p^2$ são fracamente ligados ao núcleo. No estado sólido, apresenta materiais com duas formas cristalinas de células unitárias nanométricas, o grafite e o diamante, e nessa fase cristalina os orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, formados pelos elétrons de valência, são responsáveis pelas ligações covalentes entre os átomos de carbono. Os quatro elétrons de valência do átomo de carbono podem apresentar três formas de hibridização diferentes, sp , sp^2 e sp^3 . A formação desses orbitais híbridos no carbono é devida à sobreposição dos orbitais s e p da camada de valência [85].

Essas hibridizações dos átomos de carbono dão origem a estruturas lineares (sp), estruturas do tipo trigonal plana (sp^2), e estruturas do tipo tetraédricas (sp^3). Estruturas nanométricas consideradas alótropos do carbono como fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno apresentam propriedades que atualmente estão na linha de frente da pesquisa em nanomateriais [85, 86]. O fulereno é uma molécula de carbono sob a forma de uma esfera, considerada de dimensão zero (0D). Nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas, de rede hexagonal, consideradas de uma dimensão (1D). O grafeno consiste em uma estrutura de duas dimensões (2D) por ser uma camada de grafite com espessura de um átomo (diâmetro do átomo de carbono), com rede hexagonal (considera-se como base da construção de nanotubos de carbono, fulerenos e grafite, que são formas de outras dimensionalidades) (Figura 9) [87].

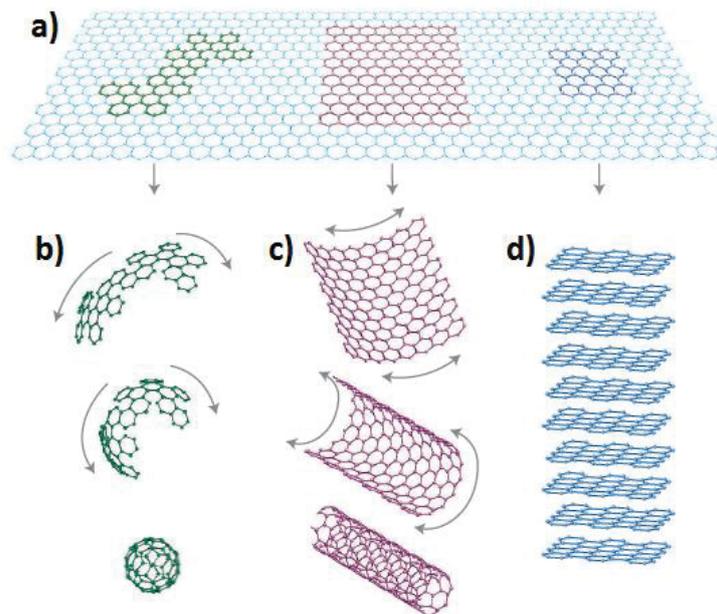


Figura 9 – Grafeno é uma estrutura 2D (a), considerado base para formas alotrópicas do carbono. Estruturas 0D são fullerenos (b), 1D são Nanotubos de Carbono (c) e 3D são grafites (d) [87].

2.3.1. GRAFENO

Grafeno é o nome dado a uma monocamada de átomos de carbono com hibridização sp^2 de geometria plana e estrutura hexagonal, considerada de dimensão 2D (Figura 9 (a)) [87]. Dentre suas principais características, destacam-se a área superficial específica em torno de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$, alta mobilidade intrínseca média de $2,0 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, módulo de Young em torno de 1 TPa, condutividade térmica de 5000 W/m.K , transmitância óptica de até 97,7% e boa condutividade elétrica, sendo aplicado, por exemplo, como eletrodos transparentes em dispositivos fotovoltaicos, dentre outras aplicações [73].

A primeira síntese de grafeno se deu efetivamente durante trabalho realizado em 2004 por Andre Geim, Kostya Novoselov e seus colaboradores, que descreveram filmes de grafite monocristalinos com poucos átomos de espessura, preparados por *peeling* de grafite pirolítico (tirar folhas do grafite com auxílio de uma fita adesiva) [88]. Atualmente, os principais métodos de síntese para o grafeno são, além do *peeling* do grafite, a deposição química a vapor (*Chemical Vapour Deposition – CVD*), que consiste na vaporização e deposição de carbono sobre superfícies metálicas (formando grafeno e outros alótropos) e a esfoliação do grafite, que ocorre oxidando folhas de grafite e às

esfoliando na sequência, obtendo o óxido de grafeno (GO) (após um processo de redução, obtém-se o óxido de grafeno reduzido (rGO)) (Figura 10) [24]. Recentemente, o Grupo de Química de Materiais (GQM-UFPR) criou uma nova rota de síntese química de grafeno, sob condições normais de temperatura e pressão, obtendo folhas de grafite da ordem de micrometros [29].

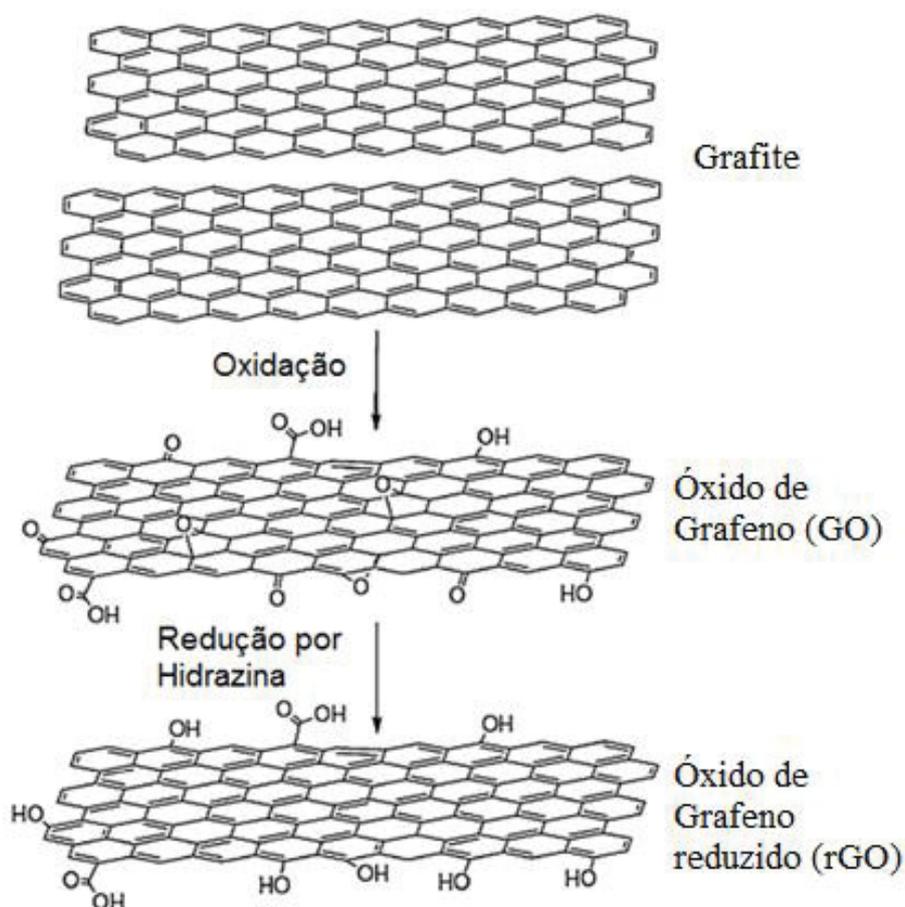


Figura 10 – Oxidação do grafite para obtenção de óxido de Grafeno (GO) e redução do GO por Hidrazina para obtenção do Óxido de Grafeno reduzido (rGO). Adaptado de [89].

O grafite, quando disperso em soluções básicas, produz folhas monomoleculares (o óxido de grafeno – GO), que apresenta alta quantidade de defeitos químicos e estruturais. O GO resultante é altamente solúvel em água devido aos grupos funcionais de oxigênio em seu plano basal e a sonicação em água pode produzir camadas únicas de GO. Porém, o GO tende a apresentar baixa condutividade, pois as ligações sp^2 de sua rede se rompem durante o processo de esfoliação. A redução de GO para rGO compreende um tratamento de “desoxigenação”, como por exemplo, redução com hidrazina, a fim de recuperar propriedades semelhantes a folhas de grafeno [89, 90].

Como base para dispositivos sensores de gases, o mecanismo de resposta do grafeno (GO ou rGO) é atribuído à adsorção e dessorção de moléculas do gás, que atuam como doadores ou aceitadores de cargas, na sua superfície. O fato de apresentar uma estrutura 2D, de camada monoatômica, expondo praticamente todos os seus átomos ao ambiente ao redor faz do grafeno um grande candidato para camada ativa de sensores de gases [91]. Outra questão, devido ao grafeno apresentar baixa resistência (tipicamente algumas centenas de ohms) e boa qualidade cristalina, dispositivos sensores baseados nele não necessitam de circuitos especiais para reduzir sinais de ruído, isso à temperatura ambiente [38]. Gases como NH₃, NO₂, CO, vapores de água e de acetona, entre outros, são exemplos de substâncias detectáveis por dispositivos baseados em grafeno [38, 91-95]. GO e rGO possuem grupos funcionais expostos que, dependendo de sua composição, podem ser reativos com diversas outras formas, tornando-o um material de interesse na pesquisa de sensores.

2.3.2. NANOTUBOS DE CARBONO

NTCs também são uma forma alotrópica do elemento carbono. São estruturas tubulares consideradas materiais de uma dimensão (1D), com razão entre comprimento e diâmetro muito grande (podem apresentar diâmetros da ordem de nanômetros e comprimentos da ordem de centímetros [96]). Desde sua descoberta, que ocorreu no ano de 1991 durante um estudo sobre fulerenos, pelo físico japonês Sumio Iijima [97], vem apresentando propriedades físicas notáveis (alto módulo de Young e estabilidades elétrica e térmica [98]) se mostrando promissores para aplicações em diversos dispositivos (transistores de efeito de campo, sistemas micro e nanomecânicos, sensores químicos, entre outros) [84, 98-101].

Nos NTCs, assim como nos fulerenos e grafenos, os átomos de carbono ligam-se de forma sp^2 (Figura 11), onde cada átomo está ligado a outros três átomos vizinhos em uma rede hexagonal planar. A existência do orbital p_z não hibridizado permite que elétrons estejam delocalizados entre os átomos de carbono, caracterizando a condutividade elétrica [102].

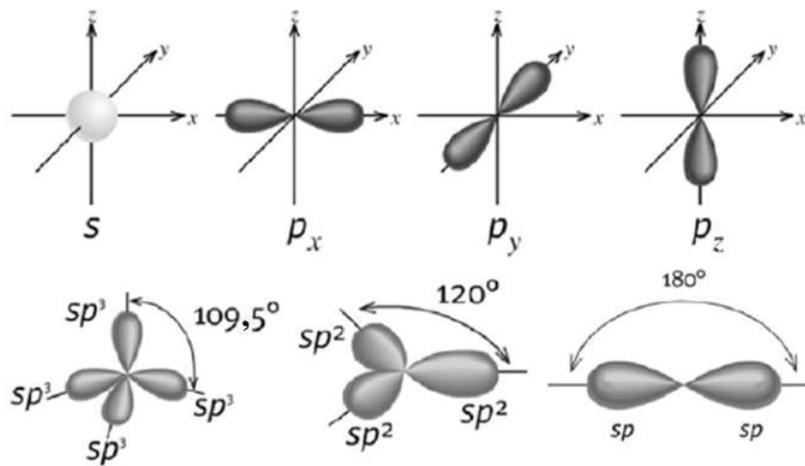


Figura 11 – Esquema de diferentes formas de hibridização para o carbono [102].

De acordo com a orientação da rede hexagonal de carbonos, o NTC pode assumir certas quiralidades, suas simetrias axiais (*Armchair* e *Zigzag*) (Figura 13), apresentando propriedades eletrônicas diferentes. O vetor *Chiral* (C_h) descreve cada uma dessas simetrias definindo a posição dos sítios da rede hexagonal, estando a rede, no caso dos nanotubos, enrolada com sítios equivalentes conectados. É definido como $C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, com n e m números inteiros e \vec{a}_1 e \vec{a}_2 sendo vetores unitários da rede hexagonal [103] (Figura 12 [104]).

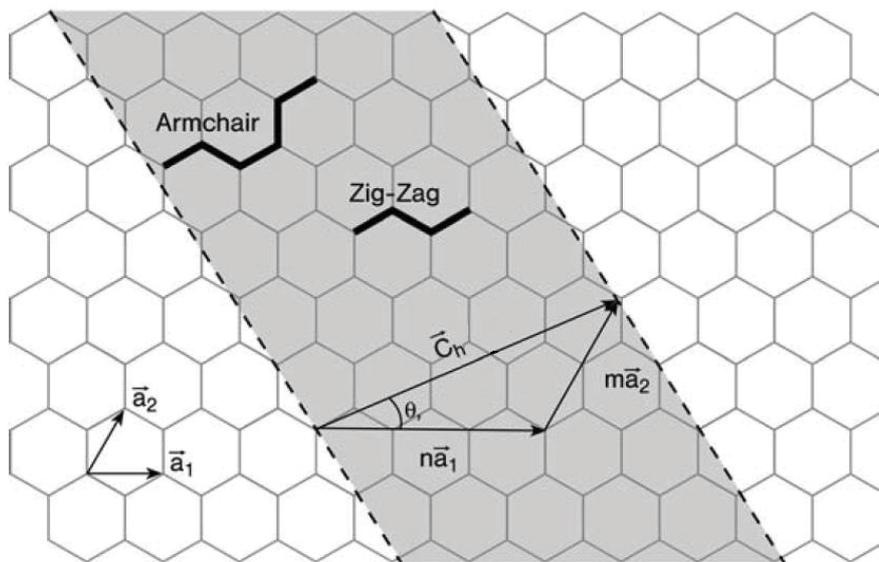


Figura 12 – Esquema indicando o vetor e o ângulo Quiral em uma rede hexagonal de carbonos. Adaptado de [104].

NTCs também são classificados em relação à quantidade de suas camadas, sendo os de camada (ou parede) única (*SWCNT – Single Wall*

Carbon Nanotubes) (Figura 13 (a), (b) e (c)) e os de camadas múltiplas (MWCNT – Multiple Wall Carbon Nanotubes) (Figura 13 (d)) [103].

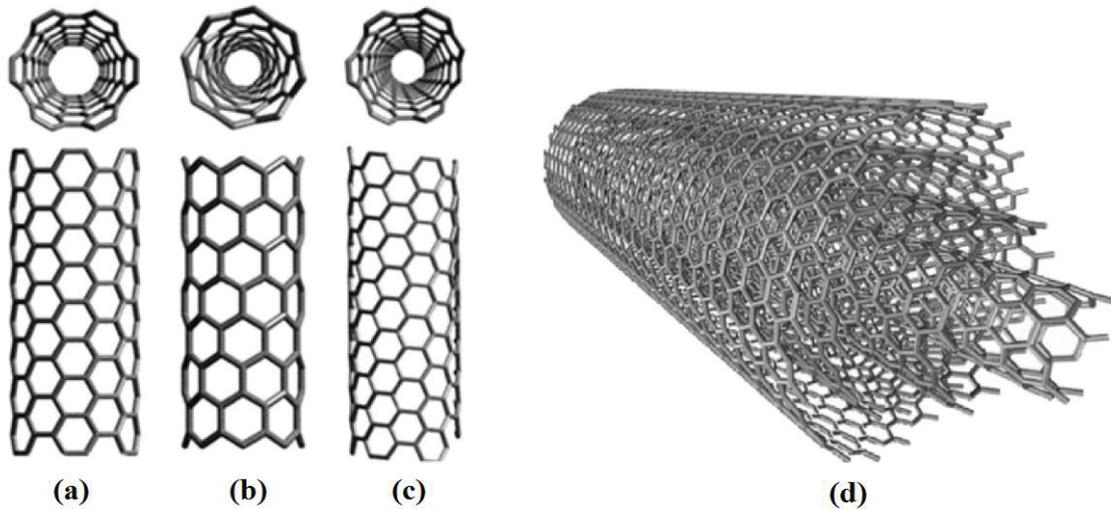


Figura 13 – (a) SWCNT Armchair. (b) SWCNT Zigzag. (c) SWCNT Chiral e (d) MWCNT.

De uma maneira geral, o comportamento eletrônico dos SWCNT (considerando comportamentos metálicos e semicondutores) é representado pelo seu vetor *Chiral*. Quando $C_h = (n,n)$, são conhecidos como *Armchair*, e apresentam comportamento metálico. Quando $C_h = (n,m)$, com $n - m = 3j$ (sendo j um inteiro e diferente de zero), os SWCNT podem apresentar um pequeno *bandgap*. Todos os outros apresentam grandes *bandgaps*. MWCNT apresentam comportamento metálico, pois contém tanto nanotubos considerados semicondutores, quanto metálicos [98].

Como descrito anteriormente, nanotubos de carbono possuem ligações sp^2 entre os átomos ao longo de seu comprimento (ao longo da parede do tubo têm-se ligações σ que formam a rede hexagonal), e um orbital p_z livre paralelo à superfície cilíndrica (Figura 14). Este orbital p_z perpendicular à superfície forma uma rede π delocalizada ao longo do nanotubo, que é responsável pelas suas propriedades eletrônicas e pela fraca interação de Van-der-Waals entre diferentes tubos, no caso de MWCNT [105].

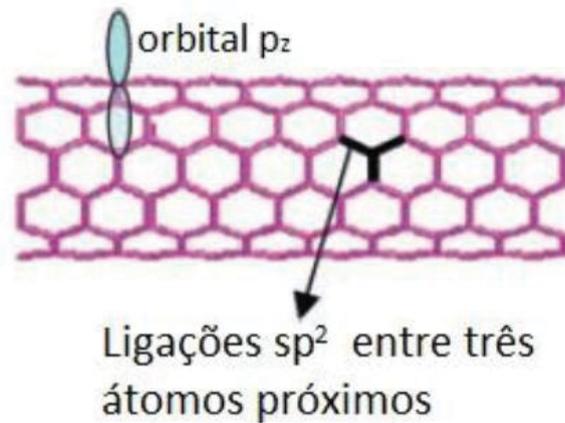


Figura 14 – Estrutura de ligação de um nanotubo. O carbono tem quatro elétrons de valência. Três desses elétrons estão ligados aos átomos de carbono vizinhos por ligações sp^2 . O quarto elétron está em um orbital p_z não hibridizado perpendicular à superfície cilíndrica.

Como base para sensores de gases, nanotubos de carbono têm atraído a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos, devido às suas interações (adsorções físicas ou reações químicas) com a atmosfera ao seu redor [18], especialmente, com os gases O_2 , NO_2 e NH_3 [18, 27, 106-110], e a promessa de dispositivos econômicos e de baixa potência [111], com diferentes métodos para a construção de sensores descritos na literatura [18, 106-110, 112].

2.4. COMPÓSITOS

2.4.1. COMPÓSITOS ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO E POLIANILINA – NTC:PANI

Pesquisas recentes indicam que propriedades distintas de nanotubos de carbono e polianilina são reforçadas quando formados compósitos entre eles. Propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, por exemplo, se tornam mais estáveis [15, 16]. Métodos de sínteses para este compósito compreendem, entre os principais, mistura direta dos materiais, polimerização *in situ* em meio contendo NTCs e polimerização eletroquímica em eletrodos contendo NTCs [26]. Alguns trabalhos sugerem modelos de interação onde NTCs interagem seletivamente com anéis quinoide da PANI (com *doping* tipo p) indicando complexos sistemas de transferência de carga elétrica entre os NTCs e a PANI [113-116].

Filmes de compósitos NTC:PANI são sensíveis à amônia pois na interação entre eles ocorre a desprotonação da PANI, de sal esmeraldina para base esmeraldina, ocasionando um aumento na resistência elétrica do filme. A reação reversível: $\text{PANI H}^+ + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{PANI} + \text{NH}_4^+$ ocorre para a direita, quando a atmosfera onde se encontra o sensor está tomada por moléculas de amônia e as ligações entre os átomos de nitrogênio e hidrogênio da PANI se quebram, ocorrendo ligação entre o átomo de nitrogênio da amônia e o orbital livre do próton dopante (H^+) (desaparecimento de portadores de carga e aumento de resistência elétrica), e para a esquerda (reversibilidade) quando o fluxo de gás onde se encontra o sensor não contém amônia (a amônia volatiliza) [70, 71, 117].

Dispositivos com camada ativa de filmes compósitos NTC:PANI, com polímero dopado com HCSA ou H_2SO_4 , sintetizados por um método automontado apresentam respostas de até $S = 760 \%$, de acordo com o ácido dopante da PANI e com a proporção entre NTCs e polímero, para ar saturado com 1000 ppm de amônia (Figura 15) [84].

Filmes automontados de PANI:NTC produzidos pelo método de polimerização interfacial apresentam vantagens quando comparados com métodos de fase única. Como descrito nos trabalhos [16, 118, 119], este método permite que os nanotubos de carbono participem da polimerização na interface líquido-líquido. Aqui, o monômero (anilina) e oxidante (persulfato de amônio) estão em fases distintas (orgânica/aquosa) e reagem quando em contato. A fina película produzida tem elasticidade suficiente que lhe permite ser transferida para qualquer substrato fazendo-o passar através da interface líquido / filme / líquido. Este método também pode produzir filmes de polianilina puros.

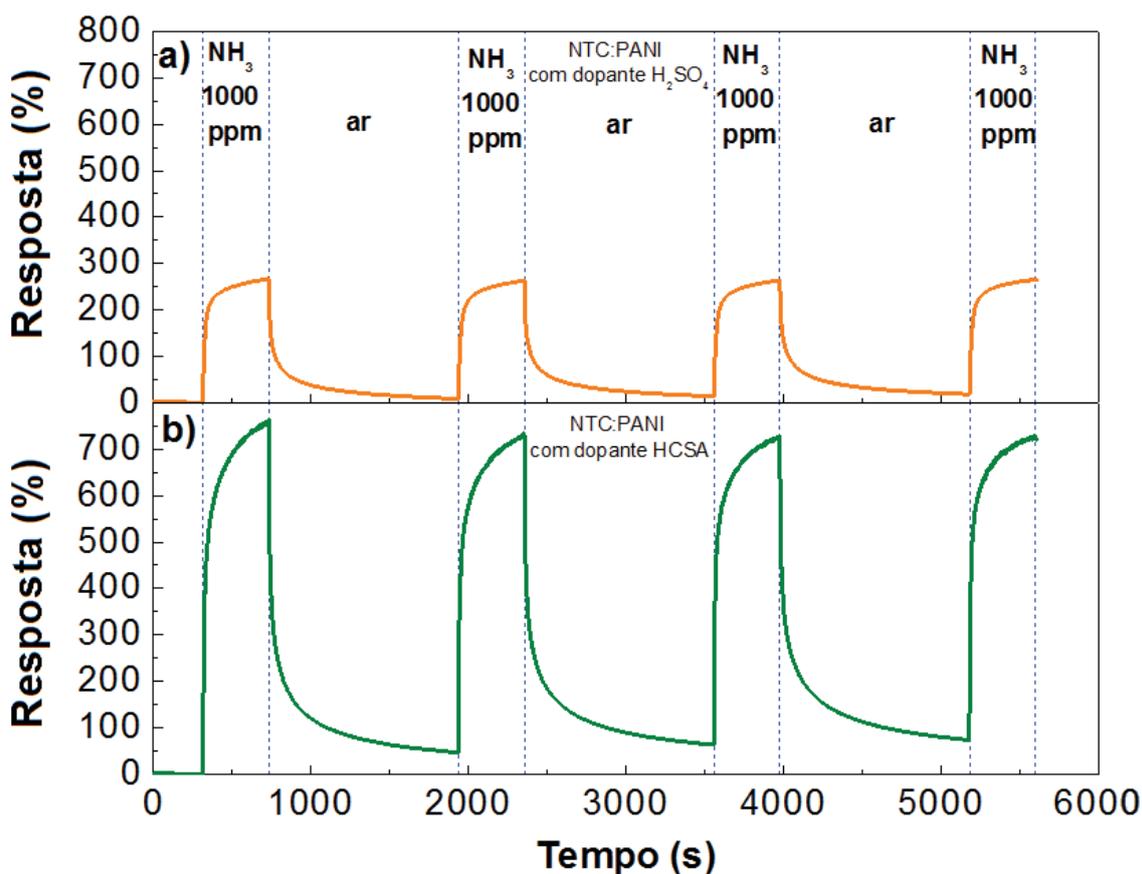


Figura 15 – Respostas de dispositivos com camada ativa de NTC:PANI. a) PANI dopada com HCSA. b) PANI dopada com H_2SO_4 [84].

2.4.2. COMPÓSITOS rGO:PANI

Assim como compósitos entre NTC e PANI são sintetizados com o objetivo de se obter novas propriedades e reforçar as de cada um dos materiais, o mesmo pode ser feito com grafeno e PANI.

Compósitos rGO:PANI podem ser obtidos pelo método de polimerização interfacial [24], resultando em filmes finos condutores e transparentes (Figura 16).



Figura 16 – Fotografia de filmes de rGO:PANI depositados sobre substratos de vidro. A quantidade de grafeno aumenta da esquerda para a direita. Adaptado de [24].

Filmes formados por rGO:PANI podem ser aplicados em supercapacitores [120, 121], biosensores [122], dispositivos para adsorção de mercúrio (Hg) em soluções aquosas [123], dispositivos sensores de gases [37], eletrodos para dispositivos fotovoltaicos [124], além de outros. Tanto a PANI como o rGO apresentam histórico de uso em dispositivos para sensoriamento de gases, e novas pesquisas utilizando compósitos entre eles se fazem necessárias para a melhoria de eficiência e diminuição de custo de produção.

2.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Fenômenos como adsorção e dessorção de moléculas sobre uma superfície podem mudar o comportamento elétrico do material, alterando, por exemplo, sua condutividade elétrica. Na adsorção, moléculas de um determinado gás assentam-se sobre a superfície de um material sólido, e podem fazer isso de duas maneiras: Adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção). Na fisissorção, a interação entre as moléculas do gás e as moléculas da superfície se dá por forças de Van der Waals, que são de longo alcance, porém fracas. Na quimissorção, as moléculas do gás se unem à superfície por ligações químicas, geralmente covalentes, e essa molécula adsorvida pode, devido às forças de valência dos átomos da superfície, ser decomposta [125].

O que caracteriza a cobertura da superfície para adsorção é a relação entre os *sítios de adsorção* disponíveis e os ocupados, dada pela equação 3:

$$\theta = \frac{\text{número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{número de sítios de adsorção disponíveis}} \quad (3)$$

O termo $\theta = V/V_{\infty}$ é o *grau de recobrimento* (ou *fração de recobrimento*) da superfície por um adsorvato, sendo V o volume do adsorvato adsorvido e V_{∞} o volume de adsorvato correspondente a uma cobertura completa da superfície por uma monocamada molecular. A taxa de adsorção, $d\theta/dt$, indica a mudança na cobertura da superfície, podendo ser determinada por observação da variação de θ com o tempo [125].

O tratamento matemático para fenômenos de adsorção é realizado a partir das chamadas isotermas, sendo duas as mais comuns: as isotermas de Freundlich e de Langmuir.

A isoterma de Freundlich é comumente utilizada para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, sugerindo que a energia de adsorção decresce com o aumento do recobrimento dessa superfície, estando sob a forma da equação (4):

$$\theta = K_f \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (4)$$

O termo K_f é o coeficiente de adsorção de Freundlich relacionado a capacidade de adsorção do material usado como camada ativa no sensor, C_{eq} é a concentração de gás interagindo com a camada ativa do sensor no equilíbrio, e n um coeficiente que indica ser favorável ou não a adsorção (valores $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável) [101, 125, 126].

A isoterma de Langmuir geralmente é usada sob a forma da equação (5):

$$\theta = \frac{K_{ads} \cdot C}{1 + K_{ads} \cdot C} \quad (5)$$

onde K_{ads} é a constante de equilíbrio (em termos de concentração de adsorvente e da quantidade de sítios disponíveis à adsorção) e C é a concentração de adsorvato, e baseia-se em três premissas: a superfície adsorvente é fortemente atraída pelo adsorvato; a superfície adsorvente tem um número finito de sítios de adsorção; a adsorção ocorre somente com uma única camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente (adsorção de monocamada). Porém, este tratamento matemático não fornece informações sobre a natureza da reação que ocorre entre adsorvato e adsorvente [125].

2.6. TRANSPORTE ELETRÔNICO EM REDE DESORDENADA E TEORIA DO MEIO EFETIVO

Após a descoberta do elétron por Joseph John Thomson no ano de 1897 [127], uma descrição clássica para a condução eletrônica em metais foi realizada em 1900 por Paul Drude [128], onde um gás de elétrons livres se movimentava pelo metal entre seus íons positivos (que formam a estrutura do

material) ocorrendo eventuais choques entre eles. Em 1928, Arnold Sommerfeld propôs o modelo em que o elétron livre em metais está sujeito a uma barreira de potencial de altura infinita formada pelas bordas do material (temperatura ambiente) e que o potencial interno é uniforme [129]. Em nanomateriais, a condução eletrônica se mostra diferente quando comparada a materiais *bulk*. Neles, os elétrons ficam confinados em uma pequena rede, orientada ou desordenada, e mostram comportamentos diferentes, apresentando limites clássicos [130], sendo que os elétrons confinados dão origem a propriedades que são governadas pela mecânica quântica.

Quando compósitos são construídos ou constituídos por nanomateriais, um grande número de nanofios espalha-se por eles formando uma rede altamente conectada, onde a carga elétrica se propaga fio por fio. Para estudos da condução eletrônica nesses nanomateriais, uma analogia com a Teoria de Redes pode ser utilizada. Uma rede é considerada como um conjunto de nós conectados uns aos outros por arestas, de forma ordenada ou aleatória [131, 132], onde algum sinal ou determinada grandeza é transportada entre os nós, e cada nó pode ser considerado como uma partícula individual ou uma interação entre corpos. Nas redes formadas por nanomateriais, carga elétrica é transportada por entre os nós, podendo se considerar a rede como um circuito misto, por exemplo, com resistências elétricas em série e em paralelo.

Devido à natureza desordenada da rede entre polianilina e nanomateriais de carbono (nesse caso nanotubos ou óxidos de grafeno), uma homogeneização é necessária para entender determinadas propriedades. Uma alternativa, a Teoria do Meio Efetivo (*EMT - Effective Medium Theory*), considera não as propriedades médias do material, mas os caminhos efetivos, ou críticos, para a condução eletrônica [130]. Com ela, a partir de um mapeamento apropriado, uma rede condutora desordenada pode ser representada por uma rede homogênea quadrada, por exemplo, podendo-se assim mapear sua resistência equivalente nessa rede efetiva (Figura 17) [133].

