

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARCOS VINÍCIUS WOISKI BARCOTE

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS SUBSTRATOS DE QUITOSANA TRANSPARENTES E FLEXÍVEIS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS SENSORES DE GÁS NA DETECÇÃO DE AMÔNIA

CURITIBA

2023

MARCOS VINÍCIUS WOISKI BARCOTE

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS SUBSTRATOS DE QUITOSANA TRANSPARENTES E  
FLEXÍVEIS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS SENSORES DE GÁS NA DETECÇÃO  
DE AMÔNIA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação  
em Física do Setor de Ciências Exatas da Universi-  
dade Federal do Paraná, como requisito parcial para  
a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucimara Stolz Roman.

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Barcote, Marcos Vinícius Woiski

Desenvolvimento de novos substratos de quitosana transparentes e flexíveis para aplicação em dispositivos sensores de gás na detecção de amônia / Marcos Vinícius Woiski Barcote. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Lucimara Stolz Roman

1. Quitosana. 2. Filmes finos. 3. Eletrônica. 4. Amônia. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Roman, Lucimara Stolz. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **MARCOS VINÍCIUS WOISKI BARCOTE** intitulada: "**Desenvolvimento de novos substratos de quitosana transparentes e flexíveis para aplicação em dispositivos sensores de gás na detecção de amônia**", sob orientação da Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre 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, 03 de Março de 2023.

Assinatura Eletrônica

06/03/2023 08:40:52.0

LUCIMARA STOLZ ROMAN

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

06/03/2023 14:16:32.0

CARLOS EDUARDO CAVA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ )

Assinatura Eletrônica

06/03/2023 08:16:29.0

LEANDRO BENATTO

Avaliador Interno Pós-Doc (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*"I am among those who think that science has great beauty.  
A scientist in his laboratory is not only a technician:  
he is also a child placed before natural phenomena  
which impress him like a fairy tale."*

**Marie Curie**

## 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:

A minha família, minha mãe Fernanda e ao meu avô materno Antonio, por todo o apoio e ajuda ao longo deste caminho árduo, sempre valorizando a educação e não medindo esforços para me auxiliar a chegar onde estou agora;

A professora Dr<sup>a</sup> Lucimara Stolz Roman, por aceitar esta empreitada ao me orientar durante um período de pandemia, até que tudo voltasse ao normal através das vacinas, pela dedicação e ajuda, e pela amizade;

A Dr<sup>a</sup> Maiara Bassi Gobara, por ter me aguentado todo esse período, pelos conselhos (apesar de muitos só fui entender depois haha), pela incrível ajuda e amizade;

Ao Dr. Marcelo Eising, pela parceria e ajuda, e pela amizade;

Ao pessoal do centro de microscopia eletrônica (CME), que apesar dos meus caprichos sempre estiveram disponíveis para uma metalização de ouro ou pelas microscopias agendadas rapidamente;

Ao pessoal do Grupo de Química de Materiais (GQM), pela disponibilidade para usar os equipamentos sempre que necessário;

Ao prof. Dr. Helton José Alves, pela possibilidade de colaboração e disponibilidade dos materiais e incrível ajuda no trabalho;

A coordenação e funcionários do PPG Física, pela ajuda e orientação na resolução de diversos problemas;

Aos professores da banca de pré-defesa do projeto, Dr. Cristiano, Dr. Emerson e Dr<sup>a</sup> Maiara pelo aceite em participar;

Aos professores da banca da defesa do projeto, Dr Carlos Eduardo Cava, Dr Helton José Alves, ao Dr. Leandro Benatto e ao Dr Cristiano, pelo aceite em participar;

Aos meus amigos e colegas do mestrado, que apesar de pouco tempo juntos, sendo pelas discussões de teorias, jogando um basquete ou apenas dividindo as intempéries da vida. Em especial para aqueles que dividem sala comigo Jaderson e Luna;

A todos aqueles, que de maneira direta ou indireta me ajudaram a chegar até aqui;

A CAPES, pelo financiamento deste trabalho;

**A todos os meus sinceros agradecimentos.**

*Claro está que não falta energia no mundo.*

*A única coisa que nos falta é o conhecimento necessário para usá-la e convertê-la para nossas  
necessidades... - Yuval Noah Harari*

*O limite do inventor é a capacidade de imaginar o mundo com outros olhos, enfim, inestimável...*

*- Autor Desconhecido*

*Don't panic - Douglas Adams*

## RESUMO

Atualmente, o uso de materiais nocivos ao meio ambiente na fabricação de dispositivos é considerado um dos grandes desafios da eletrônica, por isso a busca por novos substratos de forma geral tem se intensificado, assim como os biodegradáveis, flexíveis e transparentes. Esta dissertação tem como produto as quitosanas de massa média molar (micropartículas) e de baixa massa molar (nanopartículas) para aplicação em substratos de sensores de gás. Neste trabalho, foram desenvolvidos novos substratos flexíveis à base de quitosanas e estudou-se diferentes deposições de materiais orgânicos semicondutores dispersos em meio aquoso, como o PEDOT:PSS e nanopartículas de P3HT. Os polímeros conjugados, tanto para os dispersados em água, quanto os outros, constituem um desafio para a obtenção de filmes finos e homogêneos, muito usados como camada ativa de dispositivos eletrônicos. Aqui foi utilizando a técnica *slot-die coating* para depositar filmes orgânicos das quitosanas que sejam reproduzíveis. Para os polímeros conjugados, a técnica usada para deposição dos filmes foi a de *drop-cast*. Foram analisadas a relação para controlar a superfície e estabilidade dos filmes, a hidrofobicidade dos substratos de quitosanas através da molhabilidade, bem como as propriedades ópticas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes finos nos quais são estudadas as propriedades morfológicas. As propriedades mecânicas e elétricas são estudadas através do método de flexão, para se obter a resistência em relação a flexibilidade dos polímeros. Questões essas que são importantes para produzir novos filmes finos orgânicos que podem ser usados em dispositivos eletrônicos. Como aplicação para este trabalho são desenvolvidos sensores de gás biodegradáveis para detecção de amônia. Este trabalho pode contribuir para o desenvolvimento futuro de sensores para detecção de gases de amônia, ampliando assim a aplicabilidade dos compósitos usados.

**Palavras-chave:** Quitosana, nanopartículas de quitosana, substratos de quitosanas, substratos de nanopartículas de quitosana, filmes finos de quitosanas, eletrônica verde, eletrônica orgânica, substratos flexíveis, substratos transparentes.

## ABSTRACT

Currently, the use of environmentally harmful materials in the manufacture of devices is considered one of the great challenges of electronics, which is why the search for new substrates, in general, has intensified, as well as biodegradable, flexible, and transparent ones. This dissertation has as a product the average molar mass of chitosans (microparticles) and low molar mass (nanoparticles) for application in substrates of gas sensors. In this work, new flexible substrates based on chitosan were developed and different depositions of organic semiconductor materials dispersed in an aqueous medium were studied, such as PEDOT:PSS and P3HT nanoparticles. Conjugated polymers, dispersed in water and others, constitute a challenge for obtaining thin and homogeneous films, widely used as an active layer in electronic devices. Here, the *slot-die coating* technique was used to deposit reproducible organic chitosan films. For the conjugated polymers, the method used for deposition of the films was *drop-cast*. The relationship to control the surface and stability of the films, the hydrophobicity of chitosan substrates through wettability, as well as the optical properties through scanning electron microscopy (SEM) of thin films in which the morphological properties are studied, were analyzed. The mechanical and electrical properties are studied through the bending method, to obtain the resistance to the flexibility of the polymers. These issues are important to produce new organic thin films that can be used in electronic devices. As an application for this work, biodegradable gas sensors for ammonia detection are developed. This work can contribute to the future development of sensors for the detection of ammonia gases, thus expanding the composites' applicability.