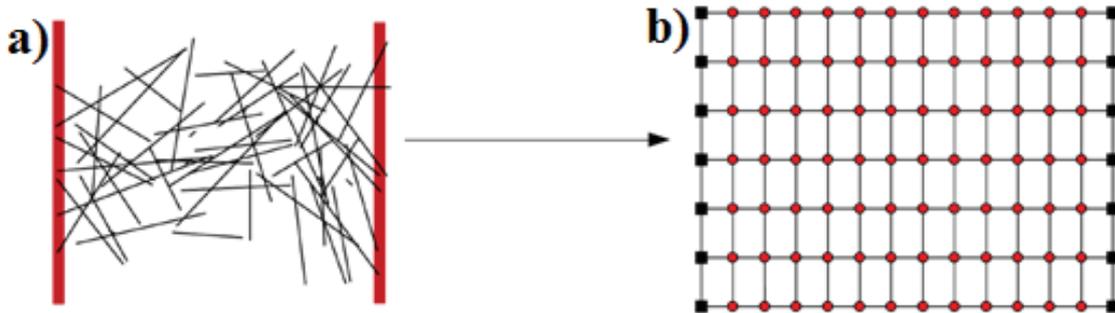


Figura 17 – (a) Imagem digitalizada de uma rede real de nanofios separadas por dois eletrodos. (b) Matriz quadrada com número finito de nós. Adaptado de [133].

Filmes finos formados por compósitos entre polianilina e alótropos do carbono, como Nanotubos de carbono e Grafeno, apresentam uma rede nanométrica considerada desordenada para condução eletrônica, podendo, a partir da *EMT*, ser considerada uma rede quadrada com finitos elementos interagindo entre si fazendo parte de um circuito elétrico misto.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho de doutorado segue os estudos iniciados na pesquisa de mestrado intitulada “Dispositivos sensores de gases baseados no compósito nanotubos de carbono/polianilina” [32]. Foi realizado no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados, no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, com subsídio da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), sob a orientação da Professora Doutora Lucimara Stolz Roman, com experiência em dispositivos eletrônicos, estando o laboratório equipado com a maioria dos aparelhos e materiais necessários para o trabalho. Também sob coorientação do Professor Doutor Carlos Eduardo Cava, líder do Grupo de Nanomateriais Aplicados, que conta com experiência em dispositivos sensores de gases, além de possuir um laboratório situado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Campus Londrina) com equipamentos disponíveis para a utilização em parte da pesquisa. Os estudos teóricos foram supervisionados pelo Professor Doutor Mauro Ferreira, da Escola de Física do Trinity College – Dublin, durante o período de doutoramento no exterior, entre agosto de 2018 e janeiro de 2019, com bolsa de estudos PDSE-CAPES (Processo 88881.189445/2018-01).

3.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS PARA CAMADA ATIVA

As sínteses dos compósitos de NTC:PANI e rGO:PANI, além de filmes de somente PANI, somente GO e somente rGO, foram realizadas em parceria com o GQM-UFPR, sob orientação e coordenação do Professor Doutor Aldo José Zarbin. Estes compósitos apresentam alta qualidade e um processo de síntese consolidado [16, 24].

A anilina ($C_6H_5NH_2$) usada na síntese da PANI é produzida pela empresa Synth[®]. Apresenta ponto de fusão em $-6,2\text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição em $184\text{ }^\circ\text{C}$, estando bidestilada. A sua polimerização é realizada através do método automontado, uma polimerização em sistema bifásico, com solução ácida (água e H_2SO_4) e tolueno. O sistema fica em agitação mecânica por 12 horas, sendo que o filme se forma na interface líquido/líquido (Figura 18).

Os filmes de Óxido de Grafeno foram obtidos pela esfoliação de óxido de grafite em água em um banho de ultrassom durante 90 minutos, mais centrifugação com 3000 RPM por outros 90 minutos, e adição de borohidreto de sódio (NaBH_4). O sobrenadante da mistura (GO) é então coletado e armazenado [24, 134]. No caso do Óxido de Grafeno reduzido (rGO), o GO é reduzido com hidrazina se tornando rGO, e é separado. Para sua deposição no substrato, é disperso em tolueno em banho de ultrassom e, na sequência, em duas fases líquidas, sendo uma tolueno, fica em agitação mecânica por 12 horas, e após isso um filme de rGO se forma na interface líquido/líquido.

Da mesma forma, pelo método automontado, são sintetizados os compósitos NTC:PANI e rGO:PANI. Na síntese, NTCs ou rGO são adicionados junto com a anilina para a polimerização no sistema bifásico, ao fim da agitação mecânica, o filme ou de NTC:PANI ou rGO:PANI se forma na interface líquido/líquido (Figura 18).

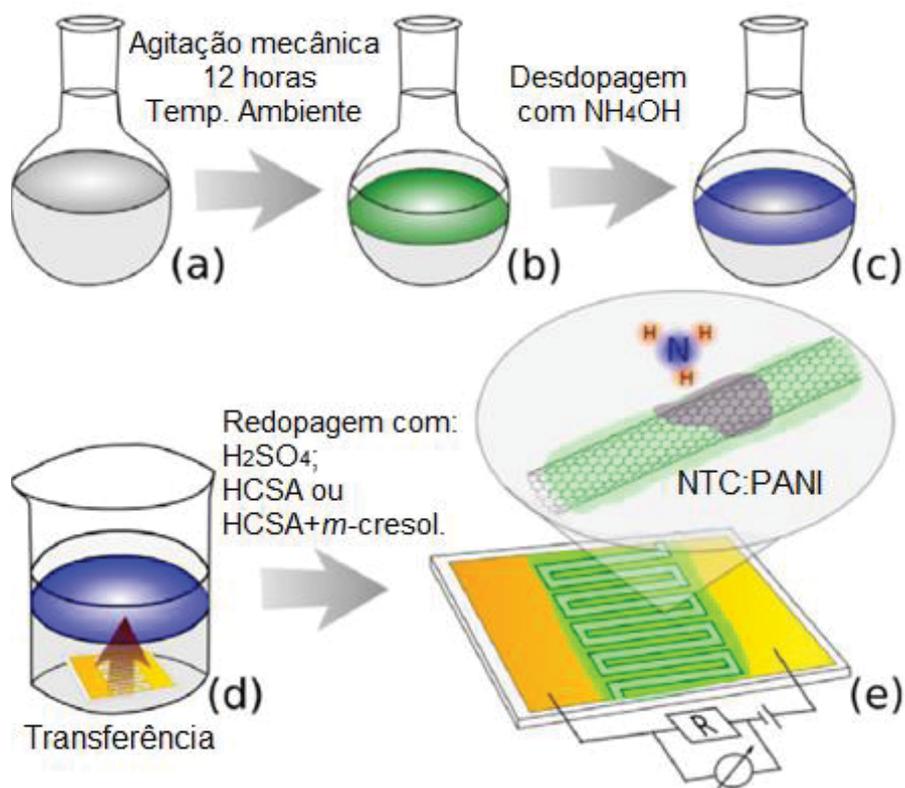


Figura 18 – Esquema das etapas de produção dos dispositivos, nesse caso, NTC:PANI. Aqui (a) representa a síntese interfacial; (b) o filme em sua forma condutora, fase sal esmeraldina; (c) o filme desprotonado na sua forma não condutora base esmeraldina; (d) o filme sendo transferido para o eletrodo interdigitado e (e) o eletrodo interdigitado com o filme em sua forma condutora. O gráfico destacado representa um NTC coberto por uma fina camada de PANI que interage com uma molécula de amônia [84].

Para a síntese de rGO:PANI foram usadas duas proporções, uma com massa de 0,63 mg de rGO mais 20 µL de anilina, e outra com 0,63 mg de rGO mais 60 µL de anilina, com PANI resultante dopada com HCl. Para os filmes de NTC, foram realizadas as sínteses com 0,35 mg de NTC mais 5 µL de anilina (denominada 1:1), 0,35 mg de NTC mais 15 µL de anilina (denominada 1:3), 0,35 mg de NTC mais 35 µL de anilina (denominada 1:7), e 0,35 mg de NTC mais 50 µL de anilina (denominada 1:10), com PANI resultante dopada com H₂SO₄ ou HCSA, ou HCSA + *m-cresol*.

Tanto para filmes de somente PANI, ou para os filmes de NTC:PANI ou rGO:PANI, os eletrodos interdigitados de Cr/Au que servem como substrato no dispositivo sensor, são emergidos através da interface líquido/líquido (Figura 18(d)), ficando com o material depositado em sua superfície (Figura 18(e)).

Os nanotubos de carbono utilizados nesse trabalho são de multicamadas (*MWCNT*), sintetizados pelo método *CVD* pela empresa CNT CO. LTD©, com diâmetro médio de 20 nm (variando entre 1 nm até 40 nm) e comprimentos de até 25 µm, pureza maior que 95% em peso e área superficial específica entre 150 m²/g e 250 m²/g.

3.2. PRODUÇÃO DOS ELETRODOS INTERDIGITADOS

Os eletrodos interdigitados foram construídos a partir da técnica de fotolitografia comum. Substratos de vidro foram limpos com uma solução de H₂SO₄:H₂O₂ (4:1) a 80 °C, e recobertos com filme de material fotorresistivo (*Negative Photoresist Kit* (referência 654892), da fabricante *Sigma-Aldrich*®) em solução 1:1 com tiner, com sistema de *spin-coating*, utilizando *Spin Coater Cee Model 200*, em 800 RPM durante 120 segundos, seguido de pré-cozimento por 20 minutos a 82 °C e exposição à luz ultravioleta (10 mW/cm²) por 10 segundos, com o filme sob uma máscara de acetato, com o padrão do eletrodo interdigitado (Figura 19). Segue-se então a limpeza com banho revelador do material fotorresistivo por 60 segundos, limpeza com álcool isopropílico e secagem com nitrogênio comprimido. Por último, um pós-cozimento do substrato de vidro com material fotorresistivo revelado em forno a 120 °C.

Segue-se a metalização com Cromo (Cr) e Ouro (Au) sobre o substrato com filme de material fotorresistivo revelado utilizando a técnica de “*sputtering*” e a remoção do material fotorresistivo não exposto à luz ultravioleta, juntamente com os metais sobrepostos nessas regiões, com banho de clorofórmio quente, mais 10% em volume de removedor, sob agitação mecânica. O eletrodo resultante fica como o mostrado na Figura 20.

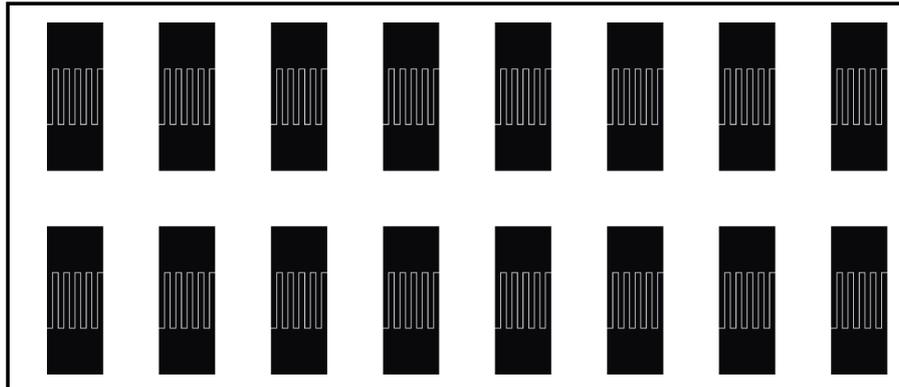


Figura 19 – Padrão da máscara de acetato para produção de eletrodos interdigitados de Cr/Au.

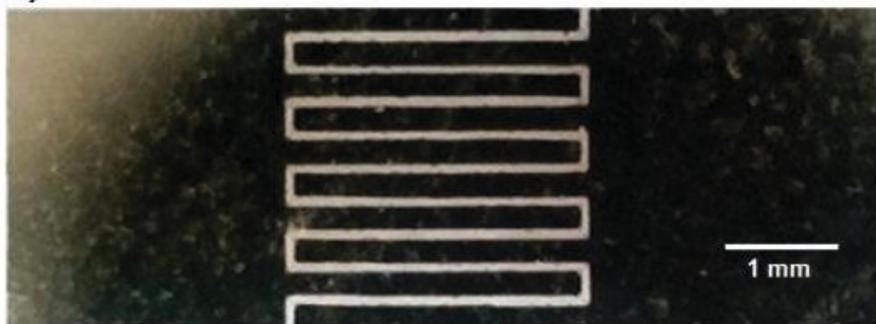


Figura 20 – Eletrodo de Cr/Au.

Após a deposição do material a ser usado como camada ativa de detecção (PANI, NTC:PANI, rGO:PANI, rGO ou GO), os contatos elétricos são colados no eletrodo com cola condutora de prata (modelo 8331S-15G da marca MG Chemicals®).

3.3. SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS SENSORES DE GASES

O sistema de caracterização de sensores de gás foi reconstruído a partir do modelo utilizado no trabalho de mestrado [32], para possibilitar variações

em tempos de medida, variações de proporções gasosas, variações de temperatura e umidade, além de facilitar a manutenção com dispositivos de fácil reposição. O atual sistema (Figura 21) conta com válvulas solenoides 2/2 (válvulas de duas portas, uma entrada e uma saída, e duas posições, fechada ou aberta, estando normalmente fechadas) (Figura 21(a) e Figura 22 (d)), rotômetros interligados por mangueiras de poliuretano (PU), uma placa Arduino®, um *display LCD*, uma câmara para acoplagem da sonda com sensor, sensor de temperatura LM35®, multímetro Agilent 34401A®, um computador com programa em Labview® (para leitura dos dados fornecidos pelo multímetro), compressor de ar com filtro coalescente, além de cilindros que fornecem a quantidade requerida de gases a serem analisados. Um diagrama esquemático é mostrado na Figura 22.

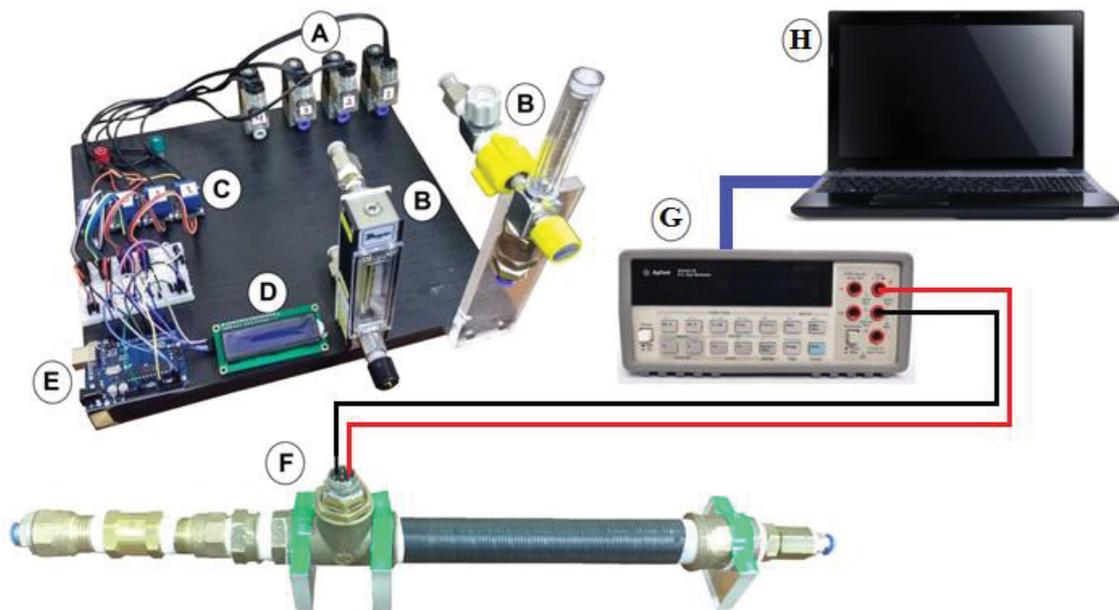


Figura 21 – Sistema de caracterização de sensores de gases com controle de válvulas solenoides. Consiste em (A) válvulas solenoides, (B) rotômetros, (C) relés, (D) display, (E) placa Arduino®, (F) câmara e sonda para o sensor, (G) multímetro, e (H) computador.

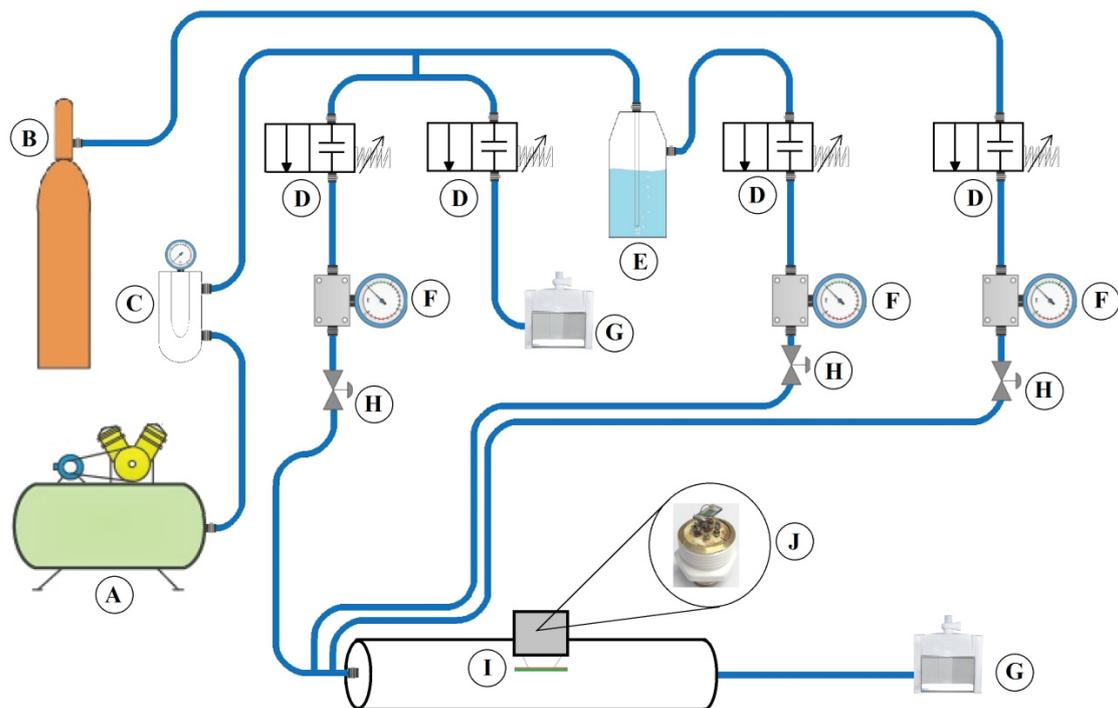


Figura 22 – Diagrama esquemático de parte do sistema de caracterização de gases. A) Compressor de ar. B) Cilindro de amônia (quantidade de NH_3 conhecida, em ppm). C) Filtro coalescente. D) Válvulas solenoides. E) Borbulhador. F) Rotômetros. G) Exaustão (capela). H) Válvulas manuais (abre/fecha). I) Câmara de gás. J) Sonda com sensor de gás.

O controle das válvulas solenoides é feito via placa Arduino® (Figura 23 (a)) (código Arduino® para rotas de medidas no anexo) com relés *on/off* (Figura 23 (b)), sendo o Arduino® também responsável pelo controle do sensor de temperatura LM35® e aquisição dos valores de temperatura. As medidas elétricas são realizadas pelo multímetro Agilent® (modelo: 34401A) utilizado na função de resistência elétrica duas pontas. Os equipamentos de controle de aquisição de dados são controlados por meio de um programa em linguagem LabView®. Medidas das respostas dos sensores com variações de temperatura e umidade foram realizadas com aquecimento por um resistor elétrico de 470 Ω e potência elétrica 5 W (temperaturas medidas com sensor de temperatura LM35®), além de um borbulhador de água (para acrescentar umidade ao ar) controlado por um rotâmetro graduado de 0 a 15 L/min. Informações sobre números de ciclos e temperatura na câmara são mostradas em tempo real em um *display* (LCD) 16x2 (Figura 23 (d)).

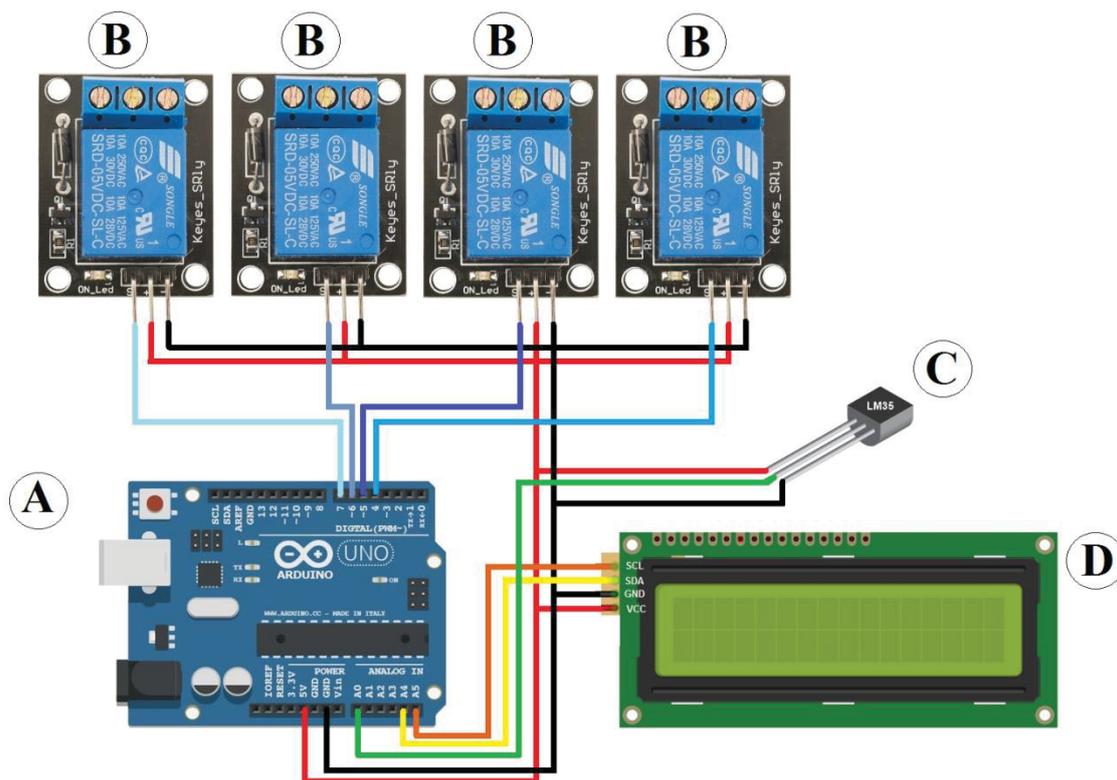


Figura 23 – Diagrama das ligações da Placa Arduino® (A) com os relés (SRD-05VDC-SL-C) (B)®, sensor de temperatura LM-35 (C)® e *display* (D).

Para as medidas de resposta, um fluxo constante de 1 L/min de ar seco, controlado por um rotâmetro, (Figura 21(b)), é mantido através da câmara onde se encontra a sonda com o dispositivo sensor (Figura 21(f) e Figura 24). Em intervalos de tempo específicos, uma quantidade conhecida de gás amônia é injetada no fluxo, não causando alteração no fluxo total que interage com o dispositivo sensor. A injeção da amônia no fluxo total é controlada pela abertura de uma válvula solenoide (controlada via placa Arduino®) conectada a um cilindro com uma quantidade conhecida de moléculas de amônia em ar. A proporção final de amônia em ar é conseguida pela relação entre o fluxo de ar seco e o fluxo de ar mais amônia que chega ao dispositivo sensor.

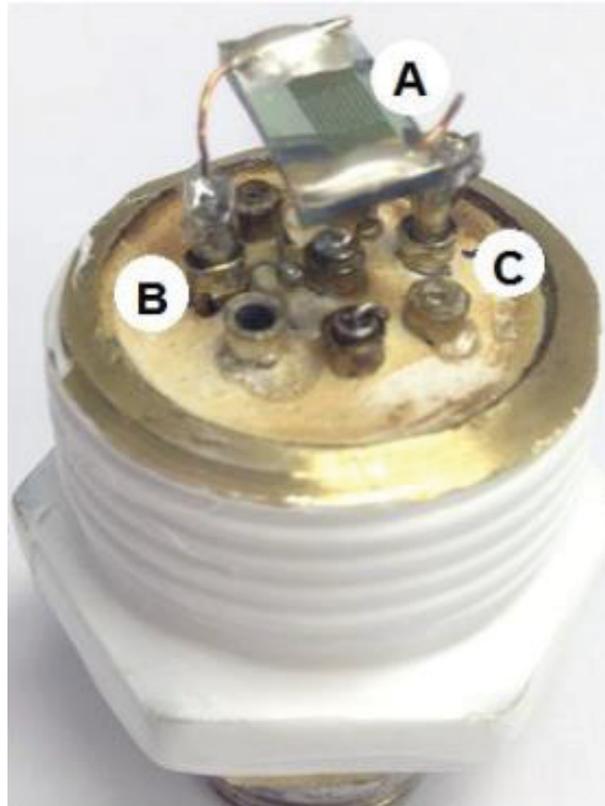


Figura 24 – Sonda com dispositivo sensor. (a) Eletrodo interdigitado com material depositado; (b) contato elétrico (c) contato elétrico.

A concentração de amônia no cilindro (Figura 25(b)) é conseguida pela injeção de uma determinada quantidade de amônia anidra, proveniente de um cilindro específico (gás comprimido liquefeito de amônia anidra com 99,5% de pureza e umidade máxima de 0,5%, da fornecedora Total Química, Figura 25(a)), sendo completo com ar seco.

As quantidades tanto de amônia anidra, quanto de ar seco, são calculadas pela equação de van der Waals (equação 6), onde a e b são constantes características de cada gás envolvido, e P , V , T , R e n são, respectivamente, pressão, volume, temperatura, constante de gás e número de mol do gás em questão.

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (6)$$

A solução para a equação de van der Waals (6) seguiu o método de Cardano descrito por Lemes N. H. T. et al [135].



Figura 25 – a) Cilindro amônia anidra e b) Cilindro secundário com concentração conhecida de amônia em ar.

3.4. MEDIDAS REALIZADAS

A fim de responder as questões propostas como objetivo deste trabalho, caracterizações elétricas dos materiais descritos anteriormente foram realizadas, a partir de detecção de determinadas proporções de amônia (NH₃) em ar.

Dispositivos com filmes de NTC:PANI (proporção de 0,35 mg de NTC mais 35 μ L de anilina na síntese) com três dopagens diferentes (H₂SO₄, HCSA ou HCSA+m-cresol) foram testados em ciclos de detecção de 1000 ppm de amônia em ar. Dispositivos com filmes de NTC:PANI (proporção de 0,35 mg de NTC mais 35 μ L de anilina na síntese e dopada com HCSA) foram testados em ciclos de detecção com 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm e 60 ppm de amônia em ar seco. Também foram testados com detecção de 1000 ppm de amônia em ar seco, em medidas de longa duração. Testados também para detecção de 1000 ppm de amônia em ar seco, porém com ciclos sob diferentes temperaturas,

sendo 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C, e testes com variação da umidade relativa do ar (UR) durante a detecção de também 1000 ppm de amônia, sendo 0%, 20%, 40%, 60%, 80% e 100% de UR.

Tanto os filmes de NTC:PANI (proporções de 0,35 mg de NTC mais 5 µL de anilina, 0,35 mg de NTC mais 15 µL de anilina e 0,35 mg de NTC mais 35 µL de anilina, com dopagem de H₂SO₄) quanto filmes de PANI, rGO:PANI, rGO e GO, em dispositivos sensores, foram testados para detecção de 100 ppm de amônia em ar seco, à temperatura de 25 °C.

3.5. CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS

Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas com equipamento Mira FEG-SEM (TESCAN) a partir de filmes de Nanotubos de Carbono com Polianilina (NTC:PANI), filmes de Óxido de Grafeno (GO), Óxido de Grafeno reduzido (rGO) e Óxido de Grafeno reduzido e Polianilina (rGO:PANI), sobre substrato de silício.

Espectros obtidos por Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram coletados em um equipamento Shimadzu UV-2450, na faixa espectral de 200 a 1100 nm, a partir de filmes de Nanotubos de Carbono e Polianilina (NTC:PANI) sob a forma Base Esmeraldina e sob a forma Sal Esmeraldina, e filmes de Óxido de Grafeno reduzido e Polianilina (rGO:PANI) sob a forma Sal Esmeraldina, sobre substrato de quartzo à temperatura ambiente.

4. ANÁLISE DE RESULTADOS

4.1. CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS COM CAMADAS ATIVAS NTC:PANI

Os resultados a seguir apresentam respostas à questão sobre dispositivos com diferentes dopantes para PANI apresentarem diferentes respostas às mesmas proporções de amônia em ar, à questão sobre degradação por umidade, temperatura e tempo de utilização dos dispositivos, e à questão sobre diferentes razões NTC:PANI apresentarem um máximo de resposta.

4.1.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL PARA DISPOSITIVOS NTC:PANI

Para responder às questões sobre as diferentes dopagens para a PANI (H_2SO_4 , HCSA e HCSA mais *m*-cresol) em dispositivos baseados em NTC:PANI, indicarem diferentes valores para resposta, estudos de absorção nos comprimentos de onda ultravioleta e visível foram realizados. O espectro de absorção dos filmes de NTC:PANI sob as formas base e sal esmeraldina (Figura 26) mostra a banda em 270 nm (Figura 26(d)), que indica a presença dos NTC no compósito, sofrendo uma grande atenuação com a presença da PANI (Figura 26(a, b c)). Também é possível identificar as bandas relacionadas às formas base e sal esmeraldina da PANI, e a transição entre cada forma após a dopagem. O espectro para a forma base esmeraldina inclui bandas características em aproximadamente 330 nm (3,76 eV, transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$, orbital π ligante para orbital π^* antiligante), e em 610 nm (2,00 eV), atribuído a um estado excitado de transição $\pi_B \rightarrow \pi_Q$, onde π_B se refere a um orbital π de um anel benzenoide e π_Q se refere a um orbital π de um anel quinoide. De acordo com o espectro para a forma sal esmeraldina, a banda em 610 nm (2,03 eV) desaparece devido aos anéis quinoídes se tornarem estruturas semiquinóides (devido ao processo de dopagem), aparecendo uma banda em 780 nm (1,57 eV) referente a transição $\pi_B \rightarrow \pi_R$, em que π_R é relativo a banda polarônica criada no processo de dopagem. Também de acordo com a transição $\pi_B \rightarrow \pi_R$, identifica-se bandas em 440 nm (2,82 eV) e

em 355 nm (3,49 eV). Esta última, a única banda que se mantém quando a forma base esmeraldina é convertida em sal esmeraldina, correspondente à transição de *bandgap* [136-139]. A dopagem secundária com HCSA+m-cresol criou portadores de carga delocalizados, aumentando a condutividade do filme e fazendo com que a banda, inicialmente em 780 nm, se desloque para o infravermelho (Figura 26(d)).