**Keywords:**Chitosan, chitosan nanoparticles, chitosan substrates, chitosan nanoparticle substrates, chitosan thin films, green electronics, organic electronics, flexible substrates, transparent substrates.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Em a) temos o $\beta$ – D – glicosamina e em b) temos o $\alpha$ – D – glicosamina. . . . .	25
Figura 2.2 – Formas de obtenção da quitina. . . . .	26
Figura 2.3 – Variações de quitina e quitosana devido a sua solubilidade. . . . .	27
Figura 2.4 – Processo de obtenção da quitosana. . . . .	28
Figura 2.5 – Microscopia eletrônica de varredura sobre quitosana em a) com magnificação de 250x e em b) microscopia eletrônica de transmissão sobre quitosanas. . . . .	31
Figura 2.6 – Representação esquemática de um compósito . . . . .	31
Figura 2.7 – Representação esquemática de aplicações de nanocompósitos. . . . .	32
Figura 2.8 – Representação esquemática das estruturas químicas dos polímeros condutores. . . . .	34
Figura 2.9 – Representação da estrutura química do PEDOT:PSS. . . . .	35
Figura 2.10–Representação esquemática do P3HT . . . . .	36
Figura 2.11–Representação esquemática para síntese verde das NPs de P3HT. . . . .	37
Figura 2.12–Representação esquemática dos métodos em a) <i>spin-coating</i> ; em b) <i>blade-coating</i> e em c) <i>slot-die coating</i> . . . . .	39
Figura 2.13–Em a) espalhamento inelástico (stokes); em b) espalhamento elástico (Rayleigh); em c) espalhamento inelástico (anti-stokes). . . . .	40
Figura 2.14–Espectro Raman para variações de quitosanas. . . . .	41
Figura 2.15–Caracterização de sensores. . . . .	42
Figura 2.16–Curva de resposta para sensores de gás. . . . .	43
Figura 2.17–Curvas de resposta em relação a exposição ao etanol para dispositivos com PEDOT-PSS (a) e PEDOT-PSS-GO (b). . . . .	44
Figura 2.18–Molécula de amônia ( $NH_3$ ). . . . .	45
Figura 3.1 – Fluxograma dos processos a seguir. . . . .	48
Figura 3.2 – Soluções de Quitosana e NPs Quitosana cedidas pelo professor Helton J. Alves para estudo. . . . .	49
Figura 3.3 – Funcionamento do método slot-die coating. . . . .	50
Figura 3.4 – Procedimento para produção dos substratos, (1) impressora por <i>Slot-Die coating</i> configurada para produção, (2) o processo de deposição do filme líquido e por fim (3) secagem. . . . .	51
Figura 3.5 – Técnicas de caracterização . . . . .	51
Figura 3.6 – Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU, centro de microscopia eletrônica (CME) UFPR. . . . .	52
Figura 3.7 – Como funciona o procedimento do UV-Vis . . . . .	53
Figura 3.8 – UV-Vis 2450 Shimadzu GQM-UFPR. . . . .	53
Figura 3.9 – Câmara de simulação climática para degradação desenvolvida pelo grupo DiNE. . . . .	55

Figura 3.10–Procedimento usado para teste de solventes em (1) os substratos com $1\text{cm}^2$ preparados, em (2) os substratos são mergulhados nos solventes e por fim (3) secagem do substrato. . . . .	56
Figura 3.11–Equipamento de microscopia Raman do Centro de Microscopia eletrônica (CME) UFPR. . . . .	57
Figura 3.12–Analisador de Parâmetros ( <i>BI500A Semiconductor Device Parameter Analyzer</i> ). . . . .	58
Figura 3.13–Pinça Tenaz para béquer adaptada para ciclos de flexão. . . . .	59
Figura 3.14–Ângulo de contato para molhabilidade. . . . .	60
Figura 3.15–Processo de desenvolvimento dos sensores. . . . .	61
Figura 3.16–Equipamento teste para sensor de gases, sendo o aparato com display LCD(1), placa Arduíno®(2), válvulas solenoides(3), mangueiras(4), rotâmetros(5), câmara(6), sonda(7), saída de ar/vapores do sistema(8). . . . .	61
Figura 4.1 – Cabeçotes da impressora por <i>Slot-die coating</i> , esquema demonstrando às várias formas e tamanhos dos cabeçotes, sendo o pequeno produzindo um <i>coating</i> de 1-25 mm de largura, para o médio entre 1-50 mm de largura, para o grande de 1-100 mm de largura, para o extra grande de 1-150 mm de largura e XX grande de 1-300 mm de largura. . . . .	63
Figura 4.2 – Substratos desenvolvidos a partir dos métodos citados anteriormente, a) $Q_{\sigma}$ <i>slot die</i> , b) $Q_N$ <i>slot die</i> , c) $Q_{\sigma}$ por <i>drop cast</i> e por fim em d) $Q_N$ por <i>drop cast</i> . . . . .	64
Figura 4.3 – Filme fino de quitosana ( $Q_{\sigma}$ ) desenvolvido pelo método de impressão por <i>Slot-die coating</i> , com o cabeçote extra grande de 1-150 mm de largura. . . . .	65
Figura 4.4 – Filme fino de quitosana ( $Q_N$ ) desenvolvido pelo método de impressão por <i>Slot-die coating</i> , com o cabeçote médio entre 1-50 mm de largura,. . . . .	66
Figura 4.5 – Microscopia eletrônica de varredura para a quitosana ( $Q_{\sigma}$ ) desenvolvida pelo método Drop-Cast com ampliação de 8 kx a) e a espessura da mesma b). . . . .	67
Figura 4.6 – Microscopia eletrônica de varredura para NPs quitosana ( $Q_N$ ) desenvolvida pelo método Drop-Cast com ampliação de 8 kx a) e a espessura da mesma b). . . . .	68
Figura 4.7 – Microscopia eletrônica de varredura para quitosana ( $Q_{\sigma}$ ) desenvolvida pelo método Slot-Die com ampliação de 8 kx a) e a espessura da mesma b). . . . .	68
Figura 4.8 – Microscopia eletrônica de varredura para NPs quitosana com proporção de 5% de álcool isopropílico desenvolvida pelo método Slot-Die com ampliação de 8 kx em a) e a espessura em b); NPs quitosana com proporção de 10% de álcool isopropílico desenvolvida pelo método Slot-Die com ampliação de 8 kx em c) e a espessura em d); NPs quitosana com proporção de 30% de álcool isopropílico desenvolvida pelo método Slot-Die com ampliação de 8 kx em e) e a espessura em f). . . . .	69

Figura 4.9 – Espectroscopia Raman no infra-vermelho para as quitosanas e NPs quitosana desenvolvidas pelos métodos Slot-Die coating e Drop-cast; $\phi$ :anel piranoide; $\nu$ : esticamento; $\delta$ : vibrações no plano de torção; $\omega$ : vibrações fora do plano de torção. . . . .	71
Figura 4.10–Espectroscopia Raman no infra-vermelho para as quitosanas e NPs quitosana desenvolvidas pelos métodos Slot-Die coating e Drop-cast; $\phi$ :anel piranoide; $\nu$ : esticamento; $\delta$ : vibrações no plano de torção; $\omega$ : vibrações fora do plano de torção. . . . .	72
Figura 4.11–Medida de Transmitância para comparação em a) dos substratos de Vidro e Acetato e em b) os substratos desenvolvidos através das quitosanas. . . . .	74
Figura 4.12–Degradação em relação a transmitância NPs Quitosana ( $Q_N$ ) em a) <i>drop-cast</i> e em b) <i>Slot-Die</i> . . . . .	75
Figura 4.13–Degradação em relação a transmitância Quitosana ( $Q_\sigma$ ) em a) <i>Drop-Cast</i> e em b) <i>Slot-Die</i> . . . . .	75
Figura 4.14–Substratos desenvolvidos a partir dos métodos citados anteriormente, em a) $Q_N$ <i>slot-die</i> , em b) $Q_\sigma$ <i>slot-die</i> , em c) $Q_N$ por <i>drop-cast</i> e por fim em d) $Q_\sigma$ por <i>drop-cast</i> após a caixa climática (degradação controlada). . . . .	76
Figura 4.15–Degradação em relação a transmitância normalizada dos substratos de Quitosana. . . . .	76
Figura 4.16–MEV dos substratos desenvolvidos a partir dos métodos citados anteriormente, sendo em: a),c),e),g),i),k) para $Q_N$ <i>slot-die</i> ; b),d),f),h),j),l) para $Q_\sigma$ <i>slot-die</i> . . . . .	78
Figura 4.17–Substratos desenvolvidos a partir dos métodos citados anteriormente usando 10 $\mu$ L de nanopartículas de P3HT, sendo em: a),c) para $Q_N$ <i>slot-die</i> ; b),d) para $Q_\sigma$ <i>slot-die</i> . . . . .	79
Figura 4.18–Ciclos de flexão em relação aos substratos com a camada ativa de PEDOT:PSS.	81
Figura 4.19–Substrato de quitosana flexível. . . . .	82
Figura 4.20–Desenho esquemático do estado da arte do sensor de gás, onde a parte verde representa o substrato verde de quitosanas desenvolvido, a parte amarela representa o depósito de ouro por sputtering e no meio em cima do gap de 1 mm está a camada ativa de PEDOT:PSS em azul. . . . .	82
Figura 4.21–Dispositivo sensor de gás para detecção de amônia desenvolvido a partir do substrato de acetato (PET) em a), em b) a curva de resposta e em c) a resposta para 1 ciclo. . . . .	83
Figura 4.22–Dispositivo sensor de gás para detecção de amônia desenvolvido a partir do substrato de vidro em a), em b) a curva de resposta e em c) a resposta para 1 ciclo. . . . .	83

Figura 4.23–Curvas para detecção do gás de amônia usando como substrato quitosana $Q_{\sigma}$ desenvolvida pelo método slot-die coating em a), em b) a curva de resposta e em c) a resposta para 1 ciclo. . . . .	84
Figura 4.24–Curvas para detecção do gás de amônia usando como substrato quitosana $Q_{\sigma}$ desenvolvida pelo método drop-cast em a), em b) a curva de resposta e em c) a resposta para 1 ciclo. . . . .	84
Figura 4.25–Curvas para detecção do gás de amônia usando como substrato quitosana $Q_N$ desenvolvida pelo método slot-die coating em a), em b) a curva de resposta e em c) a resposta para 1 ciclo. . . . .	85
Figura 4.26–Curvas para detecção do gás de amônia usando como substrato quitosana $Q_N$ desenvolvida pelo método drop-cast em a), em b) a curva de resposta e em c) a resposta para 1 ciclo. . . . .	86
Figura 4.27–Curvas em relação a 1 ciclo para o gás teste. . . . .	86
Figura A.1–Micrografias de MEV para os substratos desenvolvidos a partir dos métodos citados anteriormente, em a) $Q_N$ slot-die, em b) $Q_{\sigma}$ slot-die, em c) $Q_N$ por drop-cast e por fim em d) $Q_{\sigma}$ por drop-cast após a caixa climática (degradação controlada). . . . .	107
Figura A.2–Microscopia eletrônica de varredura com magnificação aumentada em 30kx dos substratos $Q_N$ por slot-die coating após mergulhados nos solventes a) Acetona; b) Álcool Isopropílico; c) Álcool Etílico; d) Diclorobenzeno; e) Clorofórmio; f) Tolueno. . . . .	108
Figura A.3–Microscopia eletrônica de varredura com magnificação aumentada em 30kx dos substratos $Q_{\sigma}$ por slot-die coating após mergulhados nos solventes a) Acetona; b) Álcool Isopropílico; c) Álcool Etílico; d) Diclorobenzeno; e) Clorofórmio; f) Tolueno. . . . .	108
Figura B.1 –Grupo de Dispositivos Nanoestruturados da Universidade Federal do Paraná (DiNE UFPR). . . . .	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Níveis de exposição da amônia ( $NH_3$ ) . . . . .	46
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

WWF	<i>World Wide Fund for Nature</i>
ONU	Organização das Nações Unidas
FiSA	<i>Food ingredients South America Summit</i>
WFP	<i>World Food Program</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
S.C.	<i>Spin-coating</i>
D.C.	<i>Drop-casting</i>
S.D.	<i>Slot-die coating</i>
RNA	ácido ribonucleico
DNA	ácido desoxirribonucleico
NPs	nanopartículas
GD	grau de desacetilação
MM	massa molecular
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado)
PSS	Poli(estireno sulfonado)
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PPM	Partículas por milhão

Dex	dexametasona
P3HT	poli(3-hexiltiofeno)
CNT	<i>carbon nanotubes</i>
1D	unidimensional
2D	bidimensional
3D	isodimensional
GO	Óxido de Grafeno
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
GQM	Grupo de Química de Materiais
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
DiNE	Grupo de Dispositivos Nano-Estruturados
UFPR	Universidade Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
$\eta$	viscosidade intrínseca
k	constante
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
NH <sub>3</sub>	Amônia anidra
°C	Graus Celsius
S%	sensitividade
R <sub>f</sub>	resistência final
R <sub>0</sub>	resistência inicial
Q <sub><math>\sigma</math></sub>	quitosana de média massa molar
Q <sub>N</sub>	NPs de quitosana de mínima massa molar
nm	nanômetros
mm	milímetros
cm	centímetros
m	metros
ms	milissegundos
s	segundos
min	minutos
mL	mililitros

$\phi$	anel piranóide
$\nu$	alongamento
$\gamma, \omega$	vibrações de flexão <b>fora</b> do plano
$\delta$	vibrações de flexão <b>no</b> plano
HB	ligação de hidrogênio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>APRESENTAÇÃO</b>	<b>21</b>
1.1	Objetivos Gerais	23
1.1.1	Objetivos Específicos	23
<b>2</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>24</b>
2.1	Desenvolvimento histórico	24
2.2	Quitosana	26
2.3	Compósitos	31
2.3.1	Nanocompósitos	32
2.4	Polímeros conjugados	33
2.4.1	PEDOT:PSS	34
2.4.2	P3HT nanoparticulado	36
2.5	Tipos de métodos para desenvolvimentos de filmes finos	38
2.6	Espalhamento Raman	39
2.7	Dispositivos Sensores de gás	41
2.7.1	Sensores para detecção de Amônia (NH <sub>3</sub> )	44
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>47</b>
3.1	Materiais utilizados	47
3.2	Métodos	47
3.2.1	Impressão por <i>Slot-Die coating</i>	48
3.2.2	Desenvolvimento dos filmes finos	50
3.3	Técnicas de Caracterização	51
3.3.1	MEV	52
3.3.1.1	Espessura	52
3.3.2	UV-Vis	53
3.3.3	Teste de Degradação	54
3.3.4	Teste de solventes	55
3.3.5	Espectroscopia Raman	57
3.3.6	Propriedades mecânicas/elétricas	58
3.3.6.1	Ciclos de flexão	58
3.4	Molhabilidade	59
3.5	Sensores de gás	60
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>62</b>
4.1	Filmes Desenvolvidos	63
4.2	Análise dos filmes finos desenvolvidos	64
4.2.1	Filmes finos de Quitosana	65
4.2.2	Filmes finos de NPs de Quitosana	66

4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
4.3	Análise do espectro Raman	70
4.4	Espectro no Ultra-Violeta Visível (UV-Vis)	72
4.4.1	Transmitância	73
4.5	Teste de Degradação	74
4.6	Teste de solventes	77
4.7	Molhabilidade	79
4.8	Propriedades elétricas - mecânicas	80
4.9	Análise dos sensores de gás de amônia	81
4.9.1	Substratos de Quitosana	84
4.9.2	Substratos de NPs de Quitosana	85
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>87</b>
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>89</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>90</b>
	<b>APÊNDICES</b>	<b>105</b>
	<b>Apêndice A</b>	<b>106</b>
A.1	Micrografias de MEV	106
A.1.1	Degradação climática	106
A.1.2	Teste de resistência aos solventes	107
	<b>Apêndice B</b>	<b>109</b>

# Capítulo 1

## APRESENTAÇÃO

Atualmente há um grande desafio no planeta terra, tanto em relação ao dano causado pelos lixos recicláveis e não recicláveis quanto aos rejeitos de resíduos descartados de forma incorreta e entre outros fatores que podem levar ao aquecimento global [1–5]. Para isso, o conceito de reciclagem e o de biodegradabilidade vem para agregar ao planeta, sendo ambos benéficos.

Materiais recicláveis são aqueles que podem ser transformados de materiais usados para produtos novos. Materiais como papel, alumínio, vidro ou plástico são considerados recicláveis, de modo a garantirem um propósito mais significativo da poluição e consumo de água, do ar e do solo.

A prática da reciclagem no mundo e principalmente no Brasil, infelizmente ainda é considerada baixa, onde apenas 1% do lixo gerado anualmente é reciclado. A partir de uma matéria conduzida pelo *World Wide Fund for Nature (WWF)* em 2019, eles chegaram a conclusão que o Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico, em torno de 11,3 milhões de toneladas. Desse montante, mais de 10,3 milhões de toneladas foram coletadas, cerca de 91%, mas apenas 145 mil toneladas, equivalente a 1,28% são realmente recicladas, um valor inferior a média global de reciclagem plástica de 9% [6].

No caso dos materiais biodegradáveis, a preocupação está na preservação do meio ambiente, de modo que ouve-se falar cada vez mais nestes materiais. Visando causas ambientais, o desperdício de alimentos que é muito elevado, pode ser minimizado com a gestão de resíduos, o que contribui para o desafio mundial de alimentar aproximadamente 8 bilhões de pessoas. Muitos desses desafios podem se dar pelas mudanças climáticas, á falta de organização da cadeia de alimentos, má gestão de gastos alimentícios, causando assim um acúmulo de resíduos [7].