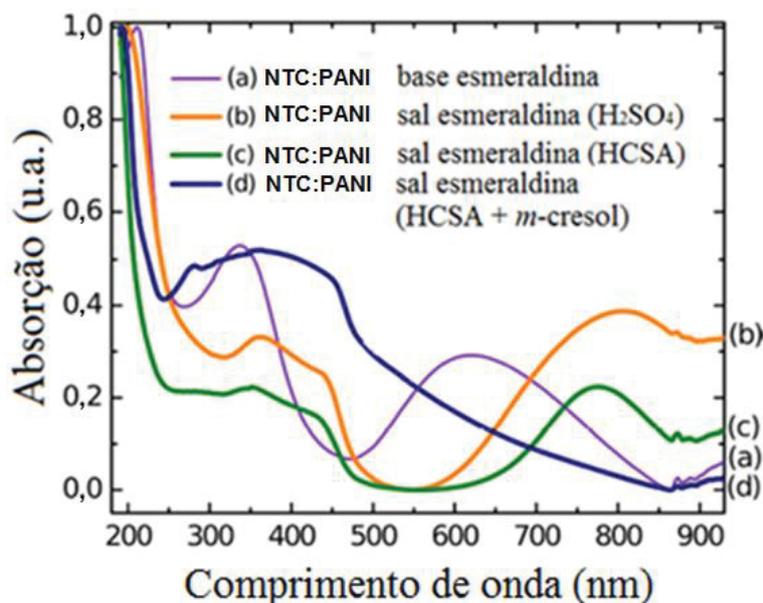


Figura 26 – Espectro de absorção para filmes compósitos NTC:PANI sob as formas (a) base esmeraldina; (b) sal esmeraldina dopado com H₂SO₄; (c) sal esmeraldina dopado com HCSA; (d) sal esmeraldina dopado com HCSA+m-cresol.

Ainda de acordo com as medidas realizadas com a técnica UV-Vis, como discutido por Xia et al. [140], a banda de absorção em torno de 780 nm indica a presença de cargas localizadas positivas, os polarons. Esta banda está presente tanto no espectro dos filmes dopados com H₂SO₄ (Figura 26(b)) quanto nos filmes dopados com HCSA (Figura 26(c)) e estes polarons criados durante a dopagem do polímero atuam como sítios de adsorção para espécies como a amônia, que perde elétrons para a PANI (sal esmeraldina) nessa interação [141]. Assim, um aumento no número de polarons afeta diretamente a resposta à amônia [142]. Nota-se que a banda em 780 nm é mais extensa no espectro dos filmes dopados com H₂SO₄ quando comparado à banda nos filmes dopados com HCSA, indicando menores quantidades de polarons localizados nos filmes dopados com H₂SO₄. Isso explicaria a maior resposta à amônia nos filmes dopados com HCSA.

4.1.2. ESTUDO DO EFEITO DA UMIDADE EM DISPOSITIVOS NTC:PANI

Medidas para respostas intercalando ar úmido e ar seco foram realizadas a fim de testar o efeito da umidade sobre os dispositivos. A Figura 27 mostra os resultados que indicam a diminuição da resistência elétrica do filme compósito NTC:PANI na presença de ar úmido. De acordo com Zeng, F.W. et al. [143]; e Yang, Z. et al. [144], esta diminuição na resistência elétrica está associada à dissociação da molécula de água em íons H^+ e OH^- , resultando no efeito de dopagem da PANI por protonação. Em níveis elevados de umidade, observa-se um aumento da resistência elétrica do filme compósito, isto devido à cobertura de água sobre a camada ativa. Porém, quando na detecção de amônia (acima de 100 ppm), a presença de umidade é considerada insignificante no processo [71]. A curva de resposta indicada na Figura 27 foi realizada com dispositivo de camada ativa NTC:PANI (proporção de 0,35 mg de NTC mais 35 μ L de anilina na síntese e com dopagem de HCSA) exposto a um fluxo de 1 L/min intercalando ar seco durante (10 minutos) e ar úmido (5 minutos e umidade relativa de 10%). Os valores relativos à resposta ao ar úmido variaram entre $S = 0,3\%$ e $S = 0,4\%$.

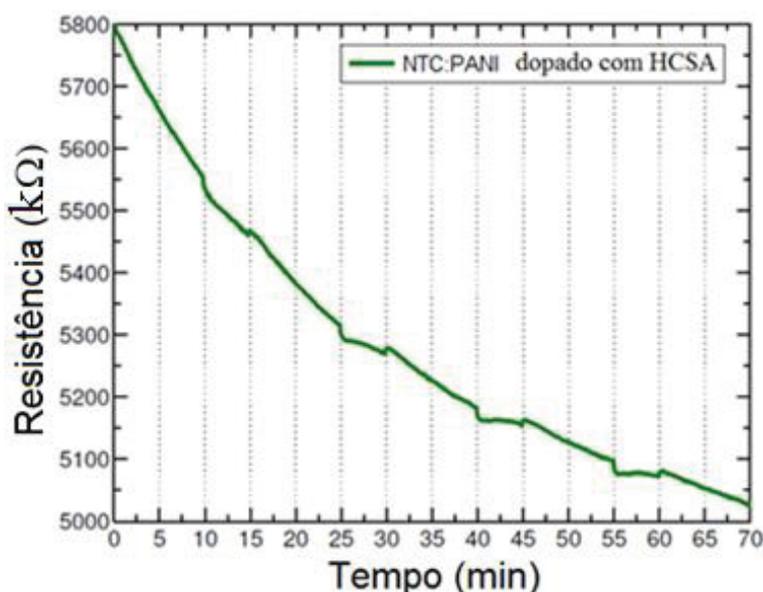


Figura 27 – Variação da resistência elétrica de dispositivos com compósito NTC:PANI dopados com HCSA submetidos a um fluxo de 1 L/min intercalando ar seco (10 minutos) e ar úmido (5 minutos e umidade relativa de 10%).

Foram realizadas medidas mantendo a mesma proporção de amônia em ar (1000 ppm), mas variando a umidade relativa (UR) de 0% até 100% (0%,

20%, 40%, 60%, 80% e 100% de UR – Figura 28). Novamente de acordo com Zeng, F.W. et al. [143] e Yang, Z. et al. [144], a dissociação da molécula de água em íons H^+ e OH^- melhora a resposta do sensor à presença da amônia. Porém, em altos níveis de umidade (nesse caso acima de 60% UR – Figura 28), é possível observar uma diminuição na resposta à amônia devido à cobertura da água na camada ativa competir com a adsorção de NH_3 . A cobertura de água reduz o número de sítios de adsorção e reduz a resposta do sensor (Figura 28).

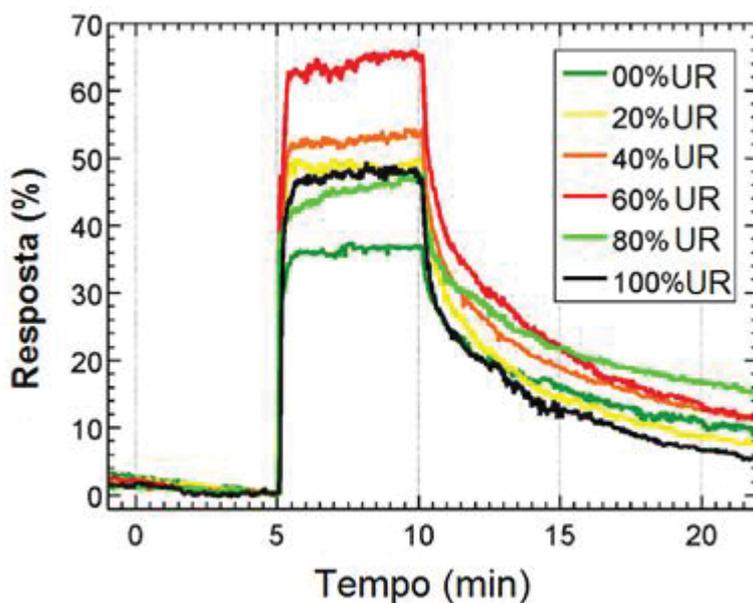


Figura 28 – Resposta do dispositivo sensor à amônia versus tempo com aumento gradual da umidade relativa do ar durante a detecção.

4.1.3. ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA DISPOSITIVOS NTC:PANI

O dispositivo NTC:PANI (proporção de 0,35 mg de NTC mais 35 μ L de anilina na síntese e com dopagem de HCSA) foi testado em baixas concentrações de amônia para identificar seu limite de detecção. Foram realizadas medidas com diferentes proporções de amônia em ar seco, ciclo após ciclo, com proporções de 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm e 60 ppm. As respostas encontradas foram, respectivamente, de 37%, 43%, 46% e 52%, mostradas na Figura 29.

A isoterma de Freundlich é comumente utilizada para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, como a de filmes compósitos MWCNT:PANI. Essa descrição sugere que a energia de adsorção decresce

com o aumento do recobrimento da superfície, estando a isoterma sob a forma da equação 4.

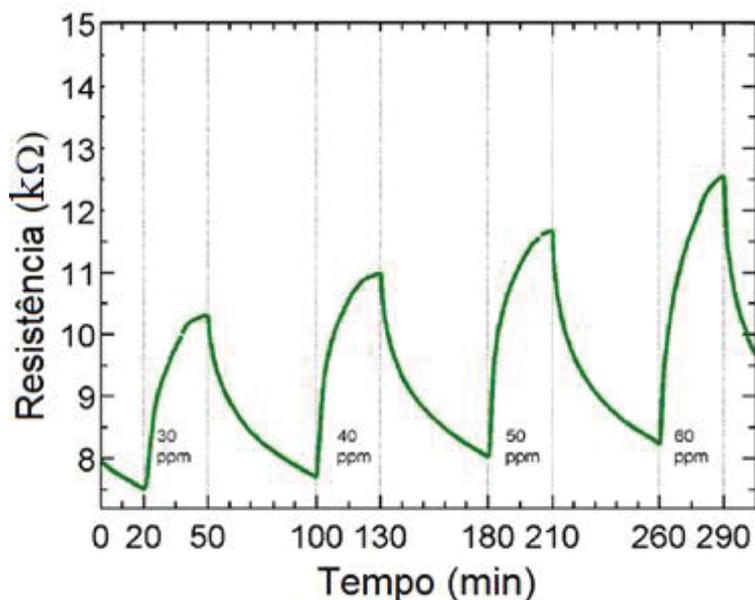


Figura 29 – Resistência elétrica versus tempo para dispositivos com camada ativa de NTC:PANI com dopagem de HCSA para ciclos de detecção seguidos com proporções de amônia em ar seco de 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm e 60 ppm.

Considerando a variação da resistência elétrica do filme como sendo a resposta ao recobrimento do mesmo pelas moléculas de amônia, a razão R/R_0 pode representar Θ . Pode-se escrever a expressão da isoterma (equação 4) em uma forma linearizada. Com um tratamento matemático adequado, a equação fica sobre a forma:

$$\text{Log } (R/R_0) = \text{Log } K_f + (1/n)\text{Log } C_{eq} \quad (7)$$

Assim, plota-se um gráfico $\text{Log } (R/R_0) \times \text{Log } C_{eq}$ e, encontrando seus coeficientes, calculam-se K_f e n (equação 7) (Figura 30):

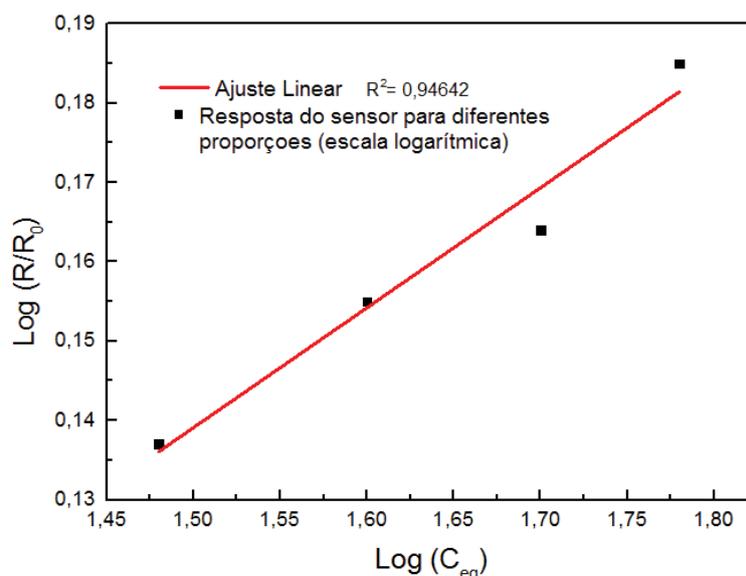


Figura 30 – Ajuste linear para curva de Log (R/R₀) (logaritmo da resposta do sensor à presença de amônia) em função de Log (C_{eq}) (logaritmo da concentração de amônia em ar seco).

Obtém-se $K_f = 0,818$ e $n = 6,62$; com razão de correlação $R^2 = 0,95$. Pela equação 4, e considerando que a resposta nula do dispositivo seria $(R/R_0) = 1$, calcula-se o limite de detecção, em torno de 4 ppm ($C_{eq} \sim 3,78$ ppm). Esses valores para K_f e n ($n > 1$), representam uma situação favorável à adsorção de moléculas de amônia na superfície do composto NTC:PANI.

4.1.4. ESTUDO DO EFEITO DE DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE DETECÇÃO DE AMÔNIA PARA DISPOSITIVOS NTC:PANI

A resposta do dispositivo sensor (proporção de 0,35 mg de NTC mais 35 μ L de anilina na síntese e com dopagem de HCSA) para a concentração de 1000 ppm de amônia em ar seco com temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C é mostrada na Figura 31. O aumento da temperatura (numa faixa de baixas temperaturas) induz uma diminuição na resistência elétrica do filme. Como esperado, o equilíbrio entre adsorção e dessorção é afetado e a resposta e o tempo de recuperação tornam-se mais rápidos quando comparados com resultados à temperatura ambiente. Isso ocorre devido às modificações na constante de equilíbrio motivadas pela variação da temperatura. A curva relativa à medida em 45 °C apresenta melhores tempos de resposta e recuperação, indicando um valor ótimo para uso durante a detecção.

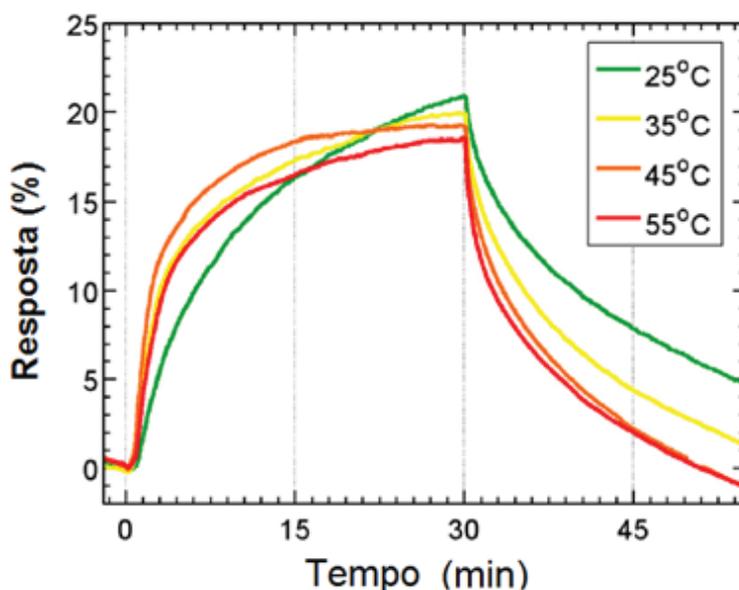


Figura 31 – Resposta do sensor (NTC:PANI) à amônia sob as temperaturas de 25 °C (linha verde), 35 °C (linha amarela), 45 °C (linha laranja) e 55 °C (linha vermelha).

4.1.5. DEGRADAÇÃO DE DISPOSITIVOS NTC:PANI

A resposta à concentração de 1000 ppm de amônia, para dispositivos baseados em filmes de polianilina sintetizados pelo método de polimerização interfacial, mas sem NTC, é apresentada na Figura 32, com uma comparação com a resposta, também a 1000 ppm, de dispositivos com camada ativa de NTC:PANI. Este resultado indica uma diminuição da resposta de 79% após 90 min, o mesmo comportamento não ocorre em filmes de NTC:PANI produzidos com os mesmos parâmetros. Resultados como este, e vários outros [119, 145], indicam que NTCs promovem uma melhor configuração para dispositivos sensores. A razão para atingir melhores resultados com os nanotubos de carbono pode estar relacionada com a melhoria na transferência de carga entre o polímero, o NTC e os eletrodos, onde o NTC promove uma melhor interligação entre os agrupamentos de polianilina, melhorando a transferência de carga em todo o filme [146, 147]. Assim, leva a um processo mais estável de transporte na interação entre o gás e o polímero podendo evitar a diminuição da resposta.

A degradação da condutividade elétrica de filmes de somente PANI (sal esmeraldina) está relacionada a fatores como mudanças estruturais, desprotonação, perda de conjugação, *crosslink*, processos oxidativos,

causados pela interação com a atmosfera ao seu redor e pela ação da temperatura. O principal efeito que causa sua degradação elétrica por envelhecimento é o *crosslink*, onde ocorrem formações de ligações intercadeias no polímero. As iminas formam aminas após a quebra das ligações duplas dos nitrogênios (anéis quinoides se transformam em anéis benzenoides e o agente ácido é liberado) [148, 149].

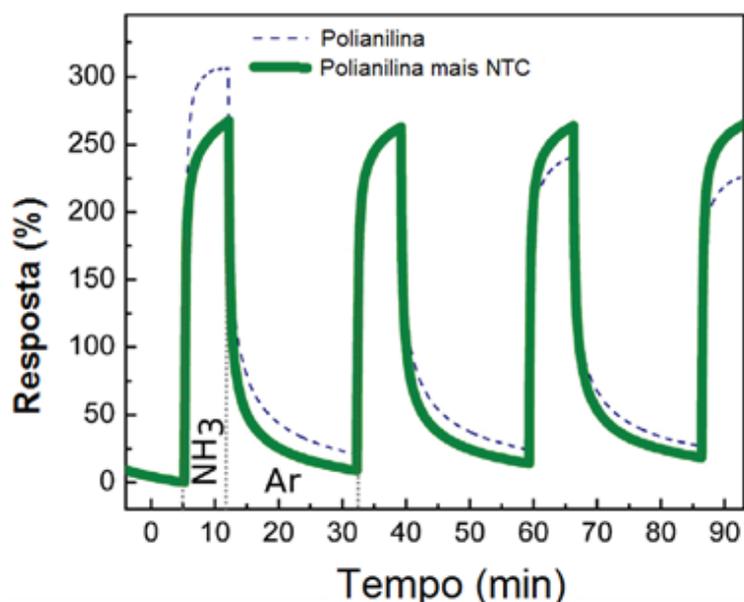


Figura 32 – Comparação entre as respostas de dispositivos com camada ativa de NTC:PANI (curva sólida) e dispositivos com camada ativa de PANI (curva tracejada), para 1000 ppm de amônia em ar seco.

Para estudar a degradação da camada ativa formada por NTC:PANI por detecção contínua de amônia, medidas de longa duração foram realizadas com sistema configurado para 13 ciclos seguidos de concentração de 1000 ppm de amônia em ar seco, e foram repetidas por cinco dias consecutivos (Figura 33). O dispositivo utilizado para as medidas foi um baseado em NTC:PANI (proporção de 0,35 mg de NTC mais 35 μ L de anilina na síntese e com dopagem de HCSA) com 14 meses de uso, e sem qualquer modificação ou tratamento. Durante os ciclos, a resposta do sensor foi reduzida em 5% até o fim de cada medida. No entanto, no início de uma nova medida, a resposta retornou aos valores iniciais. Este fato indica de que nem todas as moléculas de NH_3 são desorvidas durante o processo de recuperação do dispositivo, à temperatura ambiente. Após aproximadamente 12 h, as moléculas de NH_3 que

eventualmente ficavam na camada ativa do dispositivo são desorvidas, permitindo que o dispositivo retorne aos valores de resposta iniciais.

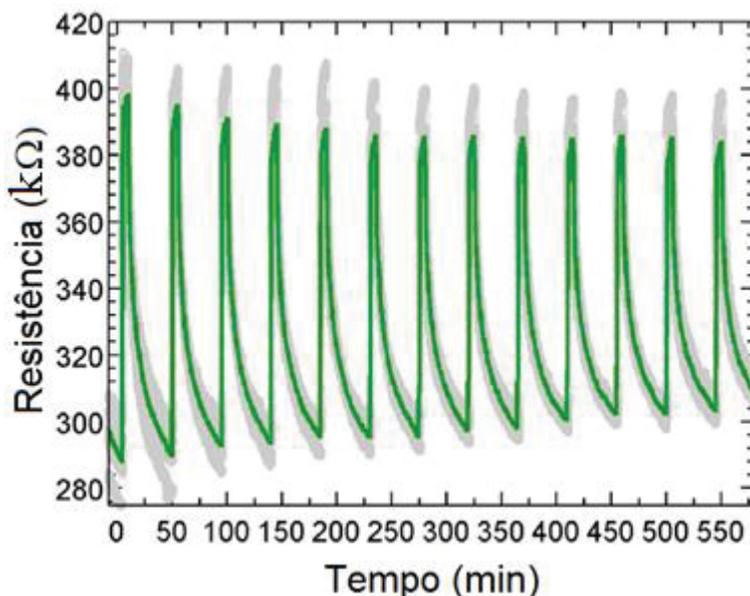


Figura 33 – Resistência elétrica versus tempo para dispositivos sensores com camada ativa de NTC:PANI dopada com HSCA, para ciclos de detecção de 1000 ppm de amônia em ar seco. A curva verde corresponde aos valores médios de 5 medidas realizadas em dias consecutivos, representadas pelas curvas em cinza.

A fim de corroborar os resultados indicados na Figura 32, onde os dispositivos com camada ativa de NTC:PANI apresentavam degradação menor durante os repetidos ciclos de detecção de 1000 ppm de amônia em ar seco, quando comparados com dispositivos com camada ativa de somente PANI, medidas com dispositivos com camada ativa tanto de PANI (35 μ L de anilina na síntese) quanto de NTC:PANI (proporção de 0,35 mg de NTC mais 35 μ L de anilina na síntese) foram realizadas a proporções de 100 ppm de amônia em ar seco (5 minutos), intercalando com somente ar seco (20 minutos), sendo o fluxo de 1 L/min. Também se observou a degradação da resposta ciclo após ciclo (Figura 34).

Uma comparação entre os resultados obtidos nesse trabalho para dispositivos NTC:PANI (com dopagem de HSCA) com outros estudos é mostrada na Tabela 2.

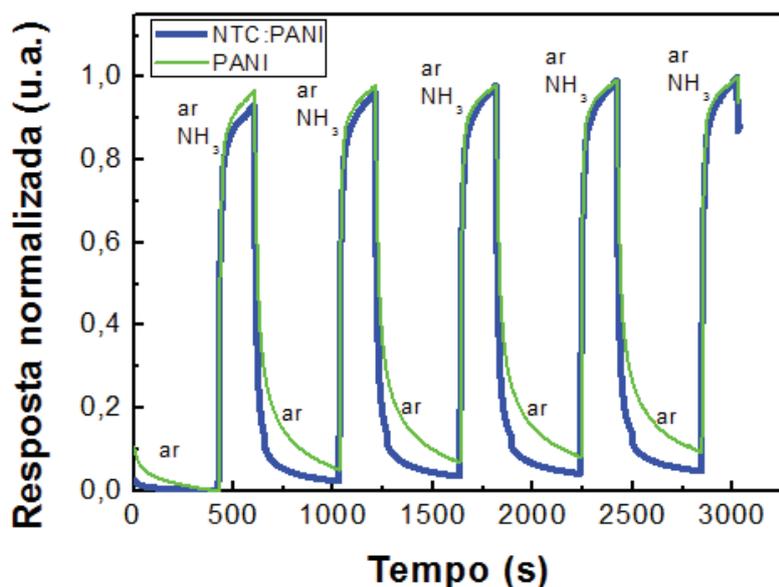


Figura 34 – Resposta (normalizada) a 100 ppm de amônia em ar seco para dispositivos com camada ativa de PANI (linha verde) e dispositivos com camada ativa de NTC:PANI (linha azul).

Tabela 2 – Comparação entre resultados deste trabalho e outros estudos.

Dispositivo	Ácido	Resposta (%)	Tempo resposta (s)	Tempo Recuperação (s)	Referência
NTC:PANI	HCSA	40 (30 ppm)	18	46	Este trabalho
NTC:PANI	HCl	15 (2 ppm)	6	35	Abdulla et al. [59]
Grafeno:PANI	HCl	3,6 (20 ppm)	50	23	Wu et al. [39]
PANI	AA	71 (1 ppm)	150	270	Chabukswar et al. [150]
PANI	HCSA	85 (100 ppm)	20	80	Bhadra et al. [151]
PANI	PSSM	35 (5 ppm)	804	1010	Prasad et al. [152]

4.1.5.1. EFEITOS DA TEMPERATURA NA DEGRADAÇÃO

Relativo à degradação por efeitos térmicos, durante a passagem da corrente elétrica pelo dispositivo ocorre um aumento localizado de temperatura, comprometendo a performance do dispositivo durante a detecção. Medidas de resistência elétrica versus temperatura foram realizadas em dispositivos com camadas ativas de PANI pura (H_2SO_4 como dopante e 35 μL de anilina na síntese) e compósitos NTC:PANI (proporção 1:7 e H_2SO_4 como dopante). Os dispositivos com somente PANI apresentaram um comportamento onde, no início do aquecimento a partir de 30 °C, sua resistência elétrica diminui, e partir de aproximadamente 40 °C sua resistência começa a aumentar. Quando a temperatura começa a baixar, em 57 °C, a resistência elétrica retorna linearmente a valores próximos do inicial (Figura 35). Diferentemente para os dispositivos com compósito NTC:PANI, com o início do aquecimento, em 30 °C, a resistência elétrica continua diminuindo com o aumento da temperatura. Durante o resfriamento, a partir de 63 °C, os valores da resistência em função da temperatura correspondem a valores parecidos aos do aquecimento, retornando a valores próximos ao valor inicial (Figura 36).

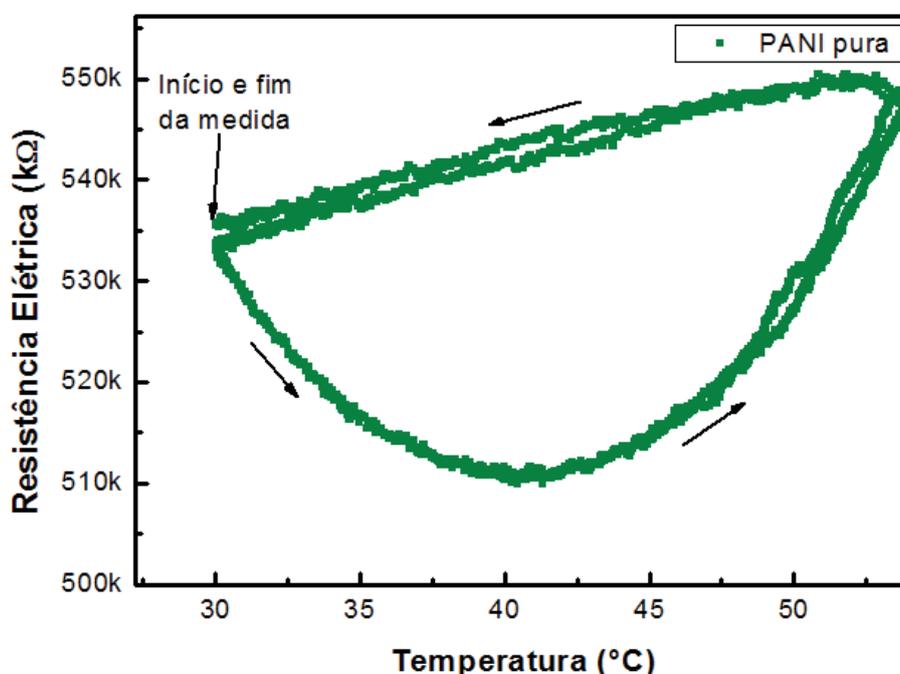


Figura 35 - Resposta da Resistência em função da Temperatura para dispositivos baseados na camada ativa de PANI (Sal Esmeraldina) pura, com dopagem de H_2SO_4 .

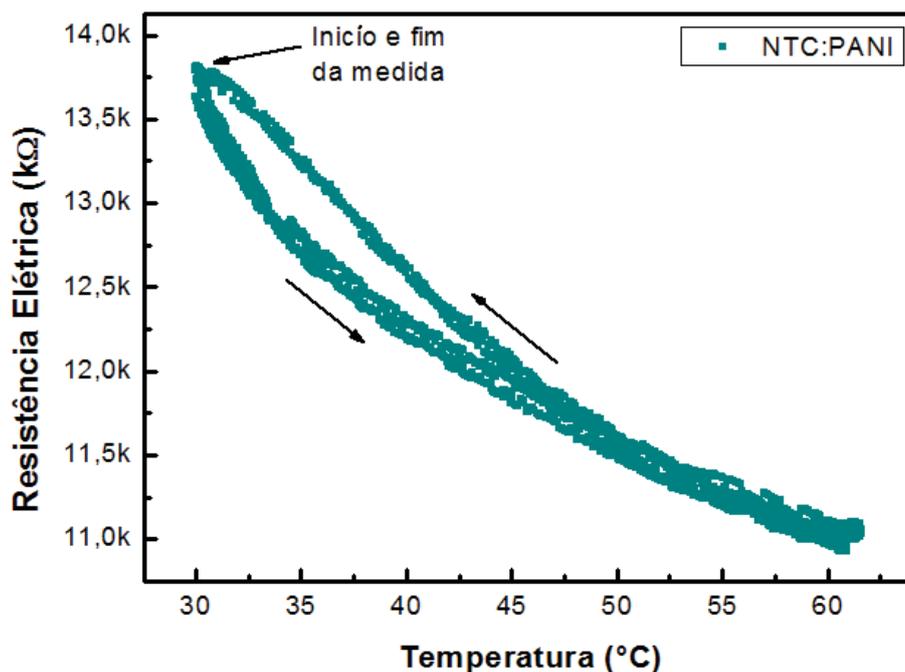


Figura 36 - Resposta da Resistência em função da Temperatura para dispositivos baseados na camada ativa de NTC:PANI (Sal Esmeraldina), com dopagem de H_2SO_4 .

Os dispositivos baseados em filmes de PANI pura diminuem suas respostas no decorrer dos ciclos de medidas (Figura 32 e Figura 34), enquanto isso ocorre em menor escala nos dispositivos baseados em NTC:PANI. Nos dispositivos sensores, a corrente elétrica flui pela camada ativa durante todo o processo de sensoriamento, provocando um aumento de temperatura. Como observado na Figura 35, filmes de polianilina (sal esmeraldina) tendem a diminuir sua condutividade durante o aquecimento, acarretando uma menor resposta à detecção da amônia. Um fato que pode indicar perda de polarons (os sítios de adsorção, ocorrendo uma desprotonação), ou uma redistribuição de cargas que pode alterar anéis benzenoides [148, 153]. Porém, com o resfriamento, os valores voltam próximos aos iniciais (Figura 35), não indicando uma degradação permanente (o que ocorre somente a altas temperaturas, a partir de uma temperatura crítica, 85 °C, ou com o natural envelhecimento). Com o aquecimento a ligação entre o dopante e polímero se quebra, e a molécula do ácido fica livre, porém não volatilizando, e com o passar do tempo, várias moléculas de ácidos livres podem se separar da estrutura do polímero e formar grupos difundidos. Essa liberação da molécula do ácido dopante e sua difusão no polímero indica essa

momentânea diminuição da condutividade, e sua eventual diminuição de resposta à presença da amônia [148, 154].