O representante do WFP (*World Food Program*) Igor Carneiro, em sua fala comenta que

*"No momento, o mundo produz, cerca de quatro bilhões de toneladas de alimentos por ano, mas o desperdício em toda a cadeia de abastecimento chega a cerca de 1,35 bilhão de*

*toneladas, desde o plantio até o consumo final."*

Levando em consideração a sua fala, é preciso reverter essa tendência da forma mais rápida possível, caso não se reverta, acabará se tornando mais uma contribuição para o aquecimento global [8].

Segundo SILVA, et. al [9], houve um aumento significativo nas últimas três décadas em relação a produção aquícola de pescado no mundo. No Brasil, a partir de 2013 o censo agropecuário tem como dados que a maricultura está concentrada em dois setores, sendo:

- Malacocultura: 2019 para a produção de ostras exóticas e nativas, além de vieiras e mexilhões foi de 15.215 toneladas (fonte: IBGE [10–12]).
- Carcinicultura: 2019 a produção em sua maioria de camarões foi de cerca de 54.300 toneladas (fonte: IBGE [10–12]).

Direcionando um exemplo, as cascas de camarão de água salgada, que são um desperdício da aquicultura (subproduto da indústria pesqueira) podem ser aproveitadas para extração do segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, conhecido como quitina, ficando atrás apenas da celulose.

Apesar da quitina ser abundante, possui um problema relacionado com sua solubilidade. Sabendo disso, através da quitina se pode obter a quitosana por um processo denominado desacetilação.

A quitosana, sendo da família dos polissacarídeos é um biopolímero interessante, pois não é só abundante no planeta, mas também tem o caráter não tóxico e é biodegradável. Ela é uma fonte regenerativa, podendo ser melhorada na forma com que é cultivada através do cuidado com os camarões, sendo assim autossustentável. O biopolímero de quitosana que é biodegradável, onde tal vem sendo estudado há décadas com aplicações em áreas de saúde [13], empacotamento de alimentos [14] e dispositivos eletrônicos [15]. Tais aplicabilidades são resultados de técnicas que transformam a quitosana em filmes finos, técnicas estas como o *spin coating*, *drop-cast* e o *slot-die coating*, transformando estes filmes em substratos e indo muito além, podendo também ser produzido em larga escala, reaproveitando assim cada vez mais os resíduos em novas invenções.

Um caso dessas transformações em substratos flexíveis e transparentes seriam os sensores de gás, pois dependendo do gás, é uma questão entre a vida e a morte do trabalhador que estará exposto, sendo um exemplo o grave acidente ocorrido em Natal, no Rio Grande do Norte, quando um vazamento de amônia em empresa de beneficiamento de camarão vitimou 127 trabalhadores, levando a óbito dois deles [16]. Se os trabalhadores estivessem usando um sensor de gás apropriado para a detecção de amônia, poderiam ter saído do local o mais rápido possível sem problemas maiores.

Essa dissertação ao abordar o assunto de tecnologia, destaca o estudo sobre os substratos para uso em dispositivos flexíveis e sensores biodegradáveis de gás para a detecção de vapores de amônia.

Para desenvolver novos substratos para dispositivos que sejam biodegradáveis, flexíveis e transparentes, foi usado o método de impressão por fenda com menisco (*slot-die coating*) que pode ser usado para criar filmes finos de quitosana com variedades de tamanhos e volumes dependendo do que a indústria exija [17].

A técnica *slot-die coating* permite produzir filmes finos controlados em laboratório de modo a ser reproduzido em escala industrial. Tais materiais foram comparados e investigados através de propriedades ópticas, morfológicas, elétricas, propriedades mecânicas/elétricas, teste de solventes, com aplicações em sensores de gases.

Nesta dissertação foram desenvolvidos vários estudos com o objetivo de propor novas ideias que aumentem o conhecimento na área de biopolímeros aperfeiçoando o desenvolvimento de substratos orgânicos para uso em dispositivos flexíveis e sensores de gás.

## 1.1 Objetivos Gerais

O principal objetivo dessa dissertação foi estudar formas de desenvolvimento de substratos biodegradáveis e flexíveis a partir da Quitosana de média massa molar e das nanopartículas de quitosana de mínima massa molar, que proporcione a produção de dispositivos biodegradáveis em larga escala.

### 1.1.1 Objetivos Específicos

- Estudar uma forma de deposição do biopolímero através da tecnologia de impressão;
- Apresentar os primeiros testes de deposição de filmes finos através do método de *Slot-Die*;
- Preparar, caracterizar e comparar os filmes finos produzidos;
- Aplicação em um dispositivo capaz de detectar gás em temperatura ambiente.

# Capítulo 2

## INTRODUÇÃO

### 2.1 Desenvolvimento histórico

A quitosana aqui estudada nessa dissertação, tem seu conceito histórico relatado pela primeira vez por Rouget, em 1859, quando a quitina junto com uma solução de hidróxido de potássio concentrado passam por um tratamento térmico, chegando na desacetilação da quitina. Já em 1934, Rigby, chegou a depositar duas patentes fundamentalmente importantes, sendo uma delas em desenvolvimento de quitosana a partir da quitina e outra por desenvolver filmes e fibras a partir da quitosana [18, 19], desencadeando assim novos estudos. A pesquisa veio progredindo de modo que desde os anos 1980, a quitina e a quitosana passaram vários estágios desde a pesquisa fundamental até os campos da indústria.

Para identificar o tipo de material que está sendo estudado, de acordo com a literatura [20], como qualquer polímero, biopolímeros são sequências de unidades monoméricas ou de forma abreviada, como monômeros. Assim de forma mais geral existem 3 categorias de biopolímeros que podem ser classificados como:

- **Ácidos nucleicos** - ácido ribonucleico (RNA) e ácido desoxirribonucleico (DNA);
- **Proteínas** - todas as proteínas são polímeros e seu monômero é  $\alpha$ -amino ácidos <sup>1</sup>;
- **Polissacarídeos (carboidratos)** - polímeros de monossacarídeos ligados por ligações glicosídicas <sup>2</sup>.

Como este trabalho está pautado sobre as quitosanas, pela literatura as quitosanas são quitinas desacetiladas. As quitinas vem do grupo dos polissacarídeos, onde os polissacarídeos

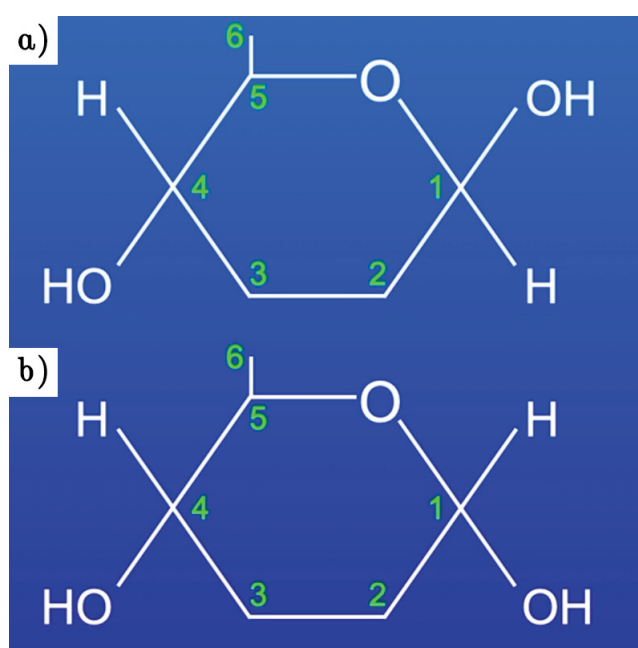
<sup>1</sup> Aqui o alfa ( $\alpha$ ) indica que o grupo amino, em qualquer aminoácido, está ligado no carbono 2, a partir da carboxila.

<sup>2</sup> A ligação glicosídica é uma ligação covalente resultante da reação de condensação entre uma molécula de um carboidrato com um álcool, que pode ser outro carboidrato.

são polímeros monossacarídeos advindos de ligações glicosídicas. Aqui os monômeros são estruturas cíclicas, contendo geralmente 5 átomos de carbono, também conhecido como pentoses ou 6 átomos de carbono chamado de hexoses (observado na Figura 2.1).

Tais unidades monoméricas para os polissacarídeos contêm muitos grupos de hidroxilas, podendo envolver em formações intra e intermoleculares de ligações de hidrogênio, essas ligações que mantêm as cadeias juntas e contribuem para a alta resistência a tração do material polimérico. A quitina aqui nesse caso pode ser descrita como a celulose, sendo um grupo de hidroxila no carbono 2 de cada unidade de glicose substituído por um grupo amino acetilado.