Como a camada ativa dos dispositivos contém, além da PANI, NTCs, estes atuam como um dreno de energia térmica, diminuindo o aquecimento localizado no polímero, evitando essa degradação momentânea (Figura 36), a perda de condutividade e a conseqüente diminuição da resposta à detecção do gás. Observa-se, também, uma melhor estabilidade dos dispositivos NTC:PANI a partir de aproximadamente 45 °C, corroborando o comportamento das curvas apresentadas na Figura 31, que indica a resposta à amônia em 45 °C como a com melhores tempos de resposta e recuperação.

4.1.6. MODELO DE CONDUÇÃO NOS COMPÓSITOS ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO E POLIANILINA

A razão entre a anilina e os NTC na reação afeta a morfologia final do filme, afetando também a resposta dos dispositivos neles baseados. Um estudo sobre as diferentes respostas (equação 1) à exposição de 1000 ppm de amônia para diferentes razões NTC:PANI nos dispositivos foi realizado, com proporções de 0,35 mg de NTC e 5 µL de anilina na síntese (razão 1:1) (Figura 37(a)), 0,35 mg de NTC e 15 µL de anilina na síntese (razão 1:3) (Figura 37(b)), 0,35 mg de NTC e 35 µL de anilina na síntese (razão 1:7) (Figura 37(c)) e 0,35 mg de NTC e 50 µL de anilina na síntese (razão 1:10) (Figura 37(d)).

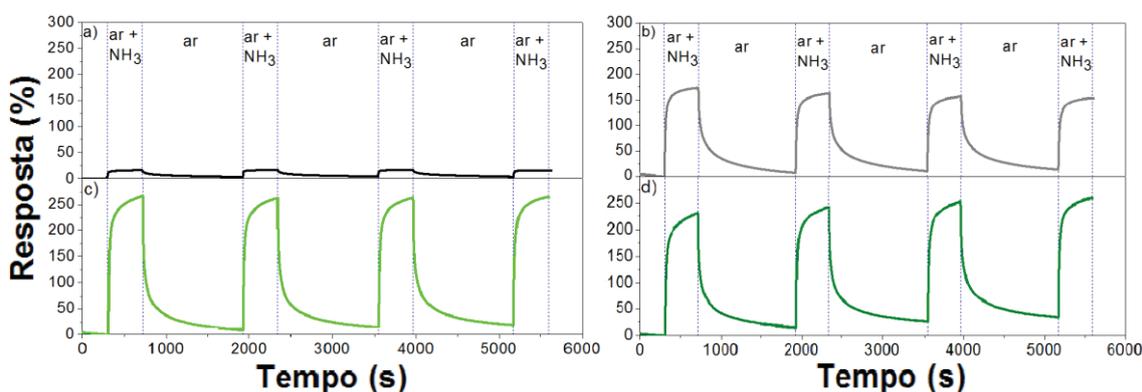


Figura 37 – Curvas de resposta para diferentes dispositivos com diferentes razões NTC:PANI (dopagem por H₂SO₄); a) Razão 1:1; b) Razão 1:3; c) Razão 1:7; d) Razão 1:10.

As respostas, indicadas na Tabela 3 e representados na Figura 38, mostram que a proporção 0,35 mg de NTC e 35 μL de anilina na síntese (1:7) é a que apresenta maiores valores de resposta à detecção de 1000 ppm de amônia em ar. A média das respostas (S) calculadas para cada dispositivo aumenta com o aumento da concentração de PANI no compósito, até a proporção 1:7, enquanto as respostas para dispositivos com proporção 1:10 decresce (em relação aos dispositivos 1:7). Todas as medidas apresentadas na Figura 37 foram realizadas intercalando ar seco e ar seco saturado em 1000 ppm de amônia. Esta concentração de amônia em ar garante que todos os sítios de adsorção disponíveis tenham, pelo menos, uma molécula adsorvida [116].

Tabela 3 – Resposta para 1000 ppm de amônia (NH_3) em ar para dispositivos baseados em compósitos de NTC:PANI com dopagem de H_2SO_4 .

Razão NTC:PANI	Resposta
1:1	$(14 \pm 2) \%$
1:3	$(15 \pm 2) \cdot 10 \%$
1:7	$(24 \pm 2) \cdot 10 \%$
1:10	$(21 \pm 3) \cdot 10 \%$

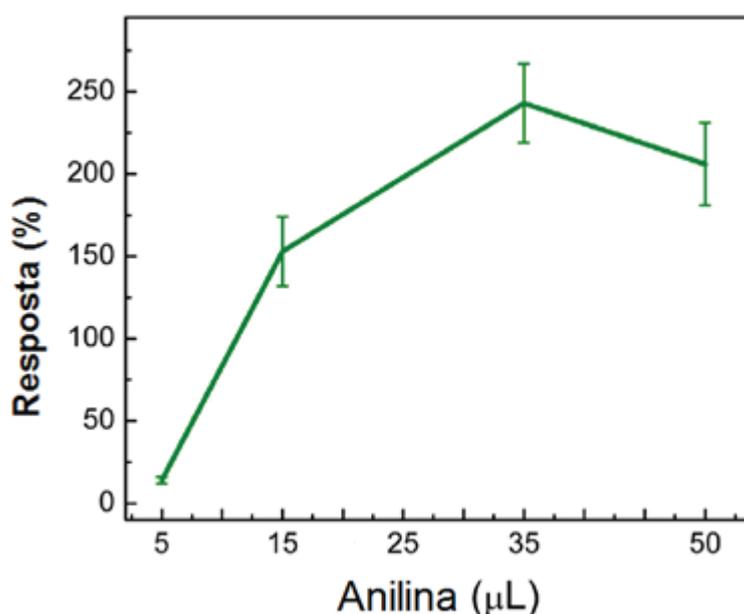


Figura 38 – Resposta versus proporção entre NTC e PANI no compósito.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com magnificação de 20000 vezes, para os filmes NTC:PANI com razões 1:1 (Figura 39(a)), 1:3 (Figura 39(b)), 1:7 (Figura 39(c)) e 1:10 (Figura 39(d)), revelam aglomerados (*clusters*) de compósitos ligados aos vizinhos. Como esperado, a adição de mais anilina durante a síntese promove uma maior quantidade de polianilina no produto final, e os *clusters* de polímero mais nanotubos são maiores quanto maior for a concentração de polímero.

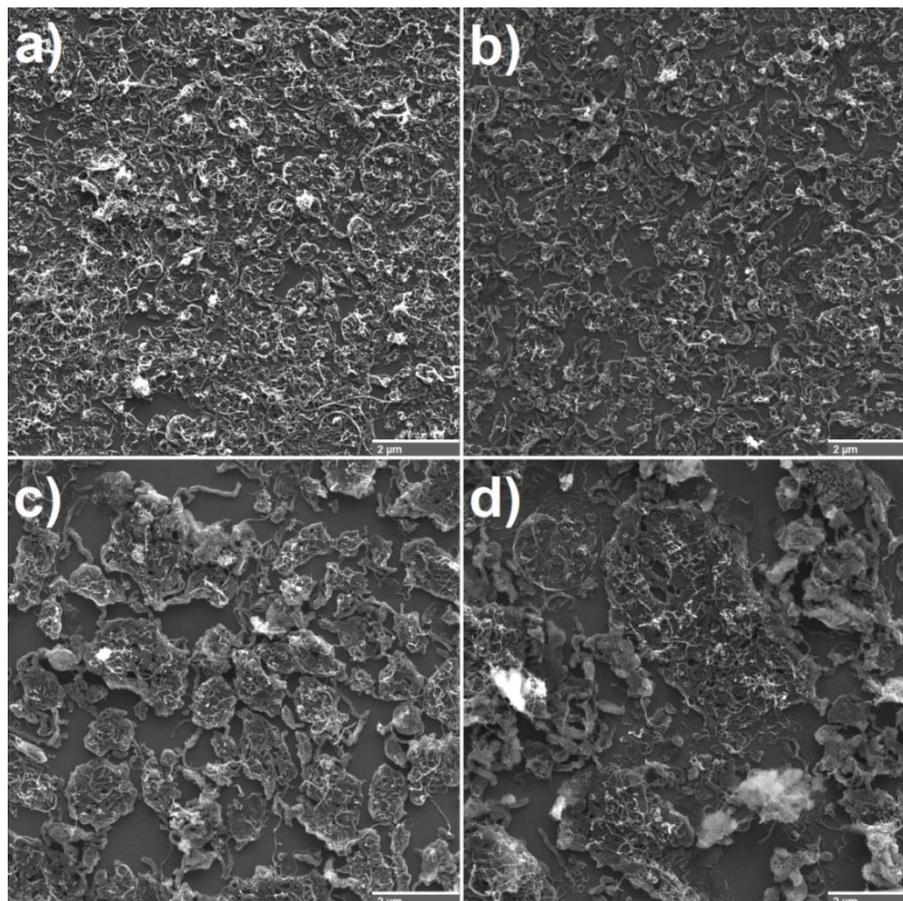


Figura 39 - Imagens por MEV de filmes compósitos NTC:PANI com magnificação de 20000 vezes; a) Razão 1:1; b) Razão 1:3; c) Razão 1:7; d) Razão 1:10.

Camadas de NTC:PANI podem ser considerados como uma rede condutora desordenada, com sua condutividade em função das quantidades de nanotubos de carbono e polianilina no compósito. Devido aos compósitos serem construídos a partir de diferentes materiais, uma homogeneização é necessária, para criar um modelo físico e descrever as propriedades do material com base nas propriedades e frações dos componentes elementares. A partir das imagens dos compósitos, por Microscopia Eletrônica de Varredura

(MEV), consegue-se obter uma ideia de como proceder para se conseguir um modelo matemático para o material.

Para cada compósito com diferentes razões, observa-se a formação de filmes homogêneos, porém com clusters formados por PANI e NTC, com tamanhos dependentes da concentração de polímero. As imagens por MEV com magnificação de 50000 vezes (Figura 40) mostram o aumento do diâmetro dos *clusters* em relação ao aumento de PANI, de (a) até (d) na mesma sequência da Figura 39. Os valores dos diâmetros dos *clusters* estão indicados na Tabela 4, e uma representação gráfica desses valores é apresentada na Figura 41. Em todos os casos é possível verificar a cobertura dos NTCs pela PANI, e o aumento da distância entre os nanotubos, relativo ao aumento de polímero no compósito. Na literatura, a partir de 73% em massa de PANI no compósito, a cobertura dos NTCs cessa e o polímero é depositado livremente na superfície do filme formado [155].

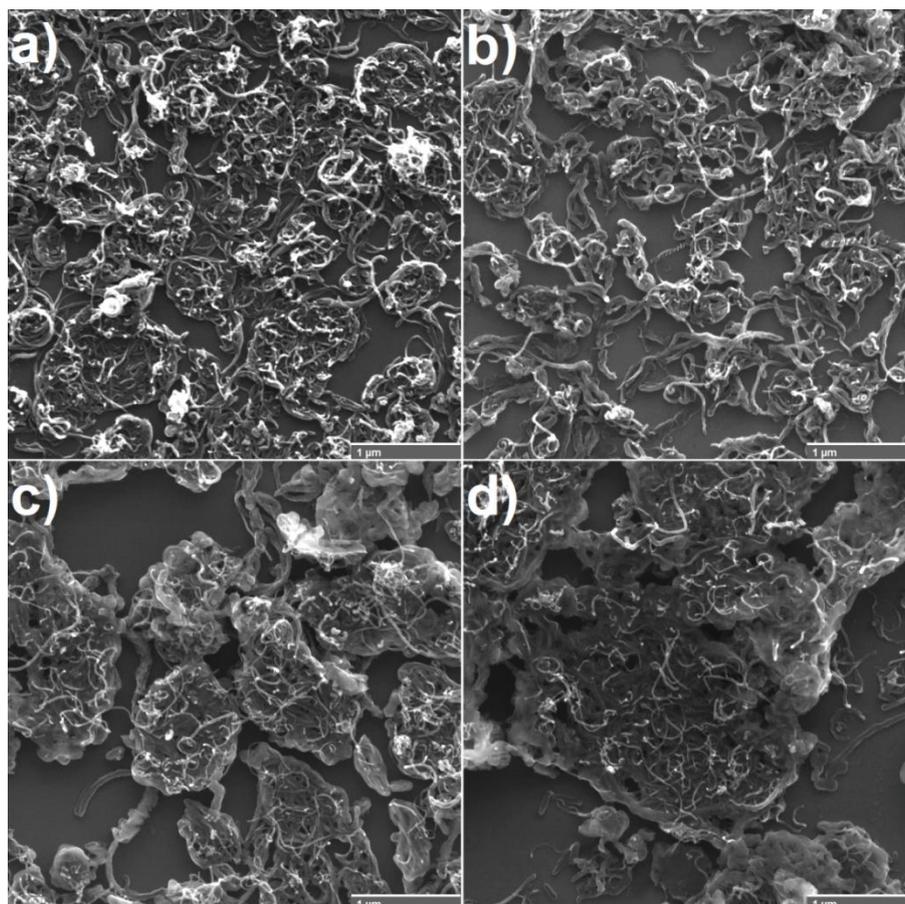


Figura 40 – Imagens a partir de MEV de filmes de compósitos NTC:PANI com magnificação de 50000 vezes; a) Razão 1:1; b) Razão 1:3; c) Razão 1:7; d) Razão 1:10 [32].

Tabela 4 – Média dos diâmetros dos *clusters* nos compósitos.

Medidas	NTC:PANI			
	1:1	1:3	1:7	1:10
1	1,08 μm	1,45 μm	2,73 μm	3,15 μm
2	1,23 μm	1,53 μm	2,39 μm	4,29 μm
3	0,89 μm	1,36 μm	3,43 μm	3,33 μm
4	0,79 μm	1,61 μm	2,40 μm	6,95 μm
5	1,11 μm	1,69 μm	3,18 μm	4,50 μm
6	0,94 μm	1,39 μm	2,28 μm	3,84 μm
7	0,81 μm	1,27 μm	2,59 μm	4,46 μm
8	0,49 μm	1,46 μm	2,12 μm	5,03 μm
Média	(0,92 \pm 0,15) μm	(1,47 \pm 0,09) μm	(2,64 \pm 0,30) μm	(4,44 \pm 0,77) μm

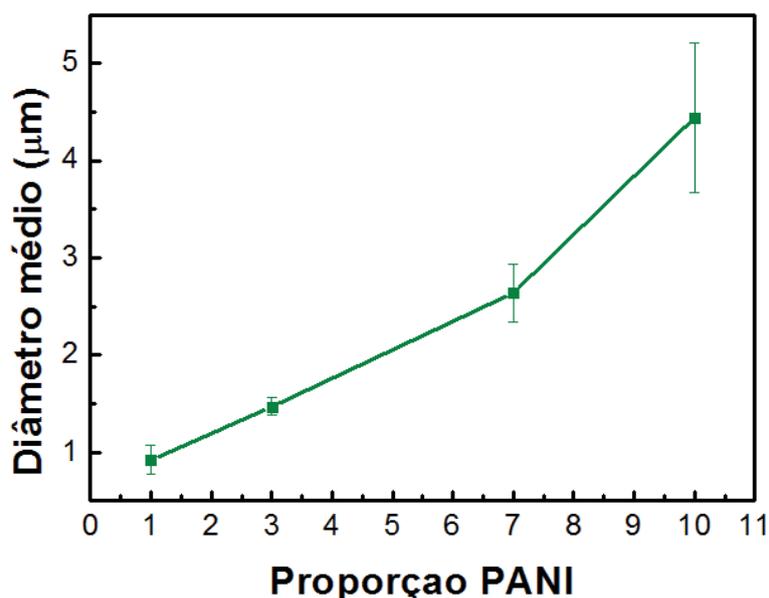


Figura 41 – Representação gráfica dos diâmetros dos *clusters* nos compósitos em relação à razão entre NTC e PANI.

Considerando a Teoria do Meio Efetivo, no caso de compósitos NTC:PANI, existem vários caminhos para a condução eletrônica, que ocorre através dos *clusters* e entre eles, podendo ser representada pelo esboço apresentado na Figura 42, com resistências efetivas interna aos *clusters* e de contato entre eles.

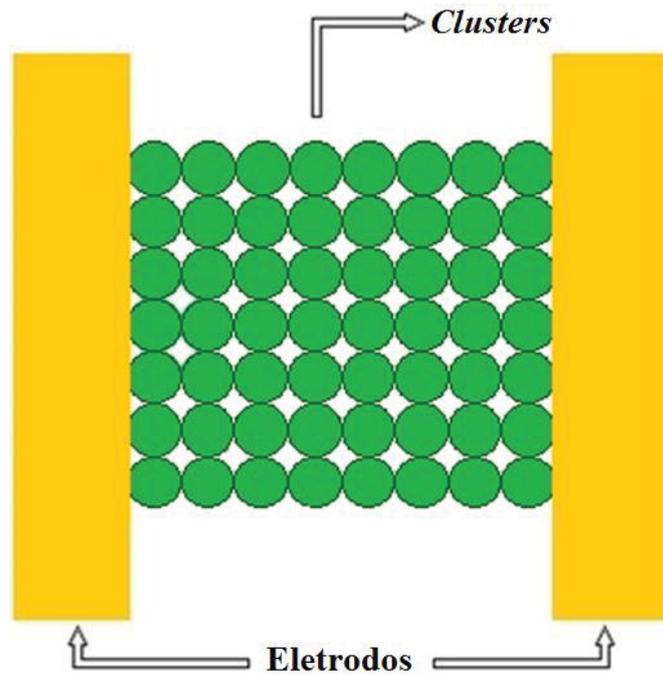


Figura 42 – Representação de uma rede quadrada com um número finito de clusters (verdes) entre os eletrodos (dourados).

Aumentando a quantidade de polímero no compósito e mantendo constante a quantidade de nanotubos, o número de *clusters* entre os eletrodos do dispositivo decresce, sendo que o tamanho de cada *cluster* aumenta. A resistência elétrica interna (R_{in}) de cada cluster aumenta devido ao aumento de seu tamanho, porém, a resistência elétrica de contato (R_c) entre os clusters diminui devido à área de contato entre eles se tornar maior (Figura 43). Considerando, assim, os caminhos através dos clusters (R_{in}) e entre eles (R_c), pode-se representar condução elétrica como em um circuito misto (série e paralelo) contendo as resistências R_{in} e R_c (Figura 44).

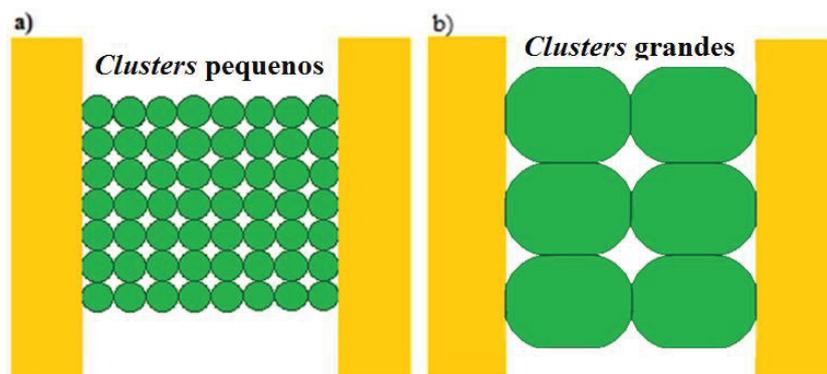


Figura 43 – Esquema mostrando (a) clusters pequenos com pequenas áreas de contato entre eles e (b) clusters grandes com maiores áreas de contato entre eles.

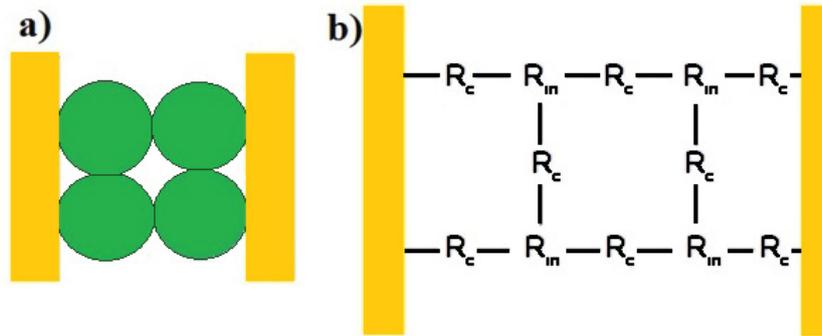


Figura 44 – Esquema mostrando (a) os *clusters* entre os eletrodos e (b) as respectivas resistências de contato (R_c) e resistências internas (R_{in}).

A partir de dados experimentais, a relação entre a variação de concentração de polímero no compósito e o tamanho dos *clusters*, é considerada linear (Figura 41). A resistência elétrica interna de cada cluster é dada pela relação $R_{in} = R_{es} \cdot C_{size}$. R_{es} é a resistividade do cluster e C_{size} seu tamanho. Quanto maior o tamanho do *cluster*, maior é R_{in} , assim espera-se uma curva de R_{in} versus razão NTC:PANI como a mostrada na Figura 45. Com relação a R_c , com o aumento da área de contato entre os clusters, uma representação gráfica esperada para R_c versus a concentração de polímero no compósito é indicada na Figura 46.

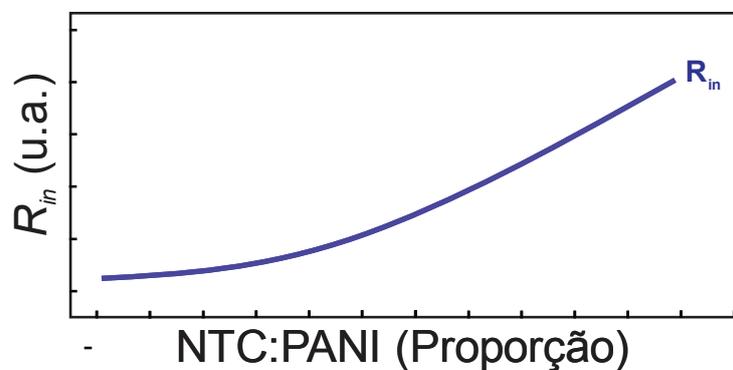


Figura 45 – Forma esperada para a curva de R_{in} versus razão NTC:PANI.

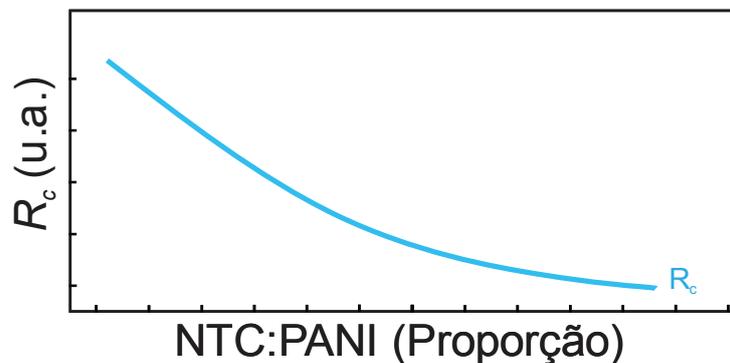


Figura 46 – Forma esperada para a curva de R_c versus razão NTC:PANI.

Porém, para os maiores *clusters* encontrados, o diâmetro médio ficou em torno de 4,44 μm , enquanto os nanotubos comerciais utilizados possuem comprimentos de até 25 μm . Portanto, para pequenos *clusters*, R_c é dominada pela condução através dos nanotubos, que são longos suficientes para estarem através de múltiplos *clusters* ao mesmo tempo. Em *clusters* grandes, a partir de uma concentração crítica de polímero, existe energia suficiente para que os nanotubos se enrolem dentro de um único *cluster* (Figura 47). De acordo com o processo de síntese dos *MWCNT*, como os usados neste trabalho, estes podem apresentar um comprimento de persistência⁴ da ordem de até dezenas de micrometros [156]. Então, a partir de um comprimento crítico, *clusters* com tamanhos da ordem desse valor crítico terão os nanotubos enrolados em seu interior. Assim, a forma esperada para a curva de R_c é a indicada na Figura 48, com baixos valores para pequenos *clusters*, onde cada nanotubo pode estar presente em vários deles, então aumentando devido aos nanotubos começarem a se confinar dentro dos *clusters* e o contato continuar pequeno, e então diminuir devido à área de contato entre os *clusters* aumentar com o aumento dos seus tamanhos.

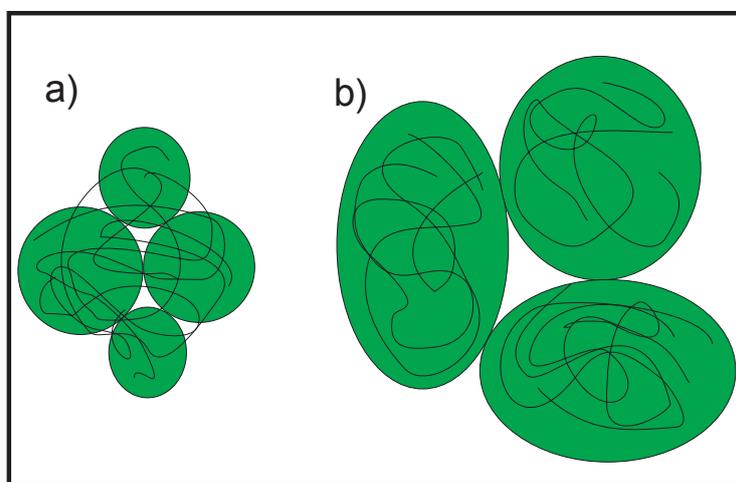


Figura 47 – Representação em a) de *clusters* pequenos com NTCs através de vários deles e em b) de *clusters* grandes com NTCs enrolados dentro de cada um deles.

⁴ Comprimento no qual o NTC permanece rígido sem sofrer flexão.

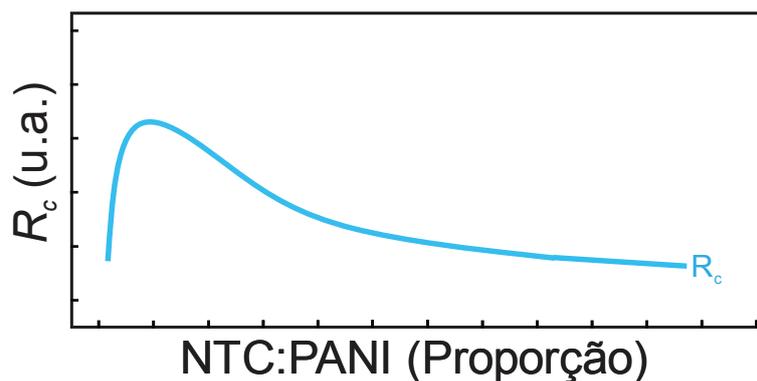


Figura 48 – Forma de R_c devido os nanotubos estarem através dos clusters pequenos e dentro dos clusters grandes.

A curva de R_0 (resistência inicial dos dispositivos antes da interação com a amônia) terá uma forma que segue inicialmente R_c e a partir de um ponto crítico segue R_{in} (Figura 49).

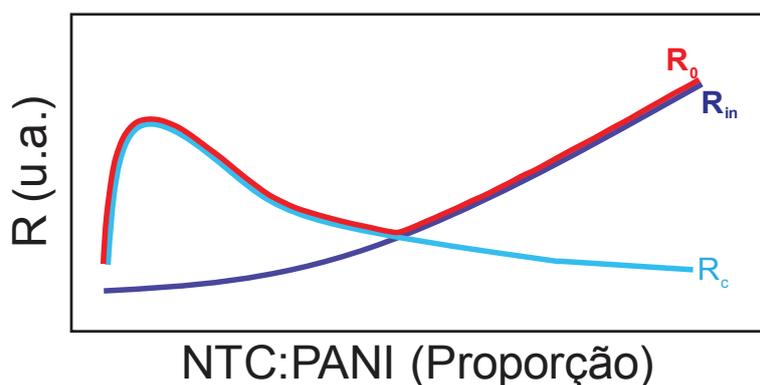


Figura 49 – Forma da curva R_c (azul claro), R_{in} (azul escuro) e R_0 (vermelho).

Durante a interação com a amônia, a PANI desdopa e se torna amorfa [83], resultando em um encolhimento dos clusters e conseqüentemente uma diminuição na área de contato entre eles, aumentando R_c , além da resistência de contato também aumentar devido à menor quantidade de cargas disponíveis para a condução (menor densidade de estados pelo “consumo” do polaron pela molécula de amônia), enquanto R_{in} aumenta devido à perda dessa carga positiva (desdopagem da PANI) [84]. As formas esperadas para R_c e R_{in} , antes e durante a interação com a amônia, são mostradas na Figura 50, com ΔR (resposta dos dispositivos durante a detecção de amônia) maior em um valor crítico de concentração de polímero no compósito.

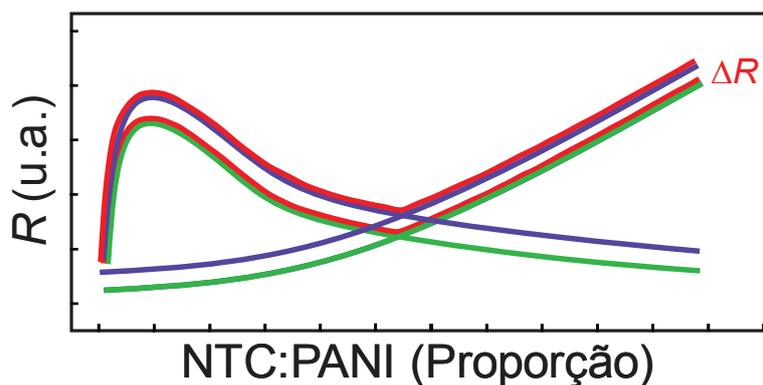


Figura 50 – Formas para R_{in} , R_c e R_0 antes e durante a interação com a amônia.

Os valores experimentais para R_0 são mostrados na Tabela 5, e uma representação gráfica na Figura 51. A forma que indica o aumento de R_c e seu subsequente decaimento pode ser encontrada em medidas com dispositivos contendo baixas concentrações de polímero.

Tabela 5 – Valores experimentais para R_0 .

Razão NTC:PANI	R_0
1:1	656 Ω
1:3	1419 Ω
1:7	3924 Ω
1:10	5675 Ω

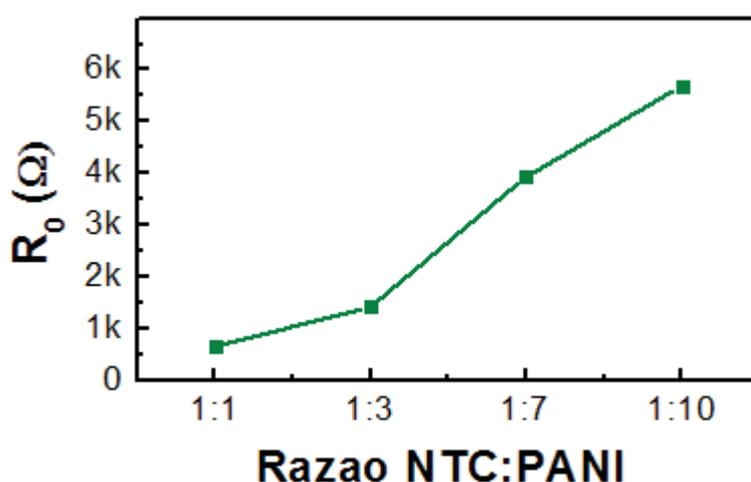


Figura 51 – Representação gráfica para os valores experimentais de R_0 .