Figura 2.1 – Em a) temos o  $\beta$  – D – glicosamina e em b) temos o  $\alpha$  – D – glicosamina.



Fonte: O Autor.

A quitina, que vem do grego *chitos* significa *revestimento* e pode ser encontrada através do grupo dos eucariontes, sendo tais os protozoários, as algas, os fungos, as plantas e os animais (Figura 2.2) [21].

A solubilidade da quitina em relação a quitosana tem diferença, a quitina é insolúvel na maioria dos solventes, já a quitosana pode ser solubilizada a partir de soluções diluídas de ácidos orgânicos como por exemplo o ácido acético, o ácido fórmico e o ácido cítrico, além de alguns inorgânicos como o ácido clorídrico por exemplo [22, 23].

Figura 2.2 – Formas de obtenção da quitina.



Fonte: O Autor.

## 2.2 Quitosana

Nesta seção será apresentada como a quitosana vem sendo desenvolvida ao longo da história. A indústria tem voltado os olhos nas aplicações destes polímeros devido a sua biodegradabilidade, não-toxicidade e suas propriedades de adsorção.

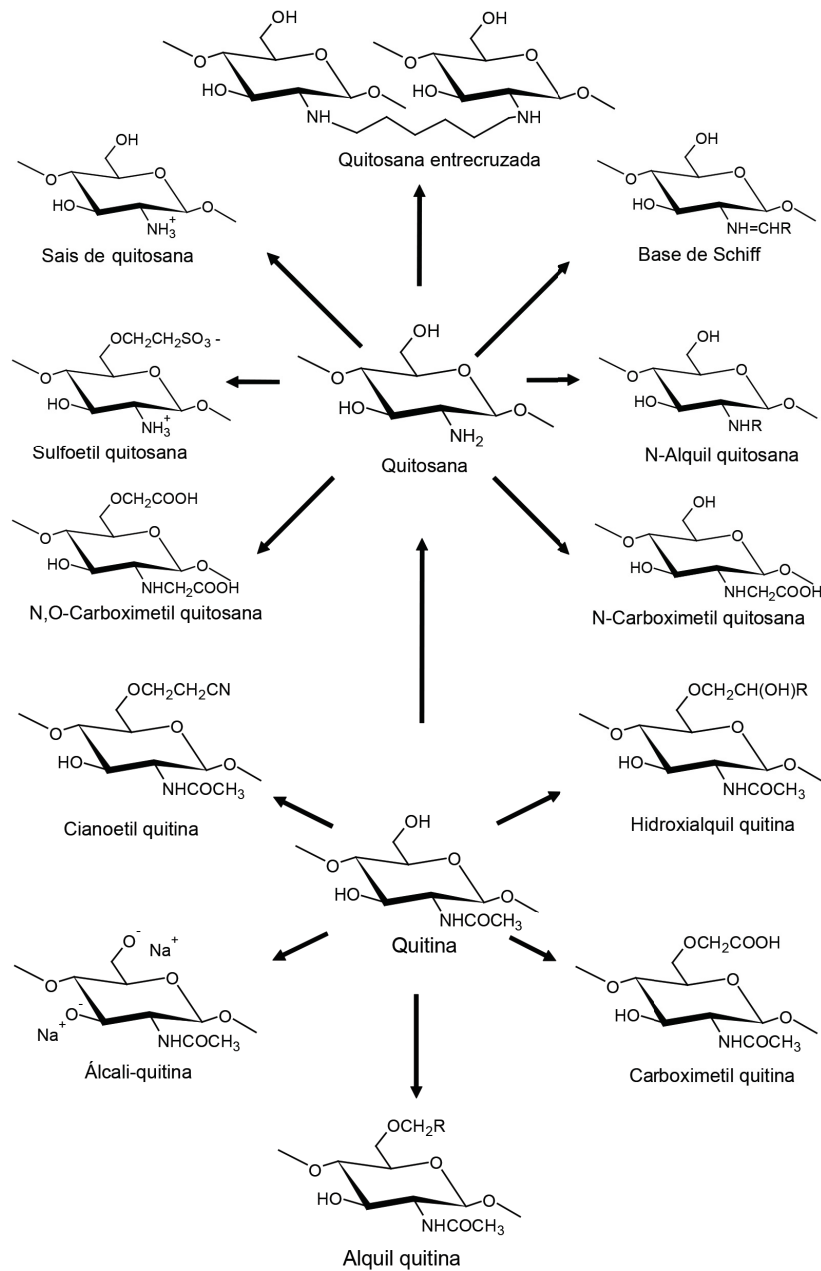
A quitosana em si, como pode ser observado através do artigo de Barbara Bellich [24], vem sendo cansativamente estudada desde o século passado, onde se pode ver um crescimento de publicações:

- De 1981 á 1990 mais de mil artigos foram publicados;
- De 1991 á 2000, houve um crescimento estarrecedor, chegando á mais de 5 mil artigos publicados.
- Em 2022 alcançando a marca de 46.800 publicações só neste ano.

Mesmo nos dias de hoje, o interesse sobre a quitosana aumenta na medida em que é explorada, pois ainda existem desafios a superar, como a presença de impurezas, alguns metais e outros materiais inorgânicos. Existem pesquisas relatando a solubilidade da quitosana em meios ácidos aquosos, onde ocorrem as protonações dos grupos aminos. No artigo de Sérgio Paulo Campana Filho [25] é mencionado que a quitosana é insolúvel em meios neutros e alcalinos. Dessa forma para se livrar dessas limitações de solubilidade, modificações desses polímeros podem ser feitas, como mostra a Figura 2.3.

Helton J. Alves, descreve em um de seus artigos sobre produção (Figura 2.4) e caracterização da quitosana e nanoquitosana que através de um único processo físico pode obter a

Figura 2.3 – Variações de quitina e quitosana devido a sua solubilidade.

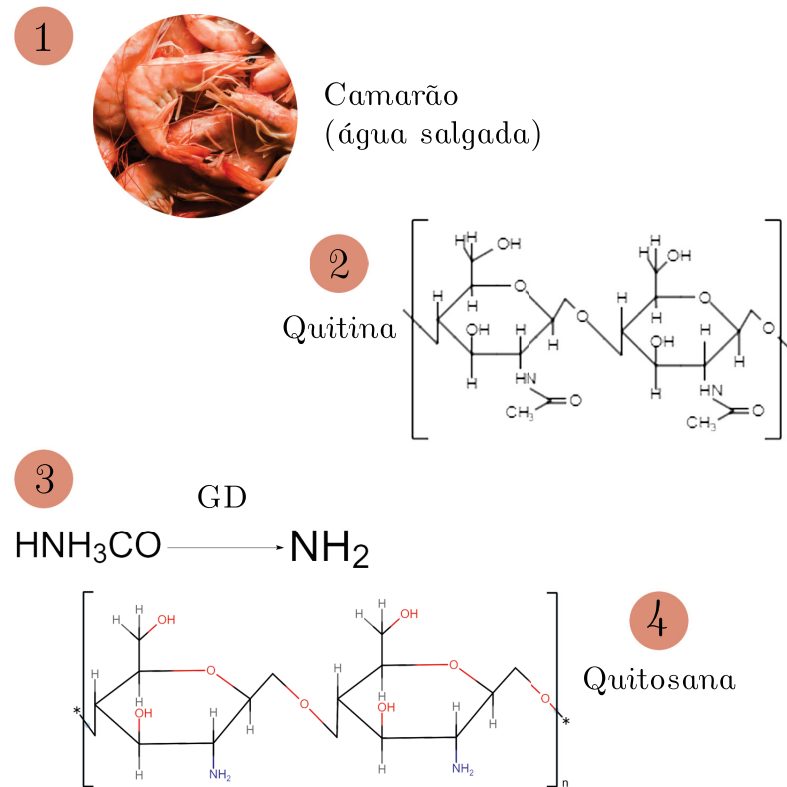


Fonte: Adaptado de [25]

depolymerização, a comparar diferentes técnicas de depolymerização onde possa substituir as etapas de processamento já descritas na literatura [26]. Em uma de suas patentes sob o código BR 102014019429-0 A2 Alves et. al. detalha os processos usados no desenvolvimento do biopolímero de quitosana de baixa massa molar através de secagem por  $\text{CO}_2$ , obtendo assim uma quitosana depolymerizada com nenhum resíduo e sólida.