Um modelo matemático (*script* no anexo) utilizando o MATHEMATICA® foi desenvolvido baseado nos dados experimentais e nas formas esperadas

para as curvas R_c e R_{in} . A partir de um ajuste linear da curva dos diâmetros dos *clusters versus* razão NTC:PANI (Figura 41), define-se a função (equação 9) ($CS(\rho)$ é tamanho do cluster (CS) em função da proporção NTC:PANI (ρ)):

$$CS(\rho) = 0,04\rho^{1,9}+1 \quad (9)$$

Descrevendo R_c como uma função por partes, como indicado na Figura 48 (R_c primeiro dominada por nanotubos, então dominada por contato entre polímero de clusters pequenos, e por último dominada por contato entre polímero de clusters grandes), é possível calcular o número de clusters em série e em paralelo, e então obter e as curvas de R_c e R_{in} antes da interação com amônia (Figura 52), e a curva de R_0 versus ρ (ρ é a razão NTC:PANI) e R_{amonia} versus ρ (R_{amonia} são os valores da resistência elétrica dos dispositivos quando da interação com a amônia) (Figura 53). A curva de $\Delta R/R_0$ ($\Delta R/R_0$ é a resposta dos dispositivos com diferentes proporções à presença de amônia) *versus* proporção de NTC:PANI também é calculada (Figura 54). Um parâmetro arbitrário ($M = R_{amonia} / R_0$) é utilizado para indicar o aumento de R_0 para R_{amonia} .

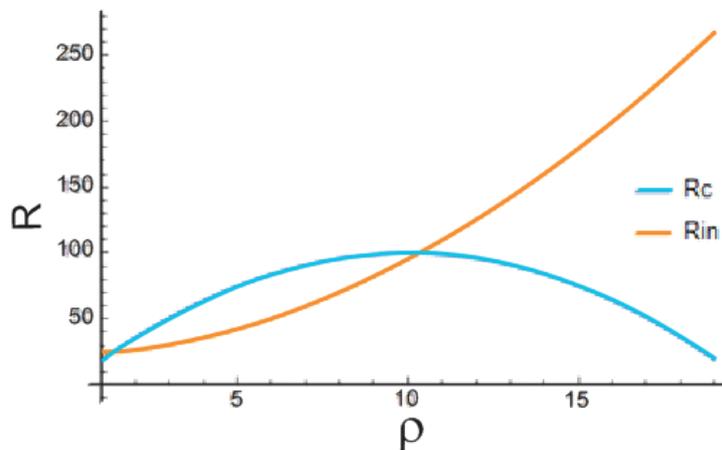


Figura 52 – Curva de R_c (azul) e R_{in} (amarela) calculada pelo modelo matemático. Todos os parâmetros estão em unidades arbitrárias.

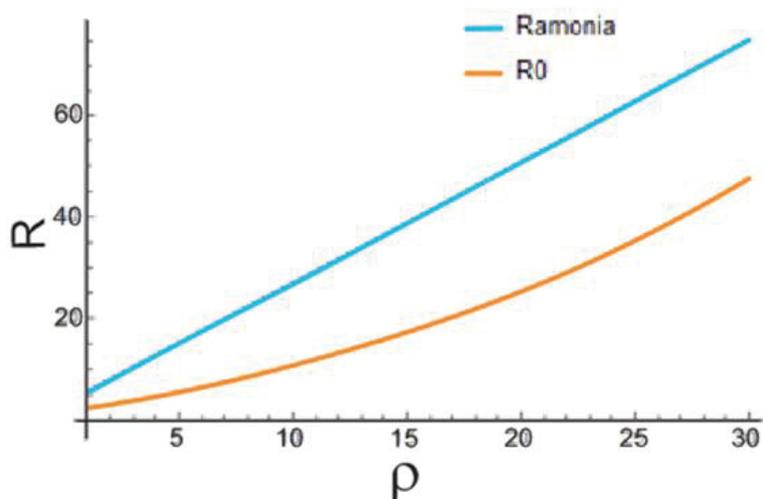


Figura 53 – Curva de R_0 e R_{amonia} versus proporção NTC:PANI calculada pelo modelo matemático. Todos os parâmetros estão em unidades arbitrárias.

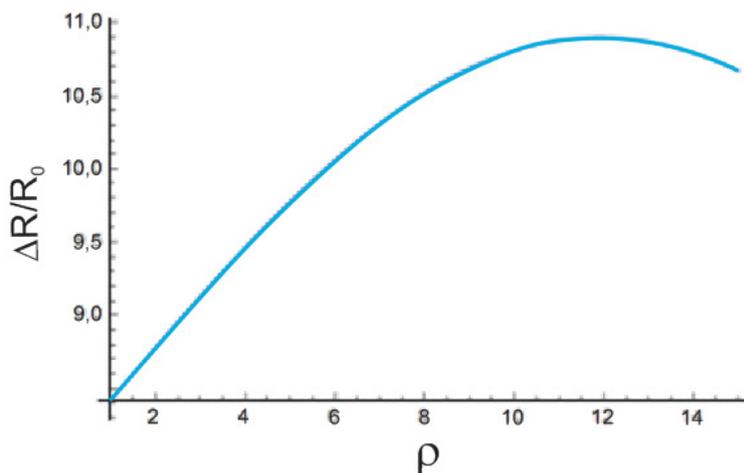


Figura 54 – Curva de $\Delta R/R_0$ (resposta dos dispositivos à detecção de amônia) versus proporção de NTC:PANI calculada pelo modelo matemático. Todos os parâmetros estão em unidades arbitrárias.

A partir dos dados experimentais da detecção de amônia, parâmetros experimentais para os dopantes da PANI e transferências de carga, e de acordo com o tamanho dos nanotubos (que podem estar através ou internos aos *clusters*), a resposta dos dispositivos pode ser melhorada.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS COM CAMADAS ATIVAS GO, rGO e rGO:PANI

Os resultados a seguir apresentam dados relativos ao uso de camadas ativas formadas por GO, rGO, e rGO:PANI em dispositivos para detecção de

gás amônia. Caracterizações morfológicas por MEV e ópticas por UV-Vis, além das elétricas, foram realizadas.

4.2.1. RESPOSTA DE DISPOSITIVOS COM CAMADA ATIVA DE GO E rGO PARA GÁS AMÔNIA (NH₃)

Dispositivos com camada ativa de rGO e GO foram testados nas condições de ar seco por 20 minutos intercalado com 100 ppm de amônia em ar seco por 5 minutos com fluxo de 1 L/min. As curvas na Figura 55 indicam valores de resposta em torno de 1,27%, para os dispositivos com camada ativa de rGO, e as curvas da Figura 56 indicam valores de resposta em torno de 16% para dispositivos com camada ativa de GO. Filmes de GO, mais isolantes, apresentam grupos funcionais que podem estar relacionados a essa maior resposta comparada aos filmes de rGO.

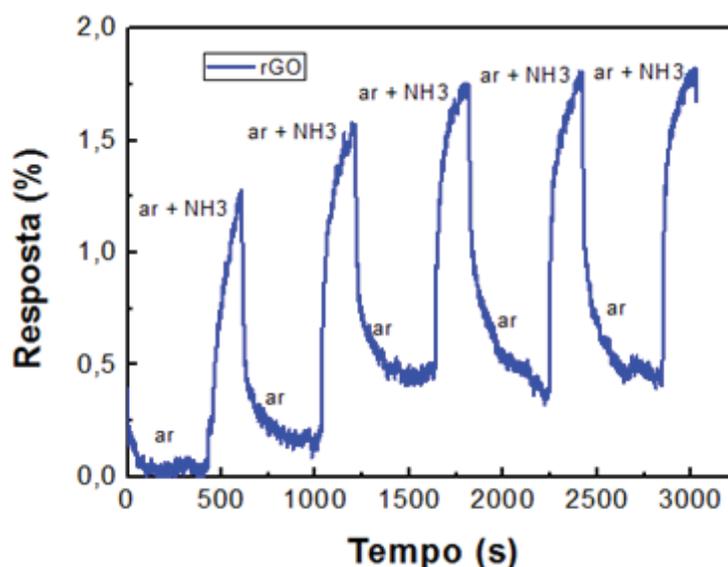


Figura 55 – Resposta de dispositivos com camada ativa de rGO à detecção de 100 ppm de amônia em ar seco.

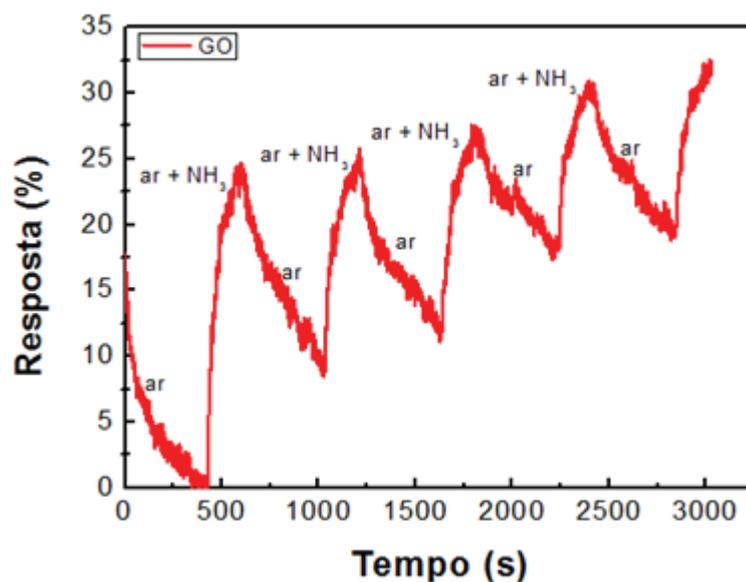


Figura 56 – Resposta de dispositivos com camada ativa de GO à detecção de 100 ppm de amônia em ar seco.

Imagens a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) indicam a formação dos filmes de rGO (Figura 57(a)) e GO (Figura 57(b)) sobre os eletrodos.

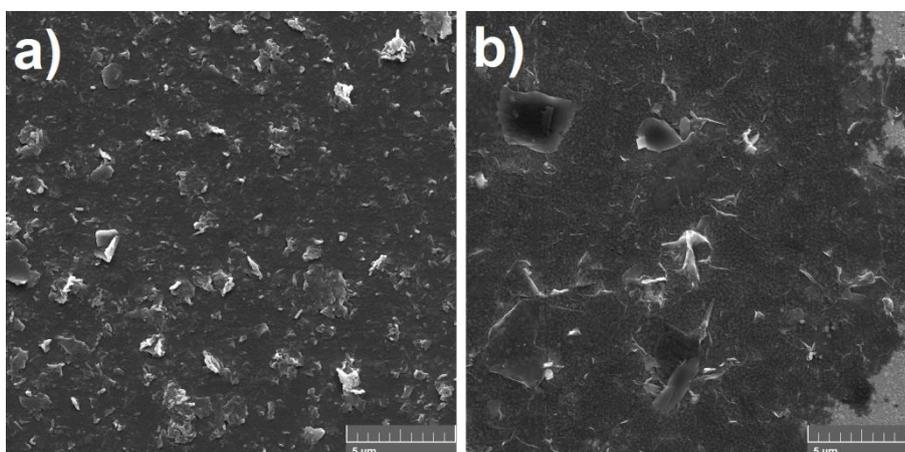


Figura 57 – MEV dos filmes de rGO (a) e GO (b) sobre os eletrodos, com magnificação de 10000 vezes.

Dispositivos com somente nanomateriais de carbono, e temperatura ambiente, apresentam respostas à detecção com certo *drift* nas curvas. Quando da inclusão da PANI, formando os compósitos, os resultados são mais estáveis que quando os materiais são utilizados de forma única.

4.2.2. RESPOSTA DE DISPOSITIVOS COM CAMADA ATIVA DE rGO:PANI PARA GÁS AMÔNIA (NH₃)

Dispositivos com camada ativa rGO:PANI (com 0,63 mg de rGO e 20 µL de anilina síntese e dopagem com HCl) foram testados com ar seco intercalado com ar seco mais 100 ppm de amônia. Dispositivos recém construídos apresentaram resposta de até 600% (Figura 58), maior que dispositivos baseados em NTC:PANI (com 35 uL de anilina na síntese, porém com dopagem de HCSA) quando expostos a 1000 ppm de amônia em ar, que apresentaram resposta em torno de 420%.

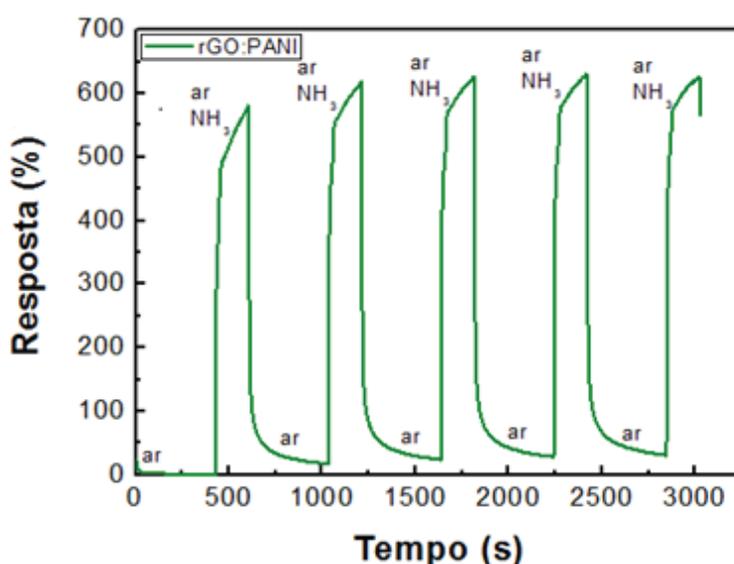


Figura 58 – Resposta de dispositivos recém construídos com camada ativa de rGO:PANI quando expostos a sucessivos ciclos intercalando ar seco e ar seco mais 100 ppm de amônia.

Um dispositivo baseado em rGO:PANI (63 mg de rGO e 20 µL de anilina na síntese e dopagem com HCl) construído 4 anos antes também foi exposto a ciclos consecutivos de detecção de 100 ppm de amônia em ar (Figura 59), e, mesmo sem tratamento posterior, apresentou resposta em torno de 150% para o primeiro ciclo, indicando uma certa estabilidade do material.

A maior resposta para uma menor concentração de amônia por dispositivos com camada ativa de rGO:PANI não pode ser comparada com a resposta de dispositivos com camada ativa de NTC:PANI, pois a conformação da PANI no compósito é diferente em cada material, sendo que o rGO apresenta estrutura mais plana, isso pode favorecer o empilhamento do

polímero, além de outro agente dopante (HCl), diferente dos utilizados nos compósitos NTC:PANI, ter sido utilizado nos dispositivos rGO:PANI. Pelo espectro de absorção do compósito rGO:PANI, a banda próxima a 800 nm (Figura 60), relativa aos polarons localizados que servem como sítio de adsorção, é mais alongada para o dopante HCl (quando comparada as mesmas bandas com diferentes dopantes em filmes NTC:PANI), e uma banda menos definida indicaria uma menor quantidade de polarons disponíveis, porém, pela conformação diferente ocasionada pelo rGO, a difusão do dopante é diferente.

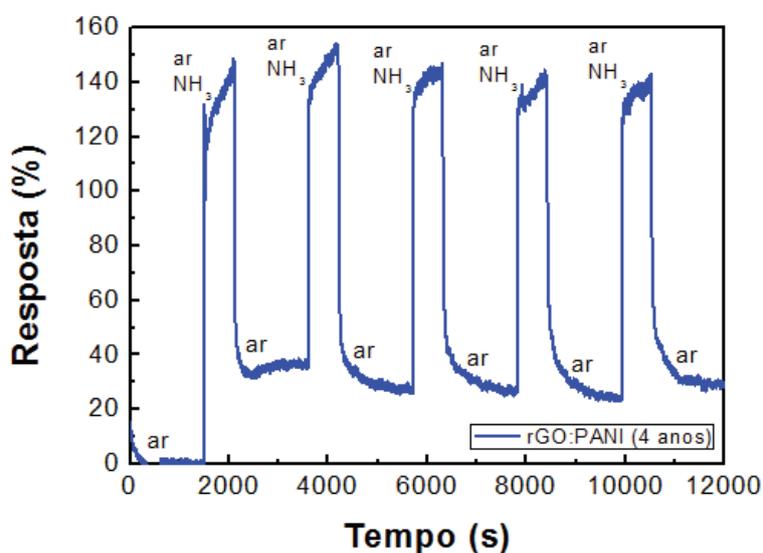


Figura 59 – Resposta de dispositivo com 4 anos de construção, com camada ativa de rGO:PANI quando exposto a sucessivos ciclos intercalando ar seco e ar seco mais 100 ppm de amônia.

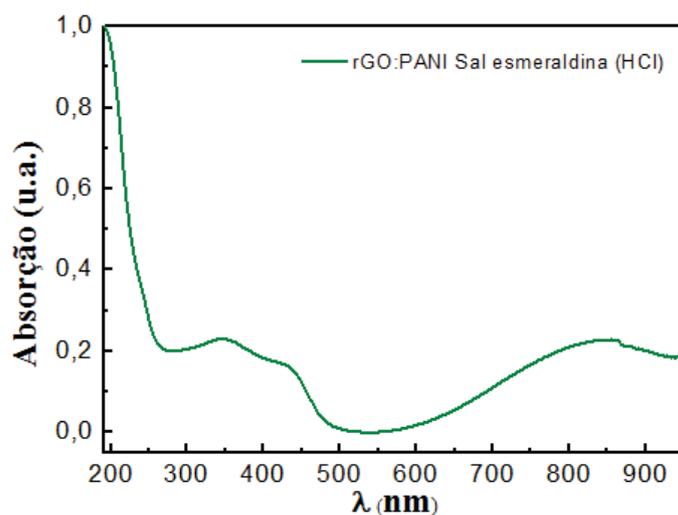


Figura 60 – Espectro de absorção para filmes compósitos rGO:PANI dopados com HCl.

Por imagens de MEV, verifica-se a PANI recobrindo as camadas de rGO. Na Figura 61 se tem um filme de rGO:PANI (com 0,63 mg de rGO e 60 μ L de anilina na síntese e dopagem com HCl) sobre o eletrodo usado em um dispositivo, com magnificação de 5 mil vezes em (a), magnificação de 10 mil vezes em (b), magnificação de 25 mil vezes em (c) e magnificação de 40 mil vezes em (d).

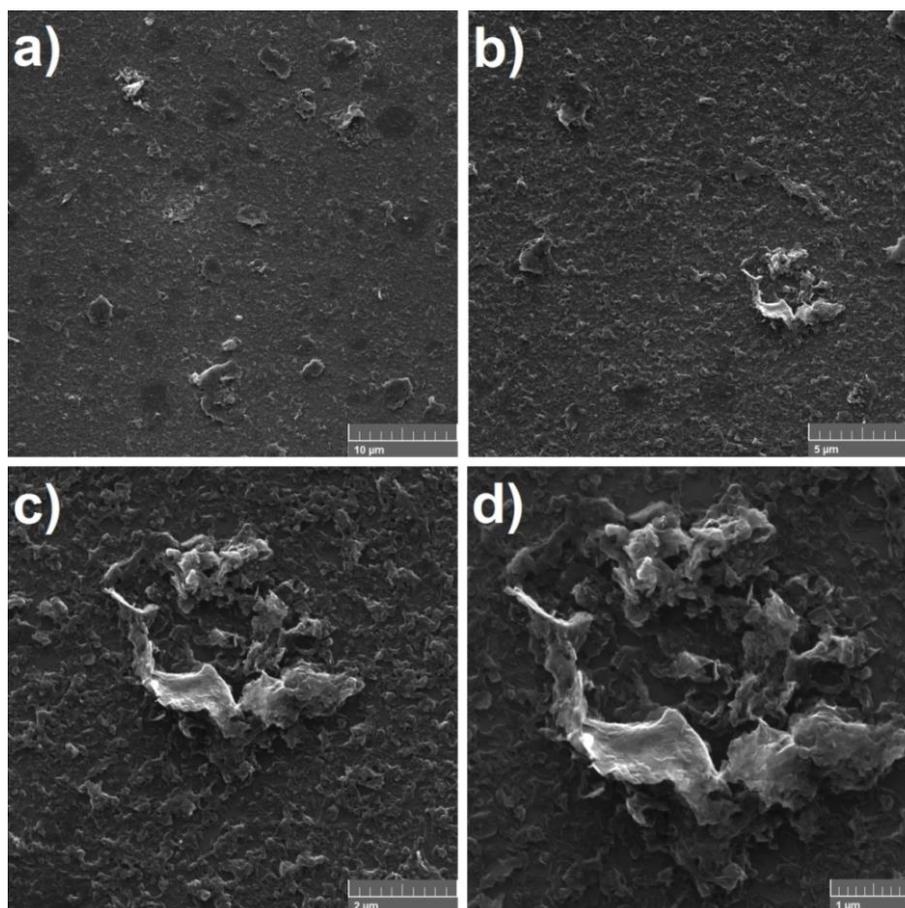


Figura 61 – Filme de rGO:PANI com 0,63 mg de rGO e 60 μ L de anilina síntese, e dopagem com HCl, sobre o eletrodo. Magnificação de 5000 vezes em (a), magnificação de 10000 vezes em (b), magnificação de 25000 vezes em (c) e magnificação de 40000 vezes em (d).

Dispositivos baseados em rGO:PANI apresentaram ótimas respostas à detecção de amônia, com baixa degradação ciclo após ciclo quando submetidos a 100 ppm. Outro fator importante, se mostraram estáveis durante o uso mesmo após 4 anos de construção, sem permanecerem armazenados em condições ideais (em ambiente com atmosfera controlada) e sem estarem em uso.

5. CONCLUSÕES

Os estudos realizados permitem algumas conclusões a respeito dos nanomateriais de carbono e compósitos utilizados como base para camada ativa de dispositivos sensores de gás amônia:

1. Sobre dispositivos NTC:PANI com diferentes agentes dopantes da PANI apresentarem diferentes repostas para a mesma proporção de amônia em ar, os polarons criados durante a dopagem do polímero atuam como sítios de adsorção para amônia. Pela análise da espectrometria UV-Vis, PANI dopada com HCSA apresenta uma banda em 780 nm melhor definida do que a banda de filmes de PANI dopada com H₂SO₄, indicando uma maior quantidade de polarons, o que acarreta uma maior resposta à presença de amônia;

2. Sobre dispositivos NTC:PANI serem influenciados pela umidade durante a detecção de amônia, o ar úmido em baixos níveis acarreta uma diminuição na resistência elétrica do filme. Os resultados corroboram com o efeito da dissociação da molécula de água em íons H⁺ e OH⁻, que muda o equilíbrio de carga, aumentando o efeito de dopagem da PANI, o que melhora a resposta do sensor à presença da amônia. Em níveis elevados de umidade (acima de 60% UR), a resistência elétrica do filme compósito aumenta, devido à cobertura de água sobre a camada ativa, que também compete com a adsorção de NH₃, piorando a resposta durante a detecção de amônia;

3. A partir de medidas de baixa proporção de amônia em ar, utilizando a Isoterma de Freundlich, o limite de detecção para os dispositivos com camada ativa NTC:PANI de melhor resposta (1:7) ficou em ~4 ppm;

4. O estudo da atuação da temperatura durante ciclos de detecção de amônia indicou uma diminuição na resistência elétrica do filme para temperaturas maiores. O equilíbrio entre adsorção e dessorção é afetado e a resposta e o tempo de recuperação tornam-se mais rápidos quando comparados com resultados à temperatura ambiente, devido a modificações na constante de equilíbrio motivadas pela variação da temperatura;

5. Sobre a degradação dos dispositivos NTC:PANI com o tempo, um dispositivo em específico (1:7) foi utilizado por 14 meses seguidos, apresentando funcionamento normal, porém com perda de resposta em uma ordem de grandeza;

6. Comparando as respostas de dispositivos NTC:PANI e dispositivos com somente PANI, dispositivos com o compósito apresentaram menor degradação ciclo após ciclo de detecções de amônia. Durante a passagem de corrente elétrica, um aquecimento local ocorre nos filmes utilizados como camada ativa. Nos filmes de somente PANI, com o aquecimento, a ligação entre o dopante e polímero se quebra, deixando moléculas do ácido dopante livres, que se separam da estrutura do polímero, acarretando perda de sítios de adsorção. Em filmes compósitos, os NTCs funcionam como um dreno para o calor, evitando a liberação do ácido dopante;

7. Dispositivos NTC:PANI apresentam um máximo de resposta (S) de detecção de amônia, para determinada concentração de polímero no compósito. Isto está associado à morfologia do compósito, que apresenta formação de clusters entre NTCs e PANI. O tamanho do cluster é proporcional à quantidade de polímero, e dependendo desse tamanho, um único nanotubo de carbono pode estar por vários clusters ou estar interno em um único cluster. Dependendo da razão entre NTCs e PANI, a resistência inicial R_0 dos dispositivos, antes da interação com a amônia, será limitada: a) pela resistência elétrica entre clusters pequenos com NTCs os atravessam, para filmes com baixa quantidade de polímero; b) pela resistência elétrica entre clusters pequenos, porém com poucos NTCs que os atravessam, ou com NTCs internos a eles, para filmes com uma quantidade intermediária de polímero; c) pela resistência elétrica interna de clusters grandes, onde a maioria dos NTCs estão enrolados internos a eles, para filmes com maiores quantidade de polímero. Os filmes que estiverem com uma razão a partir da razão crítica entre NTCs e PANI (na região intermediária entre (a) e (b), descritas acima) apresentarão maiores respostas à detecção de amônia;

8. Dispositivos baseados e rGO:PANI se mostraram eficientes e com baixa degradação ciclo após ciclo, durante a detecção de amônia. Quando comparados com as respostas de dispositivos NTC:PANI, estes apresentam valores menores, pois a conformação da PANI no compósito é diferente devido à natureza planar do rGO. Apesar de análises por UV-VIS indicarem uma banda polarônica menos definida quando comparadas as bandas de PANI com NTC, (o dopante é outro, e uma banda menos definida indicaria uma menor

quantidade de polarons disponíveis) a difusão do dopante também é diferente no compósito;

9. Dispositivos baseados em GO ou em rGO apresentaram respostas à detecção de amônia, porém muito pequenas em relação à dispositivos que contem PANI. Comparando os dispositivos baseados em GO com os baseados em rGO, os primeiros apresentaram maiores respostas, devido a grupos funcionais em sua superfície que atuam com adsorventes do gás medido;

10. Dispositivos com somente nanomateriais de carbono, e temperatura ambiente, apresentam respostas à detecção com certa deriva nas curvas. Quando da inclusão da PANI, formando os compósitos, os resultados são mais estáveis que quando os materiais são utilizados de forma única.

6. TRABALHOS FUTUROS

Alguns trabalhos futuros se fazem necessários:

- Medidas com outros gases, para estudos da seletividade dos dispositivos;
- Construção de dispositivos com outras proporções entre NTC:PANI, e medidas buscando refinar a curva de R_0 experimental;
- Construção de dispositivos com diferentes proporções entre rGO e PANI, procurando identificar uma razão ótima para detecção de gases;
- Elaboração de um modelo de condução entre o rGO e a PANI, em dispositivos sensores de gases;
- Estudos do efeito da temperatura em dispositivos baseados em GO, rGO e em rGO:PANI.

REFERÊNCIAS

1. Elsom, D.M., *Atmospheric pollution : a global problem*. 2nd ed. 1992, Oxford, UK ; Cambridge, Mass., USA: Blackwell Publishers. xii, 422 p.
2. IAP. *Relatório Anual da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Curitiba Ano de 2013*. 2013.
3. SIA. *Sistema de Informações Ambientais*. 2002 [acesso em 11/02/2016]; Disponível em: http://celepar7.pr.gov.br/sia/atosnormativos/form_cons_ato1.asp?Codigo=1035.
4. Thomazini, D.A., Albuquerque, P.U.B., *Sensores Industriais: Fundamentos e aplicações*. 8^a ed. 2011, São Paulo: Erica.
5. Sunu, S.S., Prabhu, E., Jayaraman, V., Gnanasekar, K.I., Seshagiri, T.K., Gnanasekaran, T., *Electrical conductivity and gas sensing properties of MoO₃. Dedicated to Prof. Adolf Mikula, University of Vienna on the occasion of his 60th birthday*. 1. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004. 101(1): p. 161-174.
6. Jodhani, G., Huang, J., Gouma, P., *Flame Spray Synthesis and Ammonia Sensing Properties of Pure α -MoO₃ Nanosheets*. Journal of Nanotechnology, 2016. 2016: p. 5.
7. Llobet, E., Molas, G., Molinas, P., Calderer, J., Vilanova, X., Brezmes, J., Sueiras, J.E., Correig, X., *Fabrication of Highly Selective Tungsten Oxide Ammonia Sensors*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. 147(2): p. 776-779.
8. Wang, C.Y., Zhang, X., Rong, Q., Hou, N.N., Yu, H.Q., *Ammonia sensing by closely packed WO₃ microspheres with oxygen vacancies*. Chemosphere, 2018. 204: p. 202-209.
9. Karunagaran, B., Uthirakumar, P., Chung, S.J., Velumani, S., Suh, E.K., *TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia*. Materials Characterization, 2007. 58(8): p. 680-684.
10. Biskupski, D., Herbig, B., Schottner, G., Moos, R., *Nanosized titania derived from a novel sol-gel process for ammonia gas sensor applications*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. 153(2): p. 329-334.
11. Lassesson, A., Schulze, M., Van Lith, J., Brown, S.A., *Tin oxide nanocluster hydrogen and ammonia sensors*. Nanotechnology, 2007. 19(1): p. 015502.
12. Hijazi, M., Stambouli, V., Rieu, M., Tournier, G., *Sensitive and Selective Ammonia Gas Sensor Based on Molecularly Modified SnO₂*. Proceedings, 2017. 1(4): p. 399.
13. Chen, T.Y., Chen, H.I., Hsu, C.S., Huang, C.C., Wu, J.S., Chou, P.C., Liu, W.C., *Characteristics of ZnO nanorods-based ammonia gas sensors with a cross-linked configuration*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. 221: p. 491-498.

14. Partridge, A.C., Jansen, M.L., Arnold, W.M., *Conducting polymer-based sensors*. Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems, 2000. 12(1-2): p. 37-42.
15. Baibarac, M., Gomez-Romero, P., *Nanocomposites based on conducting polymers and carbon nanotubes: From fancy materials to functional applications*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006. 6(2): p. 289-302.
16. Salvatierra, R.V., Oliveira, M.M., Zarbin, A.J.G., *One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films*. Chemistry of Materials, 2010. 22(18): p. 5222-5234.
17. Salvatierra, R.V., Souza, V.H.R., Matos, C.F.; Oliveira, M.M., Zarbin, A.J.G., *Graphene chemically synthesized from benzene at liquid-liquid interfaces*. Carbon, 2015. 93: p. 924-932.
18. Cava, C.E., Salvatierra, R.V., Alves, D.C.B., Ferlauto, A.S., Zarbin, A.J.G., Roman, L.S., *Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection*. Carbon, 2012. 50(5): p. 1953-1958.
19. Valentini, L., Armentano, I., Kenny, J.M., *Sensors for sub-ppm NO₂ gas detection based on carbon nanotube thin films*. Applied Physics Letters, 2003. 82(6): p. 961-963.
20. Chopra, S., McGuire, K., Gothard, N., Rao, A.M., *Selective gas detection using a carbon nanotube sensor*. Applied Physics Letters, 2003. 83(11): p. 2280-2282.
21. Collins, P.G., Bradley, K., Ishigami, M., Zettl, A., *Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes*. Science, 2000. 287(5459): p. 1801-1804.
22. Stejskal, J., Gilbert, R.G., *Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report)*. Pure and Applied Chemistry, 2002. 74(5): p. 857-867.
23. Al-Mashat, L., Shin, K., Kalantar-zadeh, K., Plessis, J.D., Han, S.H., Kojima, R.W., Kaner, R.B., Li, D., Gou, X., Ippolito, S.J., Wlodarski, W., *Graphene/Polyaniline Nanocomposite for Hydrogen Sensing*. Journal of Physical Chemistry C, 2010. 114(39): p. 16168-16173.
24. Domingues, S.H., Salvatierra, R.V., Oliveira, M.M., Zarbin, A.J.G., *Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization*. Chemical Communications, 2011. 47(9): p. 2592-2594.
25. Domingues, S.H., *Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno*, em Programa de Pós Graduação em Química. Departamento de Química. 2013, UFPR. p. 102.
26. Salvatierra, R.V., Zarbin, A.J.G., Oliveira, M.M., *Nanocompósitos de Nanotubos de Carbono e Polianilina Obtidos por Polimerização Interfacial.*, in *32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. 2009, Sociedade Brasileira de Química (SBQ): Fortaleza - CE.
27. Cava, C.E., Possagno, R., Schnitzler, M.C., Roman, P.C., Oliveira, M.M., Lepiensky, C.M., Zarbin, A.J.G., Roman, L.S., *Iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: Electrical properties and memory devices*. Chemical Physics Letters, 2007. 444(4-6): p. 304-308.

28. Canestraro, C.D., Schnitzler, M.C., da Luz, M.G.E., Zarbin, A.J.G., *Carbon nanotubes based nanocomposites for photocurrent improvement*. Applied Surface Science, 2006. 252(15): p. 5575-5578.
29. Lopes, L.C., da Silva, L.C., Vaz, B.G., Oliveira, A.R.M., Oliveira, M.M., Rocco, M.L.M., Orth, E.S., Zarbin, A.J.G., *Facile room temperature synthesis of large graphene sheets from simple molecules*. Chemical Science, 2018. 9(37): p. 7297-7303.
30. Lim, J.Y., Mubarak, N.M., Abdullah, E.C., Nizamuddin, S., Khalid, M., Inamuddin, *Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018. 66: p. 29-44.
31. Manawi, Y.M., Ihsanullah, Samara, A., Al-Ansari, T., Atieh, M.A., *A Review of Carbon Nanomaterials' Synthesis via the Chemical Vapor Deposition (CVD) Method*. Materials, 2018. 11(5): p. 822.
32. Eising, M., *Dispositivos sensores de gases baseados no compósito nanotubos de carbono/polianilina*, em Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. 2014, Universidade Federal do Paraná.
33. Li, J., Lu, Y.J., *Carbon Nanotube Based Chemical Sensors for Space and Terrestrial Applications*. 35 Years of Chemical Sensors - an Honorary Symposium for Professor Jiri Janata's 70th Birthday Celebration, 2009. 19(6): p. 7-15.
34. Saraswathi, P.G.R., *Polyaniline-carbon nanotube composites*. Pure and Applied Chemistry, 2008. 80(11).
35. Andre, R.S., Shimizu, F.M., Miyazaki, C.M., Riul, A., Manzani, D., Ribeiro, S.J.L., Oliveira, O.N., Mattoso, L.H.C., Correa, D.S., *Hybrid layer-by-layer (LbL) films of polyaniline, graphene oxide and zinc oxide to detect ammonia*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. 238: p. 795-801.
36. Ganhua, L., Leonidas, E.O., Junhong, C., *Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors*. Nanotechnology, 2009. 20(44): p. 445502.
37. Huang, X., Hu, N., Gao, R., Yu, Y., Wang, Y., Yang, Z., Kong, E.S.W., Wei, H., Zhang, Y., *Reduced graphene oxide-polyaniline hybrid: Preparation, characterization and its applications for ammonia gas sensing*. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(42): p. 22488-22495.
38. Gautam, M., Jayatissa, A.H., *Ammonia gas sensing behavior of graphene surface decorated with gold nanoparticles*. Solid-State Electronics, 2012. 78: p. 159-165.
39. Wu, Z., Chen, X., Zhu, S., Zhou, Z., Yao, Y., Quan, W., Liu, B., *Enhanced sensitivity of ammonia sensor using graphene/polyaniline nanocomposite*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013. 178: p. 485-493.
40. Janata, J.r., *Principles of chemical sensors*. 2nd ed. 2009, Dordrecht. New York: Springer. xv, 373 p.
41. Dorf, R.C., *The electrical engineering handbook. Third ed. Sensors, nanoscience, biomedical engineering, and instruments*. The electrical engineering handbook series. 2006, Boca Raton: CRC/Taylor & Francis.

42. Kalantar-zadeh, K., *Sensors : an introductory course*. 2013, New York: Springer.
43. Ho, C.K.I., Michalel, T., Kelley, M.J., Hughes, R.C., *Review of Chemical Sensors for In-Situ Monitoring of Volatile Contaminants*. 2001: Albuquerque, New Mexico. p. 33.
44. Neri, G., *First Fifty Years of Chemoresistive Gas Sensors*. *Chemosensors*, 2015. 3(1): p. 1.
45. Dey, A., *Semiconductor metal oxide gas sensors: A review*. *Materials Science and Engineering: B*, 2018. 229: p. 206-217.
46. Technology. Acesso em 16/08/2016]. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7664417&Type=IR-SPEC&Index=1>.
47. Muxel, A. A. , Alfaya, Antonio A. S., *Identificador viausl de gás amônia*. 2010: Brazil.
48. Llobet, E., Ivanov, P.T., Vilanova, X., Brezmes, J., *Screen-printed nanoparticle tin oxide films for high-yield sensor microsystems*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003. 96(1): p. 94-104.
49. Huang, L., Jiang, P., Wang, D., Luo, Y., Li, M., Lee, H., Gerhardt, R.A., *A novel paper-based flexible ammonia gas sensor via silver and SWNT-PABS inkjet printing*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014. 197: p. 308-313.
50. Tang, Y. L., Li, Z.J., Ma, J.Y., Guo, Y.J., Fu, Y.Q., Zu, X.T., *Ammonia gas sensors based on ZnO/SiO₂ bi-layer nanofilms on ST-cut quartz surface acoustic wave devices*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014. 201: p. 114-121.
51. Tao, L.M., Niu, F., Zhang, D., Wang, T.M., Wang, Q.H., *Amorphous covalent triazine frameworks for high performance room temperature ammonia gas sensing*. *New Journal of Chemistry*, 2014. 38(7): p. 2774-2777.
52. Widmer, S., Dorrestijn, M., Camerlo, A., Urek, Š.K., Lobnik, A., Housecroft, C.E., Constable, E.C., Scherer, L.J., *Coumarin meets fluorescein: a Förster resonance energy transfer enhanced optical ammonia gas sensor*. *Analyst*, 2014. 139(17): p. 4335-4342.
53. Lee, S.K., Chang, D., Kim, S.W., *Gas sensors based on carbon nanoflake/tin oxide composites for ammonia detection*. *Journal of Hazardous Materials*, 2014. 268: p. 110-114.
54. Sharma, S., Hussain, S., Singh, S., Islam, S.S., *MWCNT-conducting polymer composite based ammonia gas sensors: A new approach for complete recovery process*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014. 194: p. 213-219.
55. Han, S., Huang, W., Shi, W., Yu, J., *Performance improvement of organic field-effect transistor ammonia gas sensor using ZnO/PMMA hybrid as dielectric layer*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014. 203: p. 9-16.
56. Mishra, S.K., Tripathi, S.N., Choudhary, V., Gupta, B.D., *SPR based fibre optic ammonia gas sensor utilizing nanocomposite film of PMMA/reduced graphene oxide prepared by in situ polymerization*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014. 199: p. 190-200.
57. Wang, Y., Zhang, L., Hu, N., Wang, Y., Zhang, Y., Zhou, Z., Liu, Y., Shen, S., Peng, C., *Ammonia gas sensors based on chemically*

- reduced graphene oxide sheets self-assembled on Au electrodes.* Nanoscale Research Letters, 2014. 9(1): p. 251.
58. Talwar, V., Singh, O., Singh, R.C., *ZnO assisted polyaniline nanofibers and its application as ammonia gas sensor.* Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. 191: p. 276-282.
 59. Abdulla, S., Mathew, T.L., Pullithadathil, B., *Highly sensitive, room temperature gas sensor based on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNTs) nanocomposite for trace-level ammonia detection.* Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. 221: p. 1523-1534.
 60. Chou, P., Chen, H.I., Liu, I.P., Chen, C.C., Liou, J.K., Hsu, K.S., Liu, W.C., *On the Ammonia Gas Sensing Performance of a RF Sputtered NiO Thin-Film Sensor.* IEEE Sensors Journal, 2015. 15(7): p. 3711-3715.
 61. Patil, U.V., Ramgir, N.S., Karmakar, N., Bhogale, A., *Room temperature ammonia sensor based on copper nanoparticle intercalated polyaniline nanocomposite thin films.* Applied Surface Science, 2015. 339: p. 69-74.
 62. Das, M., Sarkar, D., *One-pot synthesis of zinc oxide - polyaniline nanocomposite for fabrication of efficient room temperature ammonia gas sensor.* Ceramics International, 2017. 43(14): p. 11123-11131.
 63. Sankar Ganesh, R., Navaneethan, M., Patil, V.L., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C., Kawasaki, S., Patil, P.S., Hayakawa, Y., *Sensitivity enhancement of ammonia gas sensor based on Ag/ZnO flower and nanoellipsoids at low temperature.* Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. 255: p. 672-683.
 64. Chen, H.I., Hsiao, C.Y., Chen, W.C., Chang, C.H., Chou, T.C., Liu, I.P., Lin, K.W., Liu, W.C., *Characteristics of a Pt/NiO thin film-based ammonia gas sensor.* Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. 256: p. 962-967.
 65. Blanc, J.P., Derouiche, N., Hadri, A.E., Germain, J.P., Maleysson, C., Robert, H., *Study of the action of gases on a polypyrrole film.* Sensors and Actuators B: Chemical, 1990. 1(1): p. 130-133.
 66. Lubentsov, B.Z., Timofeeva, O.N., Khidekel, M.L., *Conducting polymer interaction with gaseous substances II. PANI-H₂O, PANI-NH₃.* Synthetic Metals, 1991. 45(2): p. 235-240.
 67. Alix, A., *Proceedings of the international conference on science and technology of synthetic metals Water absorption study in polyaniline.* Synthetic Metals, 1989. 29(1): p. 457-462.
 68. Travers, J.P., Nechtschein, M., *Proceedings of the Conference on Electronic Processes in Conducting Polymers Water effects in polyaniline: A new conduction process.* Synthetic Metals, 1987. 21(1): p. 135-141.
 69. Angelopoulos, M., *Proceedings of the Conference on Electronic Processes in Conducting Polymers Polyaniline: Processability from aqueous solutions and effect of water vapor on conductivity.* Synthetic Metals, 1987. 21(1): p. 21-30.
 70. Adhikari, B., Majumdar, S., *Polymers in sensor applications.* Progress in Polymer Science, 2004. 29(7): p. 699-766.

71. Kukla, A.L., Shirshov, Y.M., Piletsky, S.A., *Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films*. Sensors and Actuators B-Chemical, 1996. 37(3): p. 135-140.
72. Nicolas-Debarnot, D., Poncin-Epaillard, F., *Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors*. Analytica Chimica Acta, 2003. 475(1–2): p. 1-15.
73. Zhu, Y. , Murali, S. , Cai, W. , Li, X. , Suk, J. W., Potts, J. R. and Ruoff, R. S., *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications*. Advanced Materials, 2010. 22(35): p. 3906-3924.
74. Calvert, P.D., *Polymers for new materials*. Polymer, 1994. 35(21): p. 4484-4488.
75. Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J., *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977(16): p. 578-580.
76. Wan, M., *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*. 2008: Springer - Tsinghua University Press, Beijing.
77. Dai, L., *Intelligent macromolecules for smart devices. From materials synthesis to devices applications*, ed. Springer. 2004. 496.
78. Padilla, R.M.A., *Estudo de Transporte de Carga de Polímeros de Polianilina in Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica*. 2011, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro.
79. Kricheldorf, H.R., Nuyken, O., Swift, G., *Handbook of polymer synthesis*. 2nd ed. Plastics engineering. 2005, New York: Marcel Dekker. viii, 965 p.
80. Heeger, A.J., *Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture)*. Angewandte Chemie-International Edition, 2001. 40(14): p. 2591-2611.
81. Geniès, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis, C., *Polyaniline: A historical survey*. Synthetic Metals, 1990. 36(2): p. 139-182.
82. Phillips, P., Wu, H.L., *Localization and Its Absence: A New Metallic State for Conducting Polymers*. Science, 1991. 252: p. 8.
83. MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *Secondary doping in polyaniline*. Synthetic Metals, 1995. 69(1): p. 85-92.
84. Eising, M., Cava, C.E., Salvatierra, R.V., Zabin, A.J.G., Roman, L.S., *Doping effect on self-assembled films of polyaniline and carbon nanotube applied as ammonia gas sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. 245: p. 25-33.
85. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Avouris, P., *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*. Topics in applied physics. 2001, Berlin ; New York: Springer. xv, 447 p.
86. Bréchnignac, C.H., Lahmani, M. (Eds.), *Nanomaterials and Nanochemistry*. 2006: Springer. 747.
87. Geim, A.K., Novoselov, K.S., *The rise of graphene*. Nat Mater, 2007. 6(3): p. 183-191.
88. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozovi, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 2004. 306(5696): p. 666-669.

89. Basu, S., Bhattacharyya, P., *Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012. 173: p. 1-21.
90. Xu, J., Wang, Y., Hu, S., *Nanocomposites of graphene and graphene oxides: Synthesis, molecular functionalization and application in electrochemical sensors and biosensors. A review*. Microchimica Acta, 2017. 184(1): p. 1-44.
91. Jeong, H.Y., Lee D.S, Choi, H.K., Lee, D.H., Kim, J.E., Lee, J.Y., Lee, W.J., Kim, S.O., Choi, S.Y., *Flexible room-temperature NO₂ gas sensors based on carbon nanotubes/reduced graphene hybrid films*. Applied Physics Letters, 2010. 96(21): p. 213105.
92. Schedin, F., Geim, A.K., Morozov, S.V., Hill, E.W., Blake, P., Katsnelson, M.I., Novoselov, K.S., *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*. Nature Materials, 2007. 6(9): p. 652-655.
93. Lu, G., Ocola, L.E., Chen, J., *Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets*. Applied Physics Letters, 2009. 94(8): p. 083111.
94. Ko, G., Kim, H.Y., Ahn, J., Park, Y.M., Lee, K.Y., Kim, J., *Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors*. Current Applied Physics, 2010. 10(4): p. 1002-1004.
95. Dan, Y., Lu, Y., Kybert, N.J., Luo, Z., Charlie Johnson, A.T., *Intrinsic Response of Graphene Vapor Sensors*. Nano Letters, 2009. 9(4): p. 1472-1475.
96. Zheng, L.X., O'Connell, M.J., Doorn, S.K., Liao, X.Z., Zhao, Y.H., Akhadow, E.A., Hoffbauer, M.A., Roop, B.J., Jia, Q.X., Dye, R.C., Peterson, D.E., Zhu, Y.T., *Ultralong single-wall carbon nanotubes*. Nature Materials, 2004. 3(10): p. 673-676.
97. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature 1991. 354: p. 3.
98. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Charlier, J.C., Hernández, E., *Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2004. 362(1823): p. 2065-2098.
99. Baughman, R.H., Zakhidov, A.A., de Heer, W.A., *Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications*. Science, 2002. 297(5582): p. 787-792.
100. Pereira, L.F.C. Ferreira, M.S., *Electronic transport on carbon nanotube networks: A multiscale computational approach*. Nano Communication Networks, 2011. 2(1): p. 25-38.
101. Guerin, H., Poche, H.L., Pohle, R., Bernard, L.S., Buitrago, E., Ramos, R., Dijon, J., Ionescu, A.M., *High-yield, in-situ fabrication and integration of horizontal carbon nanotube arrays at the wafer scale for robust ammonia sensors*. Carbon, 2014. 78: p. 326-338.
102. O'Connell, M., *Carbon nanotubes : properties and applications*. 2006, Boca Raton, FL: CRC Taylor & Francis.
103. Seo, J.W., Forró, L., *Chapter 6 Structural properties and nanoelectromechanical systems applications*, in *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science*, S. Saito and A. Zettl, Editors. 2008, Elsevier. p. 135-170.

104. Thostenson, E., Ren, Z., Chou, T.W., *Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review*. Vol. 61. 2001. 1899-1912.
105. Louie, S.G., *Electronic Properties, Junctions, and Defects of Carbon Nanotubes*, in *Topics in Applied Physics 80: Carbon Nanotubes*, M.S. Dresselhaus, Editor. 2001, Springer: New York.
106. S. Chopra, A.P., JGaillard, J., Parker, A., Rao, A.M., *Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia*. Appl. Phys. Lett., 2002. 80.
107. Valentini, L., Armentano, I., Kenny, J.M., Cantalini, C., Lozzi, L., Santucci, S., *Sensors for sub-ppm NO₂ gas detection based on carbon nanotube thin films*. Appl. Phys. Lett., 2003. 82.
108. Chopra, S., McGuire, K., Gothard, N., Rao, A.M., Pham, A., *Selective gas detection using a carbon nanotube sensor*. Appl. Phys. Lett., 2003. 83.
109. Jing Li, Y.L., Ye, Q., Cinke, M., Han, J., Meyyappan, M., *Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection*. Nano Letters, 2003. 3(7): p. 5.
110. Philip G., Collins, K.B., Ishigami, M., Zettl, A., *Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes*. SCIENCE, 2000. 287.
111. Schroeder, V., Savagatrup, S., He, M., Lin, S., Swager, T.M., *Carbon Nanotube Chemical Sensors*. Chemical Reviews, 2019. 119(1): p. 599-663.
112. Bevilaqua, R.C.A., *Modelagem molecular de nanotubos de carbono e porfirinas como nanosensores de gases: uma abordagem de primeiros princípios.*, *Em Ciências Tecnológicas*. 2010, Centro Universitário Franciscano de Santa Maria-RS: Santa Maria - RS.
113. Zengin, H., Zhou, W., Jin, J., Czerw, R., Smith Jr, D.W., Echegoyen, L., Carroll, D.L., Foulger, S.H., Ballato, J., *Carbon Nanotube Doped Polyaniline*. Advanced Materials, 2002. 14(20): p. 1480-1483.
114. Sun, Y., Wilson, S.R., Schuster, D.I., *High Dissolution and Strong Light Emission of Carbon Nanotubes in Aromatic Amine Solvents*. Journal of the American Chemical Society, 2001. 123(22): p. 5348-5349.
115. Salvatierra, R.V., Moura, L.G., Oliveira, M.M., Pimenta, M.A., Zarbin, A.J.G., *Resonant Raman spectroscopy and spectroelectrochemistry characterization of carbon nanotubes/polyaniline thin film obtained through interfacial polymerization*. Journal of Raman Spectroscopy, 2012. 43(8): p. 1094-1100.
116. He, L., Jia, Y., Meng, F., Li, M., Liu, J., *Gas sensors for ammonia detection based on polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes*. Materials Science and Engineering: B, 2009. 163(2): p. 76-81.
117. Silveira, F.Z., Duarte, G.W., Tachinski, C.G., Piletti, R., Fiori Jr, J., Peterson, M., Riella, H.G., Fiori, M.A., *Polyaniline synthesis using hydrofluoric acid as doping agent: Comparative evaluation with polyaniline doped with sulfuric acid*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. 128(1): p. 430-435.
118. Salvatierra, R.V., Cava, C.E. Roman, L.S., Zarbin, A.J.G., *ITO-Free and Flexible Organic Photovoltaic Device Based on High Transparent and Conductive Polyaniline/Carbon Nanotube Thin Films*. Advanced Functional Materials, 2013. 23(12): p. 1490-1499.

119. Liao, Y., Zhang, C., Zhang, Y., Strong, V., Tang, J., Li, X.G., Kalantar-zadeh, K., Hoek, E.M.V., Wang, K.L., Kaner, R.B., *Carbon Nanotube/Polyaniline Composite Nanofibers: Facile Synthesis and Chemosensors*. Nano Letters, 2011. 11(3): p. 954-959.
120. Sun, H., She, P., Xu, K., Shang, Y., Yin, S., Liu, Z., *A self-standing nanocomposite foam of polyaniline@reduced graphene oxide for flexible super-capacitors*. Synthetic Metals, 2015. 209: p. 68-73.
121. Salunkhe, R.R., Hsu, S.H., Wu, K.C.W., Yamauchi, Y., *Large-Scale Synthesis of Reduced Graphene Oxides with Uniformly Coated Polyaniline for Supercapacitor Applications*. ChemSusChem, 2014. 7(6): p. 1551-1556.
122. Yang, Y., Kang, M., Fang, S., Wang, M., He, L., Zhao, J., Zhang, H., Zhang, Z., *Electrochemical biosensor based on three-dimensional reduced graphene oxide and polyaniline nanocomposite for selective detection of mercury ions*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. 214: p. 63-69.
123. Li, R., Liu, L., Yang, F., *Preparation of polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposite and its application in adsorption of aqueous Hg(II)*. Chemical Engineering Journal, 2013. 229: p. 460-468.
124. Mohamed, N.M., Shahid, M.U., Singh, B.S.M., Joseph, E., Saheed, M.S.M., Yar, A., Bashiri, R., *Polyaniline (PANI)/reduced graphene oxide (rGO) composite as a counter electrode for dye solar cells*. Journal of Physics: Conference Series, 2018. 1123: p. 012012.
125. Atkins, P.W., De Paula, J., *Atkins' Physical chemistry*. 7th ed. 2002, Oxford ; New York: Oxford University Press. xxi, 1149 p.
126. Hu, H., Trejo, M., Nicho, M.E., Saniger, J.M., García-Valenzuela, A., *Adsorption kinetics of optochemical NH³ gas sensing with semiconductor polyaniline films*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002. 82(1): p. 14-23.
127. Thomson, J.J., *XL. Cathode Rays*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1897. 44(269): p. 293-316.
128. Drude, P., *Zur Elektronentheorie der Metalle*. Annalen der Physik, 1900. 306(3): p. 566-613.
129. Swart, J.W., *Semicondutores: Fundamentos e, técnicas e aplicações*. 2008, Campinas: Editora da Unicamp.
130. Kirkpatrick, S., *Classical Transport in Disordered Media: Scaling and Effective-Medium Theories*. Physical Review Letters, 1971. 27(25): p. 1722-1725.
131. Guichard, D., *An Introduction to Combinatorics and Graph Theory*. 2017.
132. Pozrikidis, C., *An Introduction to Grids, Graphs and Networks*. 2014 Oxford University Press.
133. O'Callaghan, C., Rocha, C.G., Manning, H.G., Boland, J.J., Ferreira, M.S., *Effective medium theory for the conductivity of disordered metallic nanowire networks*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. 18(39): p. 27564-27571.
134. Matos, C.F., Galembeck, F., Zarbin, A.J.G., *Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between natural rubber and graphene or graphene oxide*. Carbon, 2014. 78: p. 469-479.

135. Lemes, N.H.T., Oliveira, J.M., Braga, P., *Volume calculation in van der waals equation by the cardano method*. *Quimica Nova*, 2010. 33(6): p. 1325-1329.
136. Chinn, D., DuBow, J., Liess, M., Josowicz, M., Janata, J., *Comparison of Chemically and Electrochemically Prepared Polyaniline. Films. 1. Electrical Properties*. *Chemistry of Materials*, 1995. 7(8): p. 1504-1509.
137. Colle, R., Parruccini, P., Benassi, A., Cavazzoni, C., *Optical Properties of Emeraldine Salt Polymers from Ab Initio Calculations: Comparison with Recent Experimental Data*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007. 111(11): p. 2800-2805.
138. Lindfors, T., Kvarnström, C., Ivaska, A., *Raman and UV-vis spectroscopic study of polyaniline membranes containing a bulky cationic additive*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002. 518(2): p. 131-138.
139. Xie, H.Q., Ma, Y.M., Guo, J.S., *Secondary doping phenomena of two conductive polyaniline composites*. *Synthetic Metals*, 2001. 123(1): p. 47-52.
140. Xia, Y., Wiesinger, J.M., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., *Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method*. *Chemistry of Materials*, 1995. 7(3): p. 443-445.
141. Ullah, H., Shah, A.A., Bilal, S., Ayub, K., *DFT Study of Polyaniline NH₃, CO₂, and CO Gas Sensors: Comparison with Recent Experimental Data*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. 117(45): p. 23701-23711.
142. Gu, F., Yin, X., Yu, H., Wang, P., Tong, L., *Polyaniline/polystyrene single-nanowire devices for highly selective optical detection of gas mixtures*. *Optics Express*, 2009. 17(13): p. 11230-11235.
143. Zeng, F.W., Liu, X.X., Diamond, D., Lau, K.T., *Humidity sensors based on polyaniline nanofibres*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010. 143(2): p. 530-534.
144. Yang, Z., Coutinho, D.H., Sulfstede, R., Balkus, K.J. Ferraris, J.P., *Proton conductivity of acid-doped meta-polyaniline*. *Journal of Membrane Science*, 2008. 313(1-2): p. 86-90.
145. Srivastava, S., Sharma, S.S., Kumar, S., Agrawal, S., *Characterization of gas sensing behavior of multi walled carbon nanotube polyaniline composite films*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(19): p. 8444-8450.
146. Wu, T.M., Lin, Y.W., Liao, C.S., *Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites*. *Carbon*, 2005. 43(4): p. 734-740.
147. Mariano, L.C., Salvatierra, R.V., Cava, C.E., Koehler, M., Zarbin, A.J.G., Roman, L.S., *Electrical Properties of Self-Assembled Films of Polyaniline/Carbon Nanotubes Composites*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. 118(43): p. 24811-24818.
148. Šeděnková, I., Prokeš, J., Trchová, M., Stejskal, J., *Conformational transition in polyaniline films – Spectroscopic and conductivity studies of ageing*. *Polymer Degradation and Stability*, 2008. 93(2): p. 428-435.

149. Kieffel, Y., Travers, J.P., Ermolieff, A., Rouchon, D., *Thermal aging of undoped polyaniline: Effect of chemical degradation on electrical properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. 86(2): p. 395-404.
150. Chabukswar, V.V., Pethkar, S., Athawale, A.A., *Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001. 77(3): p. 657-663.
151. Bhadra, J., Al-Thani, N.J., Madi, N.K., Al-Maadeed, M.A., *High performance sulfonic acid doped polyaniline-polystyrene blend ammonia gas sensors*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016. 27(8): p. 8206-8216.
152. Prasad, G.K., Radhakrishnan, T.P., Kumar, D.S., Krishna, M.G., *Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005. 106(2): p. 626-631.
153. Šeděnková, I., Trchová, M., Stejskal, J., *Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies*. Polymer Degradation and Stability, 2008. 93(12): p. 2147-2157.
154. Lu, X., Ng, H.Y., Xu, J., He, C., *Electrical conductivity of polyaniline-dodecylbenzene sulphonic acid complex: thermal degradation and its mechanism*. Synthetic Metals, 2002. 128(2): p. 167-178.
155. Gupta, V., Miura, N., *Influence of the microstructure on the supercapacitive behavior of polyaniline/single-wall carbon nanotube composites*. Journal of Power Sources, 2006. 157(1): p. 616-620.
156. Lee, H.S., Yun, C.H., Kim, H.M., Lee, C.J., *Persistence Length of Multiwalled Carbon Nanotubes with Static Bending*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. 111(51): p. 18882-18887.

ANEXOS

DIVULGAÇÃO DE RESULTADOS

Resultados deste trabalho estão sendo divulgados em participações em congressos e em forma de artigos. Também foi realizado um pedido de patente, como segue a seguir:

- XIV Brazilian MRS meeting. *Composites of multiwall carbon nanotubes and polyaniline applied as ammonia (NH₃) gas sensor*. 2015. Congresso;
- XV Brazilian MRS meeting. *Influence of MWCNT:PANI ratio in sensors applied to ammonia (NH₃) detection*. 2016. Congresso;
- XV Brazil MRS Meeting. *Doping effect on self-assembled films of polyaniline and carbon nanotube applied as ammonia gas sensor*. 2017. Congresso;
- I Workshop Paranaense sobre Nanomateriais e Materiais Funcionais. *Polianilina e nanomateriais de carbono como base para dispositivos sensores de amônia (NH₃)*. 2018. Simpósio;
- Artigo publicado: Eising, M., Cava, C. E., Salvatierra, R. V., Zarbin, A. J. G., Roman, L. S., *The Doping Effect on Self-assembled Films of Polyaniline and Carbon Nanotube applied as Ammonia Gas Sensor*. *Sensors and Actuators B* 245 (2017) 25–33;
- Artigo em fase de finalização: Eising, M., Cava, C. E., O'Callaghan, C., Ferreira, M. S., Schmidt, A. Salvatierra, R. V., Zarbin, A. J. G., Roman, L. S., *Influence of MWCNT presence and MWCNT:PANI ratio (or clusters size) in sensors applied to ammonia (NH₃) detection*;
- Patente: Eising, M.; Roman, L.S.; Salvatierra, R.V.; Zarbin, A. J.; Cava, C.E. *Dispositivo sensor de gás amônia (NH₃) baseado em compósito formado por nanotubos de carbono e polianilina*. 2015, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020150109601, título: "*Dispositivo sensor de gás amônia (NH₃) baseado em compósito formado por nanotubos de carbono e*

polianilina", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 13/05/2015.