A quitosana depende do grau de desacetilação da quitina para ser obtida, sendo assim existem proporções de quitosanas diferentes que podem ser desenvolvidas dentre elas as de baixa massa molar que são chamadas de nanopartículas (NPs) de quitosana, as de média massa molar

Figura 2.4 – Processo de obtenção da quitosana.



Fonte: O Autor.

que são conhecidas como as macromoléculas de quitosanas. Suas massas molares podem ser obtidas através de alguns processos como a cromatografia, a dispersão de luz e viscosimetria. As NPs de quitosana vem sendo investigadas ao longo do tempo, mas só nos dias atuais que começaram a adentrar o mercado de forma mais efetiva.

O interesse em materiais de nanoescala de tamanhos de 1-100nm é devido as propriedades únicas que eles proporcionam comparadas com os materiais maiores, assim, para diferenciar estes dois materiais, como pode ser visto em [27], podem ser levados em consideração dois efeitos:

1. Ao efeito quântico que pode promover mudanças em propriedades físicas assim como nas cores e na condutividade elétrica;
2. Ao efeito superficial que é relacionado ao aumento de área de superfície em razão do volume que favorecem as interações físicas e químicas entre os átomos.

A definição de NPs de quitosana pode ser encontrada no artigo de Marcos A. Polinarski et. al. [28], onde são citados alguns parâmetros importantes que influenciam as quitosanas, tais como o grau de desacetilação (GD) como já mencionado e a massa molecular (MM). As NPs de quitosana, tem baixa massa molecular possuindo algumas vantagens sobre a macromolécula de

quitosana, como uma melhor dissolução e estabilidade em ambientes aquosos juntamente com o aumento da atividade antimicrobiana.

A quitosana em seus graus de desacetilação pode ser usada para muitas aplicações dependendo de que se é preciso, como por exemplo dentro da área da saúde, na indústria de modo a ser utilizada como empacotamento de alimentos ou também na área eletrônica para a produção e até mesmo desenvolvimento de dispositivos.

A forma mais usada para determinar a massa molar da quitosana é a partir da viscosidade. No artigo de Wei Wang et. al. [29] notou-se que ao variar o GD de 69% para 100% utilizando a equação de Mark-Houwink

$$[\eta] = k.M^\alpha \quad (2.1)$$

onde  $k$  e  $\alpha$  são constantes determinadas pelo sistema e  $\eta$  é a viscosidade intrínseca de uma solução polimérica, sendo aqui a quitosana, a partir dessa equação houve um aumento de  $k$  e um decréscimo de  $\alpha$ , os autores relataram que foi devido a rigidez da cadeia molecular e aumento da força de repulsão eletrostática na medida que o GD aumenta. Normalmente os valores de  $\alpha$  estão em torno de  $0,5 \leq \alpha \leq 0,8$  para cadeias flexíveis e  $0,8 \leq \alpha \leq 1,0$  para macromoléculas rígidas [30].

Um trabalho na área da saúde que vale a pena destacar é o de Daniela Ailincăi [31], o qual aplica a quitosana na forma de hidrogel como anfifílico em matrizes para sistemas entregadores de medicamentos, para que esses medicamentos sejam liberados de forma mais lenta.

Uma aplicação interessante que vem chamando a atenção para as quitosanas na indústria está relacionada ao armazenamento de alimentos. No trabalho de Elsabee, Maher Z., [32], revelaram-se algumas propriedades antibacterianas e antifúngicas da quitosana, tornando ela uma alternativa para empacotamento de comidas, apesar de ter algumas limitações que ainda enfrentam em relação a propriedades mecânicas.

No trabalho de Kumar [33], com nanocompósitos de quitosana, foram desenvolvidos filmes e revestimentos antimicrobianos para empacotamento de alimentos. O importante aqui é que eles comparam os ganhos devido o empacotamento para a preservação dos alimentos e a biodegradabilidade que melhora a qualidade de vida de tais, prolongando sem perdas naturais de suas características.

Como é visto na literatura, muitas das aplicações geram patentes para proteger o invento, dessa forma existem patentes como a de Geraldo et. al. sob o código BR 102018069286-0 A2, que descreve o processo de desenvolvimento de material polimérico com quitosana, sendo aqui a quitosana imobilizada para que possa se obter um produto com característica antibacterianas.

Quando se vai aplicar as quitosanas na eletrônica existem muitos fatores que se deve levar em consideração. No geral, ela pode ser aplicada como substrato em alguma camada de

dispositivos nanoestruturados ou até mesmo misturada com algum material semicondutor para melhorar suas características e até mesmo a sua eficiência.

No trabalho de Nengduo [34], onde ele e seus colaboradores desenvolvem filmes altamente condutivos flexíveis e transparentes baseados em um compósito de nanofios de prata com quitosana, com o intuito que aqui a quitosana atua como uma solução para desvantagens dos nanofios, melhorando a porosidade superficial do filme, sua baixa adesão e baixa resistência à oxidação que limitam suas aplicações.

No trabalho de Neves et. al [35], foram desenvolvidas membranas de quitosanas utilizadas em dispositivos eletrônicos e em células solares com diferentes tipos de materiais semicondutores orgânicos. Este trabalho rendeu uma patente sob o código BR 102020011086-1.

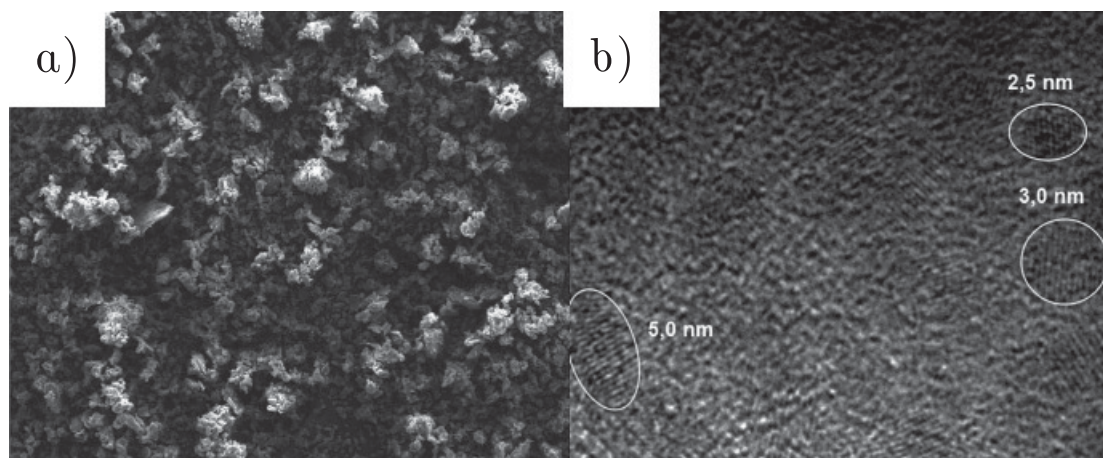
Uma das aplicações que podem ser encontradas utilizando a quitosana são sensores de gases, assim como no trabalho de Zhang et. al [36], o qual desenvolveu um compósito de óxido de grafeno e quitosana revestindo cristal de quartzo para a detecção de vapores de amina. Com a quitosana eles conseguem melhorar a sensibilidade para a detecção de tais vapores através das ligações de hidrogênio.

Existem várias patentes de quitosana aplicadas em sensores, o que deixa o mercado muito competitivo ao desenvolver novas invenções, assim como a patente de LI WEI et. al sob o código CN109060893 (A), onde inventaram um sensor de umidade, sendo um filme composto de nanotubos de carbono/óxido de zinco/quitosana. A quitosana forma uma fina camada que serve como local de penetração seletiva de moléculas de água, onde transmite sinais elétricos gerados pelas moléculas adsorvidas.

Apesar de todos esses dispositivos, ainda é preciso saber o custo efetivo da utilização da quitosana. Já que ela vem da quitina obtida através da casca do camarão, ela é um rejeito da indústria alimentícia. No trabalho de Kumar et. al. [37], comparou-se resultados de substratos desenvolvidos a partir de  $\text{SiO}_2$  com os de quitosana na construção de sensores de hidrogênio, chegando na conclusão que os substratos de quitosana possuem melhor custo-benefício.

Algumas características dos filmes finos gerados a partir de quitosanas podem ser observados através da Figura 2.5 sendo que em a) são apresentados os aglomerados encontrados pela micrografia e em b) são apresentados os tamanhos dos grãos que podem ser encontrados a partir da solução que o grupo LABMATER (Laboratório de Materiais e Energias Renováveis) do professor Helton produz.

Figura 2.5 – Microscopia eletrônica de varredura sobre quitosana em a) com magnificação de 250x e em b) microscopia eletrônica de transmissão sobre quitosanas.



Fonte: Adaptado de [38]

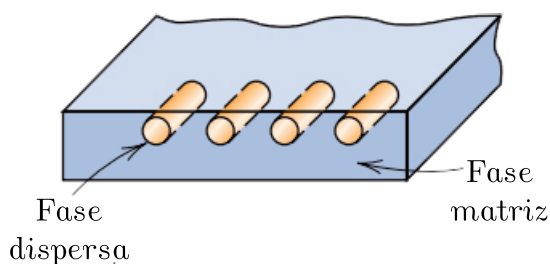
## 2.3 Compósitos

De forma mais geral, um compósito é constituído por duas fases:

- Matriz - sendo contínua e que encapsula outra fase;
- Dispersa - sendo a que representa a geometria, dependendo da forma, do tamanho, distribuição e orientação de partículas.

Como pode ser observado através da Figura 2.6, assim, como um material multifásico, exibindo as melhores características de ambas as propriedades.

Figura 2.6 – Representação esquemática de um compósito



Fonte: Adaptado de [39]

Pela literatura, a partir da desacetilação da quitosana é possível observar que o compósito resultante é semicristalino devido a quitina. Isso se dá pelo fato da desacetilação geralmente não ocorrer de forma homogênea, limitando assim a acessibilidade para reações das arestas do domínio cristalino como visto no trabalho de Entsar S. Abdou et. al. [40]. Acaba-se obtendo um

copolímero composto de  $\beta - (1 \rightarrow 4)$ -2-amino-2-dioxi-d-glicose e  $\beta - (1 \rightarrow 4)$ -2-acetamino-2-dioxi-d-glicose, como pode ser observado através da Figura 2.1.

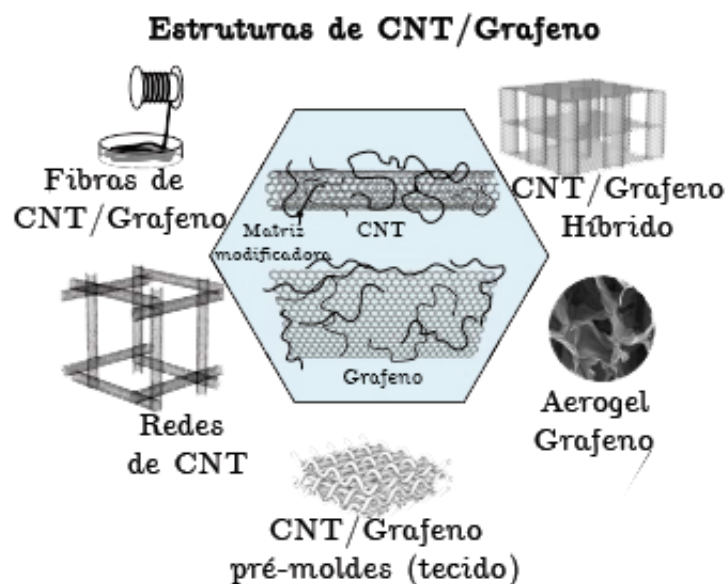
### 2.3.1 Nanocompósitos

Nanocompósitos de uma forma mais geral, são compósitos de dimensão de até aproximadamente 100 nanômetros (nm), também conhecido como nanopartículas. Contudo, o processamento das nanopartículas no interior da matriz ainda é considerado um desafio, onde as chances de formar aglomerados em sua superfície são altas. Mas apesar desse desafio, os nanocompósitos resultam em um material com propriedades superiores aos compósitos convencionais [39].

Assim como citado anteriormente, as quitosanas possuem sua escala nanométrica, trazendo assim para si grandes aplicabilidades e ainda sendo biodegradável. O número de aplicações comerciais e industriais para nanocompósitos está em emergência, de tal forma que num futuro próximo haverá uma explosão de diversidade e com a maioria dos desafios superados, será de fácil produção.

Algumas aplicações que são bem conhecidas são os nanotubos de carbono e o grafeno, como é possível observar na Figura 2.7.

Figura 2.7 – Representação esquemática de aplicações de nanocompósitos.



No trabalho de Mukesh Kumar et. al. [42], eles comentam que nanocompósitos seguem algumas classificações de acordo com as dimensões da fase dispersa, assim como:

- **unidimensional (1D)** - para uma das 3 dimensões da fase dispersa;

- **bidimensional (2D)** - para duas das 3 dimensões da fase dispersa;
- **isodimensional (3D)** - para as três dimensões da fase dispersa.

quando se encontram na escala nanométrica.

## 2.4 Polímeros conjugados

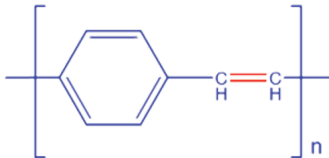
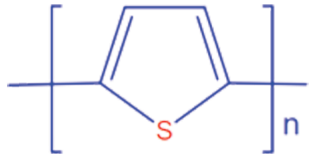
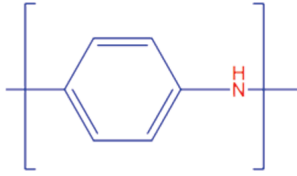
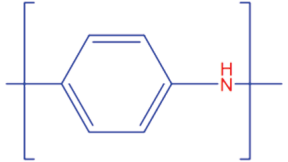
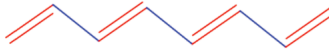
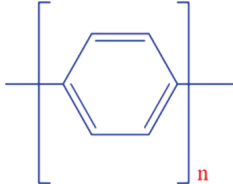
Historicamente, a década de 70 se tornou um marco academicamente, pois os estudos em relação a polímeros evoluíram ferozmente ao ponto de desenvolver novos tipos de materiais condutores, sendo um deles o poliacetileno a partir do trabalho de Shirakawa, McDiarmid e Heeger [43]. A produção desses materiais requerem a alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono na cadeia e a dopagem dos polímeros.

É preciso ter em mente que com o avanço da tecnologia e da nanotecnologia, há a necessidade de desenvolver novos dispositivos eletrônicos. Através de designers moleculares é possível ter o controle das capacidades elétricas dos materiais. Essa ideia revela uma nova categoria de materiais, chamados de polímeros condutores, que são em termo gerais materiais plásticos que possuem a habilidade em conduzir eletricidade [44].

Polímeros condutores, como conhecemos tem seu sistema estrutural baseado em anéis aromáticos. Ao longo dos anos foram desenvolvidas pesquisas para encontrar as formas mais eficientes relacionadas ao estado da arte das cadeias poliméricas [45]. Progresso observado como pode ser exemplificado através da Figura 2.8, onde polímeros condutores apresentam condutividades próximas aos de materiais metálicos e semicondutores [46–48].

Como toda história boa, existe um porém, tais materiais com relação a maioria dos solventes tinham baixa solubilidade, demandando agora novas rotas para a preparação destes polímeros [49].

Figura 2.8 – Representação esquemática das estruturas químicas dos polímeros condutores.

Polímero condutor	Condutividade (S/cm)	Fórmula estrutural
Poli(fenileno vinileno)	1	
Politiofeno	200	
Polypyrrole	600	
Polianilina	10	
Poliacetileno	5	
Poli(p-henileno)	500	

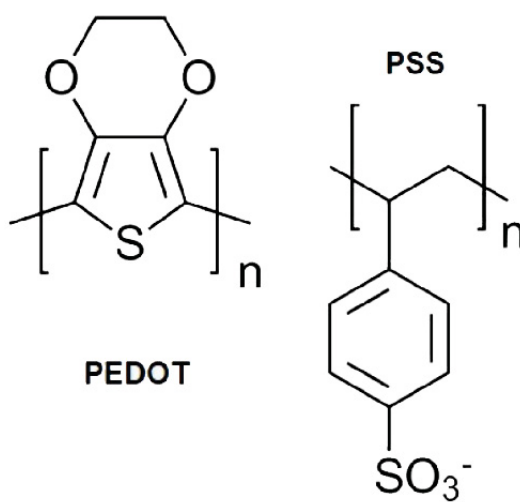
Fonte: Adaptado de [46]

### 2.4.1 PEDOT:PSS

Em pleno século 21, a pesquisa em dispositivos eletrônicos vem sendo muito proveitosa, principalmente em eletrônica orgânica flexível de alta performance [50,51]. Com isso, vieram os filmes finos flexíveis e mais transparentes, nessa mesma leva um condutor ficou muito conhecido, chamado de PEDOT [poli(3,4-etilenodioxitiofeno)] ainda razoavelmente novo na família dos polímeros conjugados, mas que vem se destacando. Apesar de toda esta história exaltando o PEDOT, sempre existe um porém, onde ele acaba trazendo consigo mesmo um pequeno impasse, sendo insolúvel em água.