COMANDOS ARDUINO®

Medidas com somente ciclos, temperatura ambiente e sem umidade.

```
//Programa: válvulas, LCD e temperatura simultâneo
#include <Wire.h> //Carrega biblioteca Wire
#include <LiquidCrystal_I2C.h> //Carrega a biblioteca LiquidCrystal_I2C
//Portas ligadas aos pinos S dos reles
int porta_rele1 = 7;
int porta_rele2 = 6;
int porta_rele3 = 5;
int porta_rele4 = 4;
int i = 0;
float tempoinicial = 0.0;
float tempo1, tempo2 = 0.0;
const int LM35 = A0;
float temperatura;
LiquidCrystal_I2C lcd(0x27,2,1,0,4,5,6,7,3, POSITIVE);
void setup()
{
  //Define pinos para os reles como saídas
  pinMode(porta_rele1, OUTPUT);
  pinMode(porta_rele2, OUTPUT);
  pinMode(porta_rele3, OUTPUT);
  pinMode(porta_rele4, OUTPUT);
  Serial.begin(9600); // inicializa a comunicação serial sensor LM35
  lcd.begin (16,2); //Define o número de colunas e linhas do LCD
}
void loop ()
```

```

{
    digitalWrite(porta_rele1, HIGH); //liga rele 1 inicia medida com gás base
    while ( i<6) { //numero de ciclos
        tempo1 = millis();
        temperatura = (float(analogRead(LM35))*5/(1023))/0.01; //Equação temperatura
        LM35 arduino
        tempo2 = millis();
        Serial.print("Temp.:");
        Serial.println(temperatura);
        Serial.print("Leitura do millis atual: ");
        Serial.println(millis());
        // Informações no display
        lcd.setBacklight(HIGH); // liga luz do display
        lcd.setCursor(0,0); // inicia a palavra na posição coluna 0 e linha 0
        lcd.print("Medida ON");
        lcd.setCursor(10,0);
        lcd.print("T=");
        lcd.print(temperatura); //informa o valor atual da Temperatura na câmara
        lcd.setCursor(0,1); // inicia a palavra na coluna 0 linha 1
        lcd.print("Ciclo atual:");
        lcd.setCursor(13,1);
        lcd.print(i+1); // Mostra o ciclo atual, sendo que i começa em zero (adota o
        primeiro ciclo sendo 1)
        if(millis() > tempoinicial + 10000) // tempo de gás base
        {
            digitalWrite (porta_rele2, HIGH); //Liga rele 2 válvula de escape de pressão
        }
        if(millis() > (tempoinicial + 11500)) // 1,5 segundos tempo de escape

```

```

{
digitalWrite (porta_rele3, HIGH); //liga rele 3 entrada gás a ser medido
}

if(millis() > (tempoinicial + 12000)) //tempo de simultaneidade entre valvula de escape
e válvula de gás base

{
digitalWrite (porta_rele2, LOW); //desliga rele 2 fecha válvula de escape
}

if(millis() > (tempoinicial + 17000)) // tempo de gás medido (gás medido mais gas
base)

{
digitalWrite (porta_rele3, LOW); //desliga rele 3 fecha válvula gás medido
i = i+1; // contagem dos ciclos
tempoinicial = millis();
}
}

digitalWrite (porta_rele1, LOW); //desliga rele 1 e fim da medida

lcd.clear(); //Limpa a tela
lcd.setCursor(1,0);
lcd.print("Fim da Medida!");
}

```

SCRIPT MATHEMATICA® PARA MODELO DE CONDUÇÃO

(*Função para tamanho do cluster (Csize para cluster sem presença de amônia e ASize para cluster com presença de amônia) obtidos por dados experimentais*)

$$CSize[\rho_]= 0.04 *(\rho)^{1.9} + 1;$$

$$ASize[\rho_]= 0.04 *(\rho)^{1.9} + 1;$$

Rin[\rho_,res_]= res * CSize[\rho]; (*Resistência interna do cluster sem amonia*)
(*Rin depende linearmente do tamanho do cluster. 'res' é a resistividade *)

RinA[Rin]= 2 * Rin; (*Resistência interna com amonia, o valor 2 é umaumento de 100% em Rin, pelos dados experimentais sabe-se quanto cada proporção aumenta entre Rin e RinA*)

(* Resistência de contato 'Rc' decresce para algum valor constante. 'M' é um multiplicador, limita a resistência limite *)

(* Considerando as três condições. 1: 'Rc' com nanotubos em clusters pequenos. 2: 'Rc' entre clusters médios, sem nanotubos no contato. 3: 'Rc' entre clusters grandes sem nanotubos no contato *)

(* Função linear para 'Rc' e 'RCA' *)

(*Rc[\rho_,CR_]=CR*Piecewise[{{1/CSize[6],\rho<6},{1/CSize[\rho],6\le\rho\le12},{1/CSize[12],\rho\ge12}}];

RcA[\rho_,CR_]=CR*Piecewise[{{1/ASize[6],\rho<6},{1/ASize[\rho],6\le\rho\le12},{1/ASize[12],\rho\ge12}}];*)

(* Função quadrática para gerar 'Rc' que aumenta e diminui de acordo com o tamanho dos clusters e se 'Rc' é dominado por nanotubos ou somente contato entre polímero *)

$$Rc[\rho_,M_]= M *(20 *\rho-\rho^2);$$

(*M=(RcA/Rc)*) (*Para forma com nanotubos através de clusters pequenos sem amonia Rc[\rho_,M_]=M*(20*\rho-\rho^2);*)

(*Para forma com nanotubos pequenos dentro somente de um cluster sem amonia Rc[\rho_,M_]=M*(100-5*\rho)*)

(*Para forma com nanotubos através de clusters pequenos com amonia RcA[\rho_,M_]=M*(20*\rho-\rho^2)*)

(*Para forma com nanotubos pequenos dentro somente de um cluster com amonia RcA[\rho_,M_]=M*(100)-5*\rho*)

ClusterContact[\rho_,W_]=W/CSize[\rho]+1; (*Quantidade de clusters entre os eletrodos, sem presença de amônia*)

ClusterParallel[ρ _,H_]=H/CSize[ρ]; (*Quantidade de caminhos para condução em paralelo, sem presença de amônia*)

AClusterContact[ρ _,W_]=W/ACSize[ρ]+1; (*Quantidade de clusters entre os eletrodos, com presença de amônia*)

AClusterParallel[ρ _,H_]=H/ACSize[ρ]; (*Quantidade de caminhos para condução em paralelo, com presença de amônia*)

(*resistance of one path is ClusterContact*Rc+(XClusterContact-1)*Rin*)

Rpath[ρ _,M_,CR_,res_]=(ClusterContact[ρ ,80]*Rc[ρ ,M]+(ClusterContact[ρ ,80])*Rin[ρ ,res])/ClusterParallel[ρ ,2500]; (*R0: Resistência do dispositivo, nesse caso, 80um de separação entre eletrodos, e comprimento do canal do eletrodo de comprimento 2,5mm*)

ARpath[ρ _,M_,CR_,res_]=(AClusterContact[ρ ,80]*RcA[ρ ,M]+(AClusterContact[ρ ,80])*Rin[ρ ,res])/AClusterParallel[ρ ,2500]; (*resistencia do dispositivo com amônia*)

ARTIGO PUBLICADO



Doping effect on self-assembled films of polyaniline and carbon nanotube applied as ammonia gas sensor



Marcelo Eising^a, Carlos Eduardo Cava^{b,*}, Rodrigo Villegas Salvatierra^c, Aldo José Gorgatti Zarbin^c, Lucimara Stolz Roman^{a,d}

^a PIPE, Federal University of Paraná (UFPR), CP 19011, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil

^b Department of Materials Science and Engineering, Technological Federal University of Paraná (UTFPR), 86036-370 Londrina, PR, Brazil

^c Department of Chemistry, Federal University of Paraná (UFPR), CP 19081, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil

^d Department of Physics, Federal University of Paraná (UFPR), CP 19044, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 September 2016

Received in revised form

24 December 2016

Accepted 21 January 2017

Available online 25 January 2017

Keywords:

Polyaniline

Carbon

Nanotube

Ammonia

Sensor

ABSTRACT

Here, composites based on carbon nanotubes and polyaniline films were tested as ammonia gas sensors with three different doping approaches (sulfuric acid, camphorsulfonic acid and *m*-cresol). The polyaniline high sensitivity to ammonia combined with the stability of the carbon nanotube increased the sensors reproducibility when compared to a regular polyaniline. The sensor in which the doping was performed by camphorsulfonic acid, presented the best sensor response for ammonia gas (418%) when compared to the others. This result is addressed to the better polymer configuration achieved by this procedure. The device's operation in low concentrations of ammonia indicates a strong adsorption process with a limit of detection of 4 ppm.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ammonia gas (NH₃) is present in many industrial activities and also in the natural decomposition of organic matter. Its concentration over 35 ppm by volume of environmental air, combined with 15 min of exposition, represents a risk for human health. In order to detect such a small amount of gas, sensors with great efficiency and quick response are required. There are many ways to detect a gas, such as chromatography, mass spectrometry technologies, electrochemical sensors, mass sensors and optical sensors. Low cost devices, such as infrared sensors, may present some issues when the application demands accuracy. These problems are related to the low absorption profile of ammonia. Electrochemical detectors using polymeric films have advantages, such as the possibility to work at room temperature and the possibility to detect a large amount of gas. Polyaniline (PANI) is one of the most indicated materials to detect the ammonia gas. PANI is a well-known material due to its high conductivity, easy synthesis, low cost and high reactivity with gases, such as ammonia. All

these characteristics make it an extraordinary material to work as an active layer in gas sensing applications [1]. One of the first studies about the interaction between PANI, ammonia gas and water were presented by Lubentsov, B.Z. et al. [2] as well as others [3–5] with satisfactory results regarding sensor response, when compared with polypyrrole [6]. PANI can interact with protonating or deprotonating agents which induces changes on its conductivity. However, polyaniline thin films can present a lack of conductivity just some hours after the film's preparation. This phenomenon is associated with the polyaniline deprotonation on air and the poor charge transport between the polymer chains. One possible solution to this issue is the use of carbon nanotubes (CNTs) in order to increase the charge transport on these films. Thus, the combination of stability and high conductivity of carbon nanotubes with the high reactivity of polyaniline films is a promising solution to achieve better results for gas sensor applications. Previous research indicates that composites formed by PANI and other materials can be used as active layer on ammonia gas sensors. These composites present better results than conventional materials due to the synergistic properties of this union. PANI:TiO₂ [7,8], PANI:ZnO [9], and PANI with graphene [10] are examples of this composite. A good example is provided by the composite PANI:MWCNTs, applied as ammonia sensor [11], in which the

* Corresponding author.

E-mail address: carloscava@utfpr.edu.br (C.E. Cava).

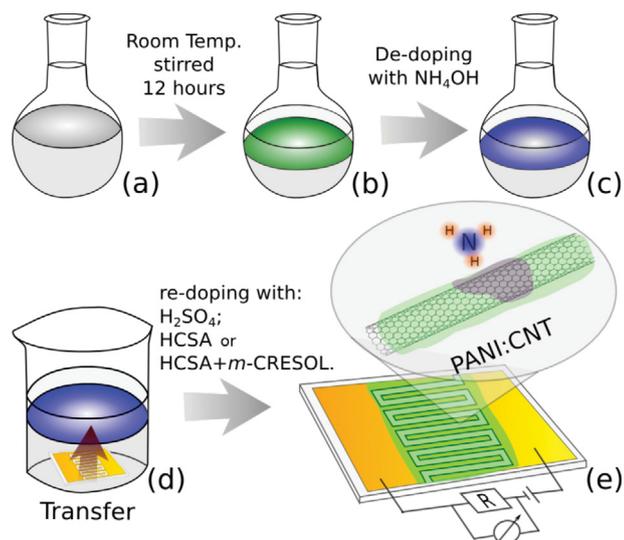


Fig. 1. Scheme of the PANI:CNT device production steps. Here (a) represents the interfacial PANI:CNT production, (b) the film on its conductive form emeraldine salt phase; (c) the deprotonated PANI:CNT film on its nonconductive form of emeraldine base; (d) the film being transferred to the interdigitated electrode and (e) the interdigitated electrode with the PANI:CNT film on its conductive form due to the re-doping. The highlighted graph represents the CNT covered by a PANI thin film that interacts with ammonia gas.

detection range is between 0.2 and 15 ppm. Recently, we reported the production of polyaniline/carbon nanotube (PANI:CNT) thin films using the interfacial polymerization method [12]. This synthesis produces high-quality polyaniline/carbon nanotubes films with high optical transmittance (89% at 550 nm) and a low electrical sheet resistance ($295 \Omega/\text{sq}$) [13,14]. PANI can be easily doped by an external agent increasing or decreasing its conductivity. MacDiarmid and his group dedicated many efforts in order to understand the doping and secondary doping effects on polyaniline [15–19]. In these studies the conductivity's change phenomenon is explained by morphological and electronic modifications promoted by the doping agent. Regarding the application of PANI:CNT composites as gas sensors, one remaining question is the relationship between the sensor response to ammonia and the doping approach. In order to resolve this question, we present here a study about PANI:CNT films doped by the three most common doping approaches and their relation to the sensor response to NH_3 .

2. Material and methods

The PANI:CNT thin films were obtained using the interfacial polymerization as described in our previous work [12]. In this work, we used multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) from CNTCOTM with diameters up to 40 nm and length between 1 and 25 μm . A dispersion of 0.35 mg of CNTs in 20 mL of toluene was achieved by using an ultrasonic bath and at the end of this process, 35 μL of aniline were added into the dispersion. The aqueous solution for this reaction was prepared separately using 1.0 mg of ammonium persulfate dissolved in 20 mL of H_2SO_4 1.0 mol L^{-1} . The CNT:aniline dispersion was added to the aqueous phase and magnetically stirred at 300 rpm for 12 h. After this, it was possible observe a green film at the liquid–liquid interface (see the representation at Fig. 1). In order to study the effect of the different doping mechanisms, the PANI:CNT film was deprotonated (emeraldine base) by the substitution of the aqueous phase for a NH_4OH 1.0 mol L^{-1} aqueous solution. The film was then washed several times with

deionized water until the films achieve $\text{pH}=7$ as represented at Fig. 1(c). The three-phase system (toluene/film/water), now deprotonated, was transferred into a beaker in which the substrate (interdigitated electrodes) was already placed, as represented at Fig. 1(d). The substrates were lifted in the direction of the film, which remained under the substrate due to its good adhesion and let to dry at room temperature, under reduced pressure (desiccator). After the production of three samples with the PANI:CNT films, produced with the same synthesis parameters, at the emeraldine base form deposited under the interdigitated electrodes, the three different approaches of doping were performed. The first and the second approaches consisted in re-doping the sample washing the film with a solution of sulfuric acid (H_2SO_4 1.0 mol L^{-1}) and camphorsulfonic acid (HCSA 1.0 mol L^{-1}) respectively. The third approach involved the washing of the film using HCSA and *m*-cresol as a re-doping agent. The interdigitated electrodes covered with the three version of PANI:CNT films re-doped were let to dry at room temperature and reduced pressure. The polyaniline film without CNT was produced using 60 μL of aniline. A previous test performed by us showed that it is not possible to produce a consistent polyaniline film using 35 μL of aniline without CNT in the same route of synthesis. The sensor's characterization system was performed by a sensor probe into a tubular system, where the gas admission is controlled by solenoid valves and flowmeters, as presented in our previous work [20]. The mixture of air and NH_3 was achieved by using a cylinder with a diluted amount of NH_3 (1878 ppm) in air. The gas from this cylinder was then mixed again with a new amount of air, using automated rotameters, in order to produce the desired mixture of NH_3 and air. The sensor probe monitored the changes in the device's electrical resistance during the gas flow using an AgilentTM multimeter. A homemade software controls the gas entrance and the device's measurement simultaneously. The gas sensors measurements consisted in monitoring the device's electrical resistance in a controlled environment, when the sample was exposed to a well-defined mixture of ammonia gas and air intercalated with dry air. In order to make the sensor analyses the required amount of NH_3 was mixed at dry air, which are used as base gas in all measurements. The humidity effect on these devices are considered separately. The sensor response, which is the perceptual changing at the electrical resistance in both atmospheres, was used as reference in order to study these devices. Here the sensor response is set as the difference between the electrical resistance of the analyzed gas (R) and the electrical resistance at dry air (R_0). The result of this difference is divided by R_0 and named the response of the device which is presented as percentage. The interdigitated electrodes were obtained by regular photolithography using commercial glass as substrate with a sputtered Chromium/Gold thin film. All the electrodes have an active area of 10 mm^2 and the spacing between each band is 100 μm .

The morphological analyses were performed using an Atomic Force Microscope (AFM) – ShimadzuTM and a Scanning Electron Microscope (SEM) – TESCANTM. The Raman spectroscopy was performed in a RenishawTM equipment, with an Ar^+ laser and wavelength of 514.5 nm, power of 1 mW, focused by a 50 \times objective lens with 1 μm of spatial resolution. The Visible and Ultraviolet Spectroscopy (UV–Vis) were performed in a ShimadzuTM equipment, in the spectral range from 200 to 1100 nm. After the set-up of the best PANI:CNT ratio and the structural characterization (SEM, Raman and UV–Vis spectroscopy) the process of de-doping and re-doping was performed. As showed at Fig. 1(c) and (d), after achieving the base emeraldine form the three devices of PANI:CNT film, produced with the same synthesis parameters, were submitted to three different doping agents. The analyses of these results are discussed in the next section.

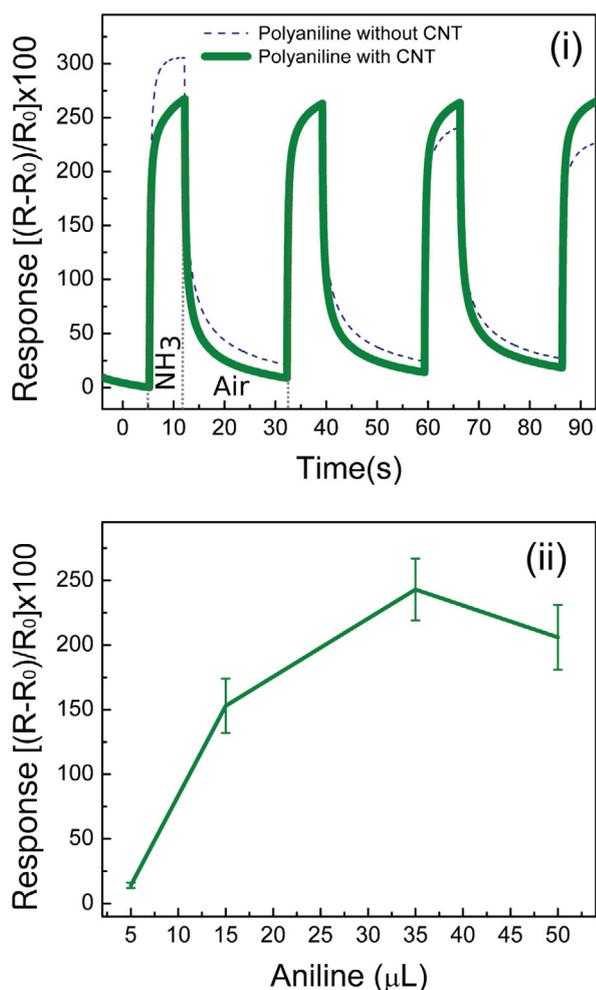


Fig. 2. Sensor response versus time for (i) devices of self-assembled PANI:CNT (solid line); PANI (dashed line) and (ii) PANI:CNT using different aniline volume at the synthesis. All measurements were done switching between the atmospheres of 1000 ppm of NH₃ and dry air at 25 °C. All devices were previously doped by H₂SO₄.

3. Results and discussion

3.1. Self-assembled films of PANI:CNT

Self-assembled films of PANI:CNT produced by interfacial polymerization have advantages when compared to the single-phased methods. As previously described in some other studies [12,14,21], this method allows the carbon nanotubes to participate in the polymerization at the liquid–liquid interface. Here, the monomer (aniline) and oxidant (ammonium persulfate) are in distinct phases (organic/aqueous) and react when they are in contact. The produced thin film has enough elasticity that allows it to be transferred to any substrate by passing it through the liquid/film/liquid interface. This method can also produce pure polyaniline films. The sensor response measurement for the polyaniline films synthesized by the interfacial polymerization method, but, without CNT is presented at Fig. 2(i). This result indicated a sensitivity decrease of 79% after 90 min, the same behavior does not occurs at PANI:CNT films produced with the same parameters.

Results like this, and several others [21,22], indicate that the CNTs promoted a better configuration for sensor devices. The reason to achieve better results using CNTs is related to the improvement on the charge transfer between the polymer, the CNT and the electrodes. Indeed, the CNT promotes a better interconnection between the polyaniline clusters improving the charge transfer

in the whole film [23,24]. Thus, it leads to a more stable process of charge transport and interaction between the gas and the polymer which avoids the response's decrease. Concerning Fig. 2(i), it is expected that a sensor without CNT has an initial response higher than those with CNT. A film containing only PANI should promote a higher NH₃ diffusion into the polymer than those with CNT. Thus, more adsorption sites are available and consequently, the initial response is slightly higher (see Fig. 2(i)). The sensor response decrease in time, shown at Fig. 2(i), helps to understand that the addition of CNT, although presenting a slightly smaller response at the beginning, is capable to make the device stable during the measurement. Regarding the charge transfer between the polyaniline and the CNT, studies such as the published by Wu et al. [23], indicated that composites containing doped PANI and 1 wt% of MWCNT, have conductivities 70% higher than regular films of pure PANI. This result can be explained by the effective percolation created between the PANI and the CNT. A recent work published by some of us [24] also corroborates with this fact. In this study, the electrical properties of these composites were studied experimentally and theoretically using different amounts of carbon nanotubes in PANI:CNT composites. This study reveals that by increasing the ratio of CNT/PANI, the electrical conductivity is increased by 5 when compared to pure PANI films due to the better charge transfer between the PANI and the CNT. Calculations considering the Keiser model [25] have shown that the composite conductivity occurs majority through the CNTs. The electrical field between the CNT bundles inside the composite motivates a charge transfer dominated by the tunneling process through the polymer. The study also concludes that 1 wt% of CNT in a matrix of PANI is enough to achieve the percolation limit for electrical conductivity. The aniline/CNT ratio in the reaction affects the final morphology of the film, which also affects the device's response. Different ratios of aniline/CNT were tested in order to choose a composite film to use as reference in all the doping approaches. The study of the aniline/CNT ratio a function of the sensor response is showed at Fig. 2(ii). These results indicated the aniline volume of 35 μL to 35 mg of carbon nanotube as the best ratio for a sensor test with ammonia. This aniline/CNT ratio was chosen as reference for the three performed doping approaches. All sensor response measurements presented at Fig. 2 were done switching the atmospheres of 1000 ppm of NH₃ and dry air. This concentration ensures that all devices are operating on the saturation limit [11]. Thus, all available adsorption sites have at least one adsorbed molecule.

3.2. Doping effect on PANI:CNT conformation

The spectra of the Raman analyses for the PANI:CNT shown at Fig. 3 were performed using the PANI film on its emeraldine base form deposited on a silicon substrate. The measurement was performed between 800 cm⁻¹ and 3000 cm⁻¹, where it was possible to identify the characteristic bands of carbonaceous structures. This spectrum identifies the presence of CNT and the emeraldine base PANI in the composites. At this measurement it is possible to identify the CNT's main modes at 1347 cm⁻¹ (D band), which is attributed to disorder in sp² carbons; 1575 cm⁻¹ (G band) attributed to C–C stretching and 2693 cm⁻¹ (G' band), which is attributed to the overtone of the D band [26]. At Fig. 3(ii) the region between 1000 cm⁻¹ and 1700 cm⁻¹ is highlighted where the main Raman active modes related with PANI were evidenced. The band at 1615 cm⁻¹, attributed to carbon/carbon simple bonds of benzene rings and the band at 1579 cm⁻¹, corresponds to carbon/carbon double bonds of quinoid rings. At 1490 cm⁻¹ it is possible to find the band attributed to carbon/nitrogen double bonds of the not protonated quinoid rings, 1266 cm⁻¹, attributed to carbon/nitrogen bonds of diamina benzene rings (reduced form), 1222 cm⁻¹, which

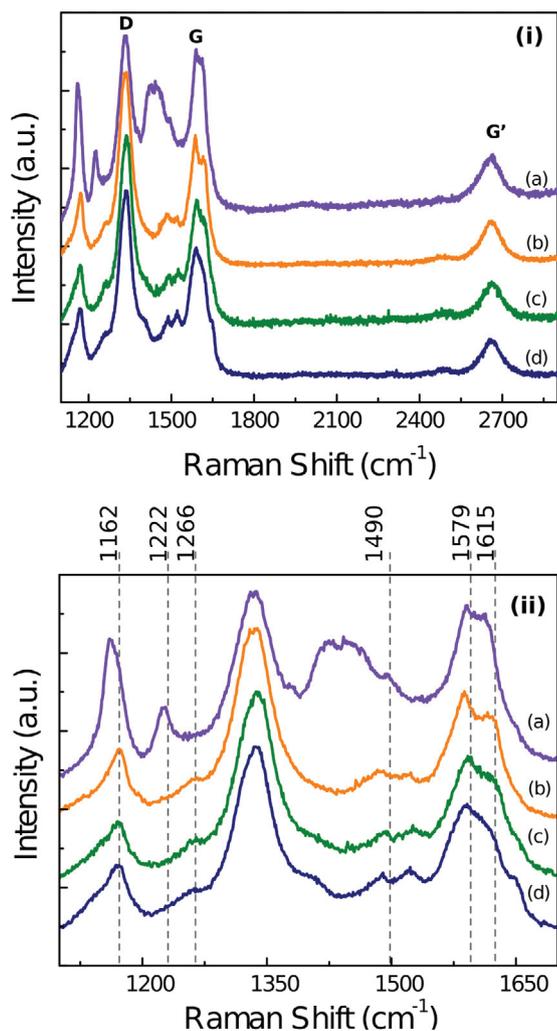


Fig. 3. Raman spectra of self-assembled PANI:CNT thin films on these forms: (a) emeraldine base de-doped using NH_4OH ; (b) emeraldine salt re-doped using H_2SO_4 ; (c) emeraldine salt re-doped using HCSA; (d) emeraldine salt re-doped using HCSA + *m*-cresol. The spectra (i) emphasize the main modes of the CNTs present at the sample and the spectra (ii) indicate the main modes of the PANI.

is the main characteristic peak of emeraldine base PANI. Lastly, the band at 1162 cm^{-1} corresponds to C–H deformation [27].

The doping process can be identified in the Raman spectra (Fig. 3(ii)) by some spectral changes from the undoped sample (emeraldine base PANI) to the doped samples (HCSA, H_2SO_4 and HCSA + *m*-cresol). The mode at 1222 cm^{-1} (C–N stretching in emeraldine base) and the merged bands in the $1430\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ range (C=N stretching in quinoid-type rings), are only present in the emeraldine base PANI (undoped state) spectrum [28]. The doping also affects the C–H deformation mode which are shifted from lower wavenumber in the undoped sample ($\sim 1145\text{ cm}^{-1}$) to 1162 cm^{-1} in the doped PANI/CNT. Other spectral features are hindered by the CNT modes contribution, such as D and G bands. Two weak modes are also observed at the $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 1645\text{ cm}^{-1}$, which could be related to the presence of cross-linked structures (phenazine-like) within the polymer.

The PANI:CNT film absorption spectra on its emeraldine base and salt form are shown at Fig. 4. The band at 270 nm , which corroborates the presence of CNT in these composites, is strongly attenuated by the PANI presence. In addition, it is possible to identify peaks related to PANI in its emeraldine base form and emeraldine salt form as described below. From the spectra of each PANI form, there is a transition between the two forms after the

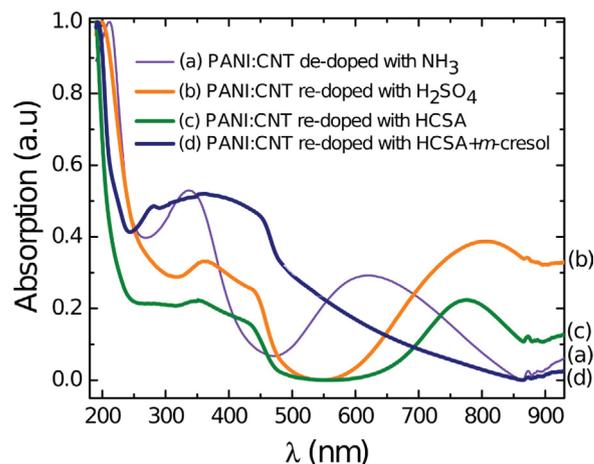


Fig. 4. Absorption spectra for self-assembled PANI:CNT thin films on these forms: (a) emeraldine base de-doped using NH_4OH ; (b) emeraldine salt re-doped using H_2SO_4 ; (c) emeraldine salt re-doped using HCSA; (d) emeraldine salt re-doped using HCSA + *m*-cresol.

doping process. The characteristic emeraldine base form spectrum includes a peak in 330 nm (3.76 eV ; electronic transition $\pi \rightarrow \pi^*$), and a peak in 610 nm (2.0 eV ; attributed to the excited transition state $\pi B \rightarrow \pi Q$, where πB is referred to benzenoid ring π orbital and πQ is referred to quinoid ring π orbital). Regarding the PANI emeraldine salt form absorption spectrum, the absorption peak in 610 nm (2.0 eV) disappears due to the quinoid rings changes to semiquinoid structures (due to the doping), giving place to an absorption peak in 780 nm (1.57 eV) referred to $\pi B \rightarrow \pi R$ transition, where πR is related to polaronic band created in the doping process. Also regarding the $\pi B \rightarrow \pi R$ transitions, it is possible to identify peaks in 440 nm (2.82 eV), and, in 355 nm (3.5 eV), the peak correspondent to the bandgap transition. It is a band that remains when the emeraldine base is converted into the emeraldine salt PANI [29–32]. The HCSA + *m*-cresol re-doping creates delocalized carriers, increasing its conductivity and consequently the band at 780 nm moves to the near infrared, Fig. 4(d). The absorption spectra analysis for PANI:CNT composites indicated the success of all re-doping process (changed the PANI from emeraldine base form to the emeraldine salt form). The analyses of the results for these three different approaches when applied to sensing ammonia gas are discussed as it follows.

In order to exclude a possible non-ohmic behavior on these devices, measurements of electrical current versus voltage ($I \times V$) were performed. Fig. 5 shows the ohmic behavior of these devices in this voltage range (0.0 V to 1.0 V , log-log $I \times V$ comparative). Here, it is also possible to notice the high conductivity of re-doping devices using HCSA + *m*-cresol if compared to the others.

3.3. Doping effect on PANI:CNT gas sensor

The three samples, each with a different re-doping, were tested as a gas sensor interacting with ammonia. In order to perform this measurement, the equipment was calibrated to use dry air intercalated with a preselected mixture of ammonia gas and dry air. In order to compare all devices, the ammonia/air relation was set to 1000 ppm during the measurements and the electrical resistance was continuously monitored. The time versus response measurements for all devices of PANI:CNT with the three kinds of re-doping is showed at Fig. 6.

As expected, all devices showed a higher resistivity in contact with the ammonia gas than with dry air. At this measurement, the NH_3 interacts with PANI promoting a deprotonation and reverting the polymer to its emeraldine base form, which leads to an

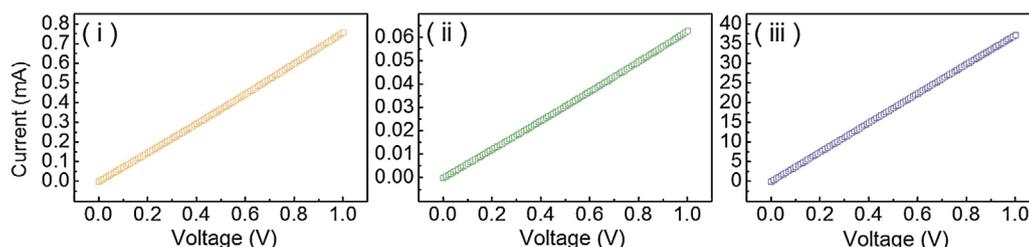


Fig. 5. Characteristic current intensity versus voltage curve for the self-assembled PANI:CNT thin films with the re-doping approach using H_2SO_4 , HCSA and HCSA + *m*-cresol.

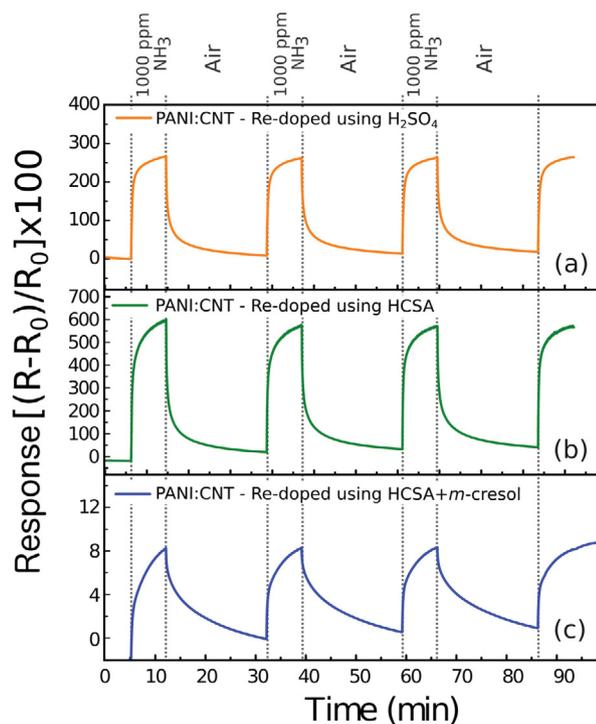


Fig. 6. Sensor response versus time for the self-assembled PANI:CNT thin films with the re-doping approach using (a) H_2SO_4 , (b) HCSA and (c) HCSA + *m*-cresol. All measurements were done at $25^\circ C$.

increase on the device's electrical resistance [33]. The ammonia gas reacts with the dopant proton H^+ consuming the available charge carriers and consequently, reducing the total device's conductivity [34,1,35]. At Fig. 6 it is possible to identify the better performance achieved by the device re-doping by HCSA. The results extracted of these measurements, such as the average sensitivities, response and recovery time are summarized at Table 1.

The re-doping using HCSA presents the best response when compared to the use of H_2SO_4 and HCSA + *m*-cresol as a dopant. The sensitivity presented by devices re-doped using HCSA is 1.7 times higher when compared to the sulfuric acid doping. This result is attributed to the compromise between the polymer conformation and charge transfer achieved by PANI:CNT re-doped by

Table 1

Sensor characteristics, response, response time (T_{res}) and recovery time (T_{rec}) for devices with different re-doping alternating between dry air and 1000 ppm of ammonia gas at room temperature.

Re-doping agent	Response/%	T_{res}/s	T_{rec}/s
H_2SO_4	243.64 ± 24	121 ± 04	420 ± 20
HCSA	418.16 ± 44	167 ± 12	379 ± 25
HCSA + <i>m</i> -cresol	8.48 ± 0.6	267 ± 13	1045 ± 50

HCSA. The average sensitivities showed at Table 1 do not follow the same behavior of the composites conductivity. It is accepted that H_2SO_4 , HCSA and HCSA + *m*-cresol have a progressive effect on the change of the PANI polymeric conformation, from an compact coil to an expanded coil form, and consequently the conductivity is increased [32,19,18]. Here the results showed at Fig. 5 also indicate this phenomenon. As a more expanded polymeric chain should expose more sites of adsorption, it is acceptable that the expectation of the sensor response will follow the same behavior as the conductivity. However, the same is not observed at the device's response to NH_3 ; the *m*-cresol doping does not promote a better sensor response. This fact can be explained by more than one reason. Firstly, it was observed a partial material removal due to the PANI relatively solubility on this organic compound. The AFM film analyses, Fig. 7, for the three doping approaches. The re-doping using HCSA + *m*-cresol, Fig. 7(iii) revealed a significant reduction of the PANI amount over the CNT net when this procedure is applied.

At Fig. 7(iii) is it possible to observe the shape of some CNTs and some regions without material. Consequently, with less polymer, the number of effective adsorption sites are reduced. Thus, the PANI partial removal contributes to the sensor response decrease on this kind of re-doping. The devices treated with H_2SO_4 and HCSA presented a relatively fast response and recovery time with no significant difference. This corroborates the fact that both re-doping process promoted a similar structure and also the PANI/CNT ratio are the same, which does not occur with the device treated with HCSA + *m*-cresol. The SEM images at Fig. 8 also indicate a PANI removal when the HCSA + *m*-cresol doping is applied.

Secondly, not only the PANI partial removal contributed to the lack of sensitivity when the composite is re-doped by HCSA + *m*-cresol, but also the polymer's conformation. An accurate analysis on the UV-Vis measurement, showed at Fig. 4, can also reveal some complementary information in order to explain the sensor results. As discussed by Xia et al. [16] the absorption band near 780 nm indicated the presence of well located polarons. The composite re-doped using HCSA clearly presents this band, as showed in Fig. 4. Here, it becomes important to restate that the typical absorption site for an negative adsorbate at PANI is the polaron created by the PANI protonation [33]. Thus, an increase at the number of well located polarons can affect directly the sensor response to ammonia [36]. This also are corroborated by the analyses between the sensor results for the other re-doping methods, Fig. 6, and the absorption spectra, Fig. 4. The composite re-doped using H_2SO_4 showed a band near to 780 nm, however, it is a more extended band, which indicates the presence of less well located polarons. The composite re-doped using HCSA + *m*-cresol do not present a band for well located polarons. At this case, the polarons are assumed as free charges, promoting an conduction similar to metals [16]. This fact, proved to be not useful to sensing an gas, since the sensitivity is more affected by the charge location than the polymer conformation. Without a well-defined site of absorption, the probability that the gas interacts with

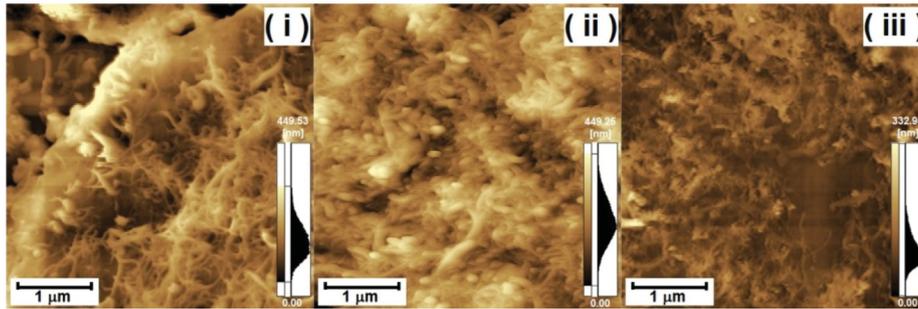


Fig. 7. Atomic Microscopy Force images for the self-assembled PANI:CNT thin films with three different doping approaches, (i) H₂SO₄, (ii) HCSA, and (iii) HCSA + *m*-cresol.

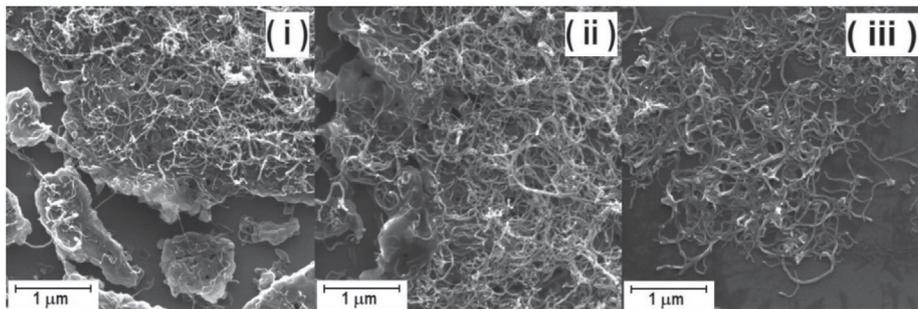


Fig. 8. Scanning Electron Microscopy images for the self-assembled PANI:CNT thin films with three different doping approaches, (i) H₂SO₄, (ii) HCSA, and (iii) HCSA + *m*-cresol. All images have a magnification of 50 kX.

any free charges on the polymer chain increase. Thus, the possibility of identifying the interaction between the gas and the polymer by an electronic change is reduced. The gas molecule which interacts with a free charge does not represent a major change on its electronic configuration, but only a reducing on the charges available. So, this fact implies on a less intensive change on the electrical properties of the composite when exposed to NH₃.

3.4. Low concentrations tests

The device using PANI:CNT re-doped with HCSA as active layer was tested in low concentrations of NH₃ in order to identify its detection limit. The test was performed with different proportions of ammonia in dry air, cycle after cycle. The resulting curves are shown in Fig. 9, with responses of 37, 43, 46 and 52% for 30, 40, 50 and 60 ppm, respectively. The gas concentration increasing showed at inset of Fig. 9 exhibits a linear relation between the logarithmic response and the logarithmic NH₃ concentration. The PANI:CNT film can be considered a heterogeneous surface in which the model of adsorption usually is represented by the Freundlich isotherm. Assuming a direct relation between the adsorption rate and the change of resistance in an electronic gas sensor, it is possible to achieve the Freundlich equation in this form:

$$\frac{R}{R_0} = K[C_{\text{NH}_3}]^{1/n} \quad (1)$$

Assuming the Freundlich equation for low concentration, this result can be fitted using the following equation:

$$\log(R/R_0) = \log K + (1/n) \log C_{\text{NH}_3} \quad (2)$$

Here, R/R_0 is the ratio between the resistances values with and without the ammonia presence, C_{NH_3} is the NH₃ concentration, K and n are constants. At the Freundlich model K is related to the adsorption capacity of the active layer and n indicates if the adsorption is favorable or unfavorable. From the result shown at the inset

of Fig. 9 it is possible to obtain $K=0.818$ and $n=6.62$, which indicates a strong relation between the NH₃ and the PANI:CNT [37–40]. From this model also is possible indicate the detection limit which was found to be 4 ppm of NH₃ at this device (PANI:CNT film re-doped with HCSA). This result was obtained from the extrapolation of the Freundlich model curve.

3.5. Stability measurements

The long-term measurement (see Fig. 10(i)) was performed with 13 cycles and repeated 05 times in consecutive days. The device used on this measurement was prepared 14 months ago without any modification or treatment. During this measurement the

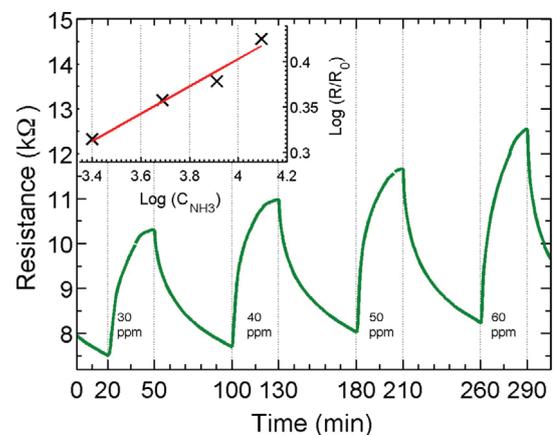


Fig. 9. Resistance versus time for PANI:CNT re-doped with HCSA followed cycles of 30, 40, 50 and 60 ppm of ammonia in dry air. The figure inset is the logarithm of R/R_0 as a function of the logarithm of ammonia concentration. The linear fit yields the parameters for Freundlich adsorption isotherm. The measurement was done at room temperature 25 °C.

Table 2

Comparison of sensor performance for detecting NH_3 , where lists are given of the material used in the sensing device, the doping acid used, response (resp.) response time (T_{res}), recovery time (T_{rec}) and reference. AA = acrylic acid; PSSM = 1:1 poly(4-styrenesulfonate-co-maleic acid).

Device	Acid	resp./%	T_{res}/s	T_{rec}/s	Ref.
PANI:CNT	HCSA	40 (30 ppm)	18	46	Present work
PANI:CNT	HCl	15 (2 ppm)	6	35	Abdulla et al. [43]
PANI:Graphene	HCl	3.6 (20 ppm)	50	23	Wu et al. [44]
PANI	AA	71 (1 ppm)	150	270	Chabukswar et al. [45]
PANI	HCSA	85 (100 ppm)	20	80	Bhadra et al. [46]
PANI	PSSM	35 (5 ppm)	804	1010	Prasad et al. [47]

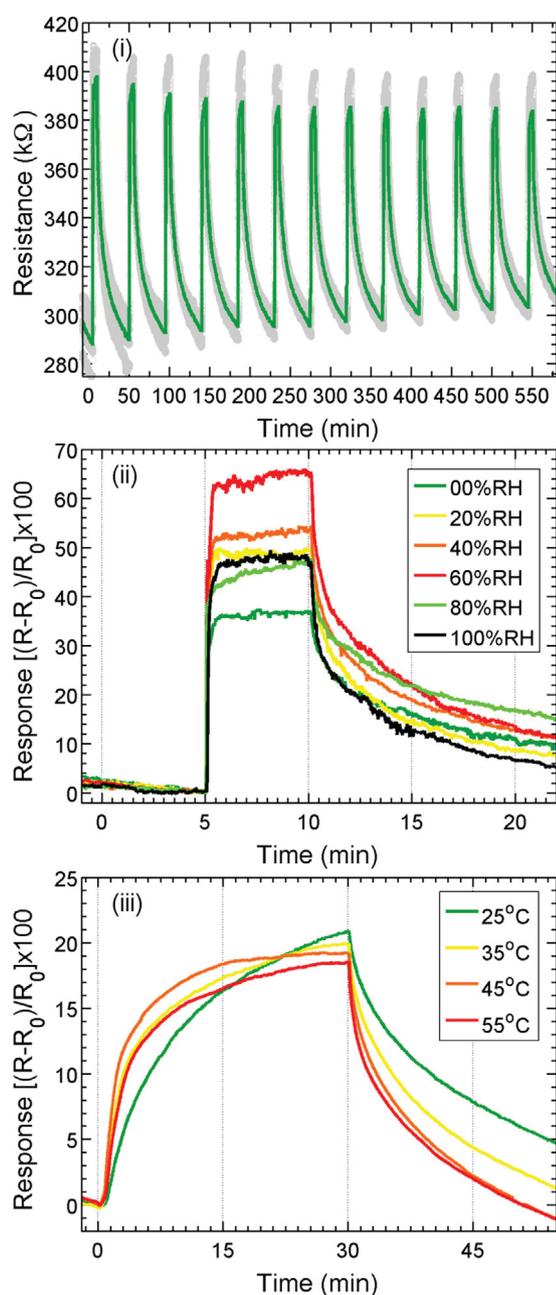


Fig. 10. (i) Resistance versus time for PANI:CNT re-doped with HCSA followed cycles of 1000 ppm of ammonia in dry air. The green curve is the average result for 5 consecutive measurements (curves in light gray). (ii) The sensor response versus time with the addition of humidity during the sensing of NH_3 . (iii) The sensor response versus time at 25, 35, 45, 55 °C. The humidity and long-term test were performed at 25 °C.

sensor response was reduced 5% until the end of the experiment. However, at the beginning of a new measurement the response returns to the initial values. This process is an evidence that not all NH_3 molecules are desorbed during the sensing process at room temperature. After approximately 12 h, the remaining NH_3 molecules are finally desorbed, allowing the device to return to the initial levels of response. The response measurements for NH_3 at moist air intercalated with dry air were performed in order to test the humidity's effect on those devices (see Fig. 10(ii)). According to Zeng, F.W. et al. [41] and Yang, Z. et al. [42], the decrease in electrical resistance is related to the water molecule dissociation into H^+ and OH^- ions which change the charge balance increasing the doping effect of the PANI [43]. This fact leads to an increasing on the sensor response to NH_3 . At high levels of humidity (here higher than 60%RH), it is also possible to observe a decrease in the response due to the water covering onto the active layer which leads to a competitive adsorption against NH_3 . Concerning the NH_3 composite interaction, this water cover can reduce the number of adsorptions sites available and decrease the sensor response. The results shown in Fig. 10(ii) for humidity rates of 80 and 100%RH corroborates with this fact. The sensor response at 25, 35, 45 and 55 °C was tested and shown at Fig. 10(iii). The increase in temperature induces a decrease in resistance. As expected, the absorption/desorption equilibrium is affected by the temperature. In fact, the response and recovery time become faster if compared to the room temperature results due to the modifications at the equilibrium constant motivated by the increase in temperature.

Table 2 summarizes some of the recent results concerning the NH_3 sensing. The results are organized concerning the sensing material and the acid doping approach. From this comparison it is possible to identify the faster response and recovery time achieved by PANI:nano carbon composites. The response to a certain amount of NH_3 is a measurement related to many parameters (i.e. the inter digitated electrodes, the device area or chemical modifications) which makes it difficult to perform a comparative analysis between different works. Another fact observed is that the acid used during the PANI preparation plays an important role on the sensor performance. The present work corroborates with this fact, showing that the doping acid affects the final performance of sensor devices.

4. Conclusions

In summary, composites of PANI:CNT films were tested as an active element in gas sensor devices in order to detect ammonia gas. From the same base emeraldine PANI:CNT film, three distinct approaches of acid re-doping were applied to these films. The analyses revealed that using HCSA as a re-doping agent is more effective than H_2SO_4 or HCSA + *m*-cresol when it concerns the device's response to ammonia gas. This result is addressed to the preservation of the initial amount of PANI on the composite and the well located polarons promoted by this dopant agent. The PANI:CNT sensor re-doped with the HCSA presented a strong interaction with NH_3 with a detection limit of 4 ppm.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the financial support of CNPq, CAPES, F. Araucária and the INCT-Nanocarbono (CNPq). We also thank the Microscopy Center of UFPR. M. Eising would like to thank Luiz Carlos Mariano and Fabio Lisboa.

References

- [1] A. Kukla, Y. Shirshov, S. Piletsky, Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films, *Sens. Actuators B: Chem.* 37 (3) (1996) 135–140, [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)80128-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80128-1).
- [2] B. Lubentsov, O. Timofeeva, M. Khidekel', Conducting polymer interaction with gaseous substances. II. PANI-H₂O, PANI-NH₃, *Synth. Met.* 45 (2) (1991) 235–240, [http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779\(91\)91808-N](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779(91)91808-N).
- [3] B. Adhikari, S. Majumdar, Polymers in sensor applications, *Prog. Polym. Sci.* 29 (7) (2004) 699–766, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002>.
- [4] A. Kukla, Y. Shirshov, S. Piletsky, Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films, *Sens. Actuators B: Chem.* 37 (3) (1996) 135–140, [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)80128-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80128-1).
- [5] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, *Anal. Chim. Acta* 475 (1–2) (2003) 1–15, [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01229-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01229-1).
- [6] J. Blanc, N. Derouiche, A.E. Hadri, J. Germain, C. Maleysson, H. Robert, Study of the action of gases on a polypyrrole film, *Sens. Actuators B: Chem.* 1 (1) (1990) 130–133, [http://dx.doi.org/10.1016/0925-4005\(90\)80187-5](http://dx.doi.org/10.1016/0925-4005(90)80187-5).
- [7] H. Tai, Y. Jiang, G. Xie, J. Yu, X. Chen, Z. Ying, Influence of polymerization temperature on NH₃ response of PANI/TiO₂ thin film gas sensor, *Sens. Actuators B: Chem.* 129 (1) (2008) 319–326, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2007.08.013>.
- [8] J. Gong, Y. Li, Z. Hu, Z. Zhou, Y. Deng, Ultrasensitive NH₃ gas sensor from polyaniline nanograin enmeshed TiO₂ fibers, *J. Phys. Chem. C* 114 (21) (2010) 9970–9974, <http://dx.doi.org/10.1021/jp100685r>.
- [9] S.B. Kondawar, P.T. Patil, S.P. Agrawal, Chemical vapour sensing properties of electrospun nanofibers of polyaniline/ZnO nanocomposites, *Adv. Mater. Lett.* 5 (7) (2014) 389–395, <http://dx.doi.org/10.5185/amlett.2014.amwc.1037>.
- [10] S. Bai, Y. Zhao, J. Sun, Y. Tian, R. Luo, D. Li, A. Chen, Ultrasensitive room temperature NH₃ sensor based on a graphene–polyaniline hybrid loaded on pet thin film, *Chem. Commun.* 51 (35) (2015) 7524–7527, <http://dx.doi.org/10.1039/C5CC01241D>.
- [11] L. He, Y. Jia, F. Meng, M. Li, J. Liu, Gas sensors for ammonia detection based on polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng.: B* 163 (2) (2009) 76–81, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2009.05.009>.
- [12] R.V. Salvatierra, M.M. Oliveira, A.J. Zarbin, One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films, *Chem. Mater.* 22 (18) (2010) 5222–5234, <http://dx.doi.org/10.1021/cm1012153>.
- [13] V.H.R. de Souza, M.M. Oliveira, A.J.G. Zarbin, Thin and flexible all-solid supercapacitor prepared from novel single wall carbon nanotubes/polyaniline thin films obtained in liquid–liquid interfaces, *J. Power Sources* 260 (2014) 34–42, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.070>.
- [14] R.V. Salvatierra, C.E. Cava, L.S. Roman, A.J.G. Zarbin, Ito-free and flexible organic photovoltaic device based on high transparent and conductive polyaniline/carbon nanotube thin films, *Adv. Funct. Mater.* 23 (12) (2013) 1490–1499, <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201201878>.
- [15] P.-C. Wang, A.G. MacDiarmid, Vapor phase secondary doping of polyaniline (emeraldine salt) thin films with o-chlorophenol investigated by UV-VIS-NIR: effects of primary dopants, substrate surfaces, and pre-treatments of organic vapors, *React. Funct. Polym.* 68 (1) (2008) 201–207, <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.09.002>.
- [16] Y. Xia, J.M. Wiesinger, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Camphorsulfonic acid fully doped polyaniline emeraldine salt: conformations in different solvents studied by an ultraviolet/visible/near-infrared spectroscopic method, *Chem. Mater.* 7 (3) (1995) 443–445, <http://dx.doi.org/10.1021/cm00051a002>.
- [17] J. Feng, A. MacDiarmid, A. Epstein, Conformation of polyaniline: effect of mechanical shaking and spin casting, *Synth. Met.* 1 (84) (1997) 131–132, [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)80680-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80680-7).
- [18] A. MacDiarmid, A.J. Epstein, The concept of secondary doping as applied to polyaniline, *Synth. Met.* 65 (2–3) (1994) 103–116, [http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)90171-6](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779(94)90171-6), workshop on the Metallic Phase of Conducting Polymers.
- [19] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Secondary doping in polyaniline, *Synth. Met.* 69 (1) (1995) 85–92, [http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)02374-8](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779(94)02374-8).
- [20] C.E. Cava, R. Possagno, M.C. Schmitzler, P.C. Roman, M.M. Oliveira, C.M. Lepiensky, A.J. Zarbin, L.S. Roman, Iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: electrical properties and memory devices, *Chem. Phys. Lett.* 444 (4–6) (2007) 304–308, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2007.07.029>.
- [21] Y. Liao, C. Zhang, Y. Zhang, V. Strong, J. Tang, X.-G. Li, K. Kalantar-zadeh, E.M.V. Hoek, K.L. Wang, R.B. Kaner, Carbon nanotube/polyaniline composite nanofibers: facile synthesis and chemosensors, *Nano Lett.* 11 (3) (2011) 954–959, <http://dx.doi.org/10.1021/nl103322b>, PMID: 21288040.
- [22] S. Srivastava, S. Sharma, S. Kumar, S. Agrawal, M. Singh, Y. Vijay, Characterization of gas sensing behavior of multi walled carbon nanotube polyaniline composite films, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (19) (2009) 8444–8450, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.017>.
- [23] T.-M. Wu, Y.-W. Lin, C.-S. Liao, Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites, *Carbon* 43 (4) (2005) 734–740, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.043>.
- [24] L.C. Mariano, R.V. Salvatierra, C.E. Cava, M. Koehler, A.J. Zarbin, L.S. Roman, Electrical properties of self-assembled films of polyaniline/carbon nanotubes composites, *J. Phys. Chem. C* 118 (43) (2014) 24811–24818, <http://dx.doi.org/10.1021/jp502650u>.
- [25] A.B. Kaiser, Thermoelectric power and conductivity of heterogeneous conducting polymers, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 2806–2813, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.40.2806>.
- [26] A. Jorio, L.G. Cancado, Perspectives on Raman spectroscopy of graphene-based systems: from the perfect two-dimensional surface to charcoal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 15246–15256, <http://dx.doi.org/10.1039/C2CP42621H>.
- [27] R.V. Salvatierra, L.G. Moura, M.M. Oliveira, M.A. Pimenta, A.J. Zarbin, Resonant Raman spectroscopy and spectroelectrochemistry characterization of carbon nanotubes/polyaniline thin film obtained through interfacial polymerization, *J. Raman Spectrosc.* 43 (8) (2012) 1094–1100, <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.3144>.
- [28] H.R. Tantawy, A.T. Weakley, D.E. Aston, Chemical effects of a solvent-limited approach to HCl-doped polyaniline nanopowder synthesis, *J. Phys. Chem. C* 118 (2) (2014) 1294–1305, <http://dx.doi.org/10.1021/jp410119n>.
- [29] D. Chinn, J. DuBow, J. Li, J. Janata, M. Josowicz, Comparison of chemically and electrochemically prepared polyaniline films. 2. Optical properties, *Chem. Mater.* 7 (8) (1995) 1510–1518, <http://dx.doi.org/10.1021/cm00056a017>.
- [30] R. Colle, P. Parruccini, A. Benassi, C. Cavazzoni, Optical properties of emeraldine salt polymers from ab initio calculations: comparison with recent experimental data, *J. Phys. Chem. B* 111 (11) (2007) 2800–2805, <http://dx.doi.org/10.1021/jp067847n>.
- [31] T. Lindfors, C. Kvarnström, A. Ivaska, Raman and UV–vis spectroscopic study of polyaniline membranes containing a bulky cationic additive, *J. Electroanal. Chem.* 518 (2) (2002) 131–138, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00704-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00704-5).
- [32] H.-Q. Xie, Y.-M. Ma, J.-S. Guo, Secondary doping phenomena of two conductive polyaniline composites, *Synth. Met.* 123 (1) (2001) 47–52, [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00577-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00577-4).
- [33] H. Ullah, A.-u.-H.A. Shah, S. Bilal, K. Ayub, DFT study of polyaniline NH₃, CO₂, and CO gas sensors: comparison with recent experimental data, *J. Phys. Chem. C* 117 (45) (2013) 23701–23711, <http://dx.doi.org/10.1021/jp407132c>.
- [34] B. Adhikari, S. Majumdar, Polymers in sensor applications, *Prog. Polym. Sci.* 29 (7) (2004) 699–766, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002>.
- [35] F. Silveira, G. Duarte, C. Tachinski, R. Piletti, J. Fiori, M. Peterson, H. Riella, M. Fiori, Polyaniline synthesis using hydrofluoric acid as doping agent: comparative evaluation with polyaniline doped with sulfuric acid, *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (1) (2013) 430–435, <http://dx.doi.org/10.1002/app.38187>.
- [36] F. Gu, X. Yin, H. Yu, P. Wang, L. Tong, Polyaniline/polystyrene single-nanowire devices for highly selective optical detection of gas mixtures, *Opt. Express* 17 (13) (2009) 11230–11235, <http://dx.doi.org/10.1364/OE.17.011230>.
- [37] K.G. Ong, K. Zeng, C.A. Grimes, A wireless, passive carbon nanotube-based gas sensor, *IEEE Sens. J.* 2 (2) (2002) 82–88, <http://dx.doi.org/10.1109/JSEN.2002.1000247>.
- [38] H.K. Boparai, M. Joseph, D.M. O'Carroll, Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles, *J. Hazard. Mater.* 186 (1) (2011) 458–465, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.029>.
- [39] J.-Q. Jiang, C. Cooper, S. Ouki, Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part I: preparation, characterization and phenol adsorption, *Chemosphere* 47 (7) (2002) 711–716, [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00011-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00011-5).
- [40] H. Guerin, H.L. Poche, R. Pohle, L.S. Bernard, E. Buitrago, R. Ramos, J. Dijon, A.M. Ionescu, High-yield, in-situ fabrication and integration of horizontal carbon nanotube arrays at the wafer scale for robust ammonia sensors, *Carbon* 78 (2014) 326–338, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.009>.
- [41] F.-W. Zeng, X.-X. Liu, D. Diamond, K.T. Lau, Humidity sensors based on polyaniline nanofibres, *Sens. Actuators B: Chem.* 143 (2) (2010) 530–534, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2009.09.050>.
- [42] Z. Yang, D.H. Coutinho, R. Sulfstede, K.J.B. Balkus Jr., J.P. Ferraris, Proton conductivity of acid-doped meta-polyaniline, *J. Membr. Sci.* 313 (1–2) (2008) 86–90, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.071>.
- [43] S. Abdulla, T.L. Mathew, B. Pullithadathil, Highly sensitive, room temperature gas sensor based on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNTs) nanocomposite for trace-level ammonia detection, *Sens. Actuators B: Chem.* 221 (2015) 1523–1534, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.002>.
- [44] Z. Wu, X. Chen, S. Zhu, Z. Zhou, Y. Yao, W. Qian, B. Liu, Enhanced sensitivity of ammonia sensor using graphene/polyaniline nanocomposite, *Sens. Actuators B: Chem.* 178 (2013) 485–493, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.014>.
- [45] V. Chabukwar, S. Pethkar, A.A. Athawale, Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor, *Sens. Actuators B: Chem.* 77 (3) (2001) 657–663, [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00780-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00780-8).
- [46] J. Bhadra, N.J. Al-Thani, N.K. Madi, M.A. Al-Maadeed, High performance sulfonic acid doped polyaniline–polystyrene blend ammonia gas sensors, *J.*

Mater. Sci.: Mater. Electron. 27 (8) (2016) 8206–8216, <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-016-4825-6>.

- [47] G. Prasad, T. Radhakrishnan, D.S. Kumar, M.G. Krishna, Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline, *Sens. Actuators B: Chem.* 106 (2) (2005) 626–631, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2004.09.011>.

Biographies

Marcelo Eising received his B.S. degree in physics from Federal University of Paraná in 2005. He also received his M.S. degree in material science and engineering from

Federal University of Paraná in 2014. Currently, he is enrolled in the Ph.D. program of the Federal University of Paraná (UFPR). His research interests include gas sensors, carbon nanotubes and graphene.

Carlos Eduardo Cava received his M.S., and Ph.D. degrees in material science and engineering from the Federal University of Paraná (UFPR) 2006, and 2012, respectively. He is currently the Associate Professor with the material science engineering program, Technological Federal University of Paraná (UTFPR). His current research interests are in nanomaterials gas sensor and solar cells.