Dessa forma, para melhorar a solubilidade cientistas depois de muitos testes, chegaram num polímero que melhora a solubilidade e dispersabilidade do PEDOT, um poliestireno sulfonado chamado PSS [poli(ácido estireno sulfônico)] dopando o PEDOT. Melhorando assim a suspensão de PEDOT em água, ficando conhecido como PEDOT:PSS (Figura 2.9). Como observado através do trabalho de Nardes [52], revelando a baixa condutividade elétrica do PEDOT:PSS na ordem de  $10^{-3} \text{S/cm}$ .

Figura 2.9 – Representação da estrutura química do PEDOT:PSS.



Fonte: Adaptado de [53]

O que trás uma grande aplicabilidade para este tipo de compósito, afim de que podem ser desenvolvidos dispositivos flexíveis, vestíveis e esticáveis [54–68]. Dispositivos tais que apesar de passar por testes de flexão, torção e dobramento e seus desempenhos são minimamente afetados.

Como sensor de gás, Mokhtar Aarabi et. al. [69] fazem um cálculo para caracterizar a sensibilidade do sensor de gás para detecção de amônia através do PEDOT:PSS, usando o formalismo da função de Green de não-equilíbrio baseado na teoria da densidade funcional. Neste trabalho, investigam a dopagem do PEDOT:PSS com nanopartículas, descobrindo que a dopagem com nanopartículas de prata apresentam uma resposta adequada a amônia.

No trabalho de Zeno Rizqi Ramadhan et. al. [70], os autores usam PEDOT:PSS na superfície de quitosanas funcionalizadas como forma de dispositivos eletrônicos elásticos usáveis na pele, relatando desempenhos térmicos e de detecção excelentes. Ali Abedi et. al. [71] usam quitosana e PEDOT:PSS como nanofibra condutiva para estruturas de engenharia de tecidos que possa suportar condições de crescimento celular *in vitro*, sendo pensado para engenharia do tecido cardíaco.

Salma Khan et. al. [72] desenvolveram também filmes transparentes e condutores de PEDOT:PSS e quitosana onde exibem propriedades eletroativas e antibacterianas. Os autores

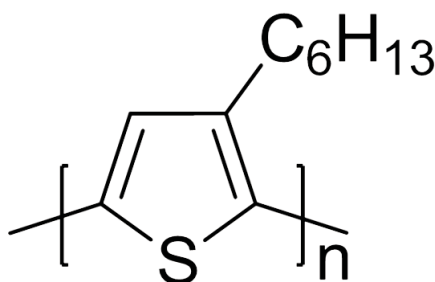
relatam que os resultados possuem uma forte interação entre o PEDOT e a quitosana de forma a melhorar a eficiência do compósito de forma híbrida. Existem aplicações de polimerização de PEDOT:PSS com quitosana para revestimento de eletrodos de platina para bio-sensores eletroquímicos, como no trabalho de Li Sui et. al. [73], que demonstram excelentes curvas de detecção para dexametasona (Dex).

#### 2.4.2 P3HT nanoparticulado

Polímeros conjugados ganharam um holofote depois da descoberta de Shirakawa, algumas descobertas revelam as vantagens conforme estudado, sendo elas sua baixa massa molar e melhor resistência a corrosão que semicondutores inorgânicos [74].

Com o avanço das formas de sintetização de polímeros, os politiofenos e especificamente o poli(3-hexiltiofeno) também conhecido como P3HT (Figura 2.10), acaba se tornando umas dos polímeros conjugados mais bem estudados [75–93].

Figura 2.10 – Representação esquemática do P3HT



Fonte: Adaptado de [94]

O P3HT se tornou um polímero modelo, sendo relatado em vários estudos fundamentais como transporte de cargas e morfologia de filmes, devido a sua fácil síntese [74].

No trabalho de Khanh et al. [95] usam nanocompósitos de P3HT com rGO e *MWCNTs* (*Multi-Walled carbon nanotubs*) com o intuito de detectar o gás de amônia, resultando em uma boa adsorção/dessorção, com uma resposta de 30 s e uma sensibilidade de 3.6% para uma concentração de 10 ppm de amônia.

Um das sínteses para produzir NPs de P3HT mais usadas ultimamente é a de miniemulsão, desenvolvida por Landfester [96], surgindo assim uma infinidade de estudos aplicando este método [96–101], um deles pode ser observada através da Figura 2.11, que podem ser divididas em 4 partes importantes.

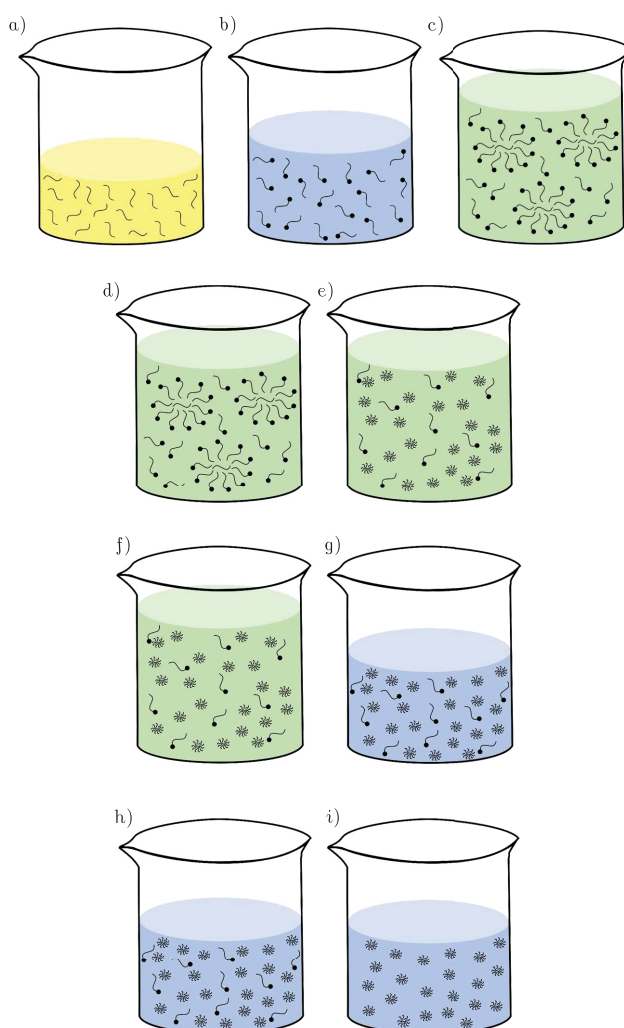
A primeira parte está relacionada com a mistura da solução do solvente orgânico em a), o polímero e um surfactante dissolvido em água b), de forma a obter micelas, assim, a partir de agitação mecânica resultar em pequenas partículas c).

A segunda parte está correlacionada com a transferência de energia para essas gotas d), sendo através de um sonificador de alta potência para que se possa quebrar em partículas e e).

A terceira parte esta ligada a evaporação do solvente orgânico, assim em f) está a solução em água com pequenas partículas, revelando as NPs mais o surfactante excedente em g) está a representação da solução com NPs em água após a evaporação do solvente orgânico.

A quarta e última é a filtragem da água com surfactante excedente, que pode ser realizada através de diálise/centrifugação, em h) pode ser observada a solução em água de NPs e surfactante excedente e i) é a representação da solução das NPs após a filtragem do surfactante excedente.

Figura 2.11 – Representação esquemática para síntese verde das NPs de P3HT.



Fonte: Adaptado de [102].

De forma que assim, ao usar solventes verdes através destas técnicas, as NPs orgânicas podem ultrapassar os métodos convencionais em controle de morfologia, melhorando assim a aplicação em novos tipos de dispositivos que são necessários alto controle estrutural [100, 103].

## 2.5 Tipos de métodos para desenvolvimentos de filmes finos

Primeiramente inventado pela *Eastman Kodak Company* para a produção de filmes fotográficos por volta de 1950, o método de rolo para rolo tem seu equipamento levado para a indústria como forma de impressão de vários outros tipos de filmes finos, se tornando uma excelente ferramenta para produção em larga escala industrial. A partir daí, esse método vem sendo usado em uma ampla gama de processos de fabricação. Existem alguns métodos para fabricação de filmes finos, entre eles:

- *Spin-coating*
- *Blade-coating*
- *Drop-cast*
- *Slot-die coating*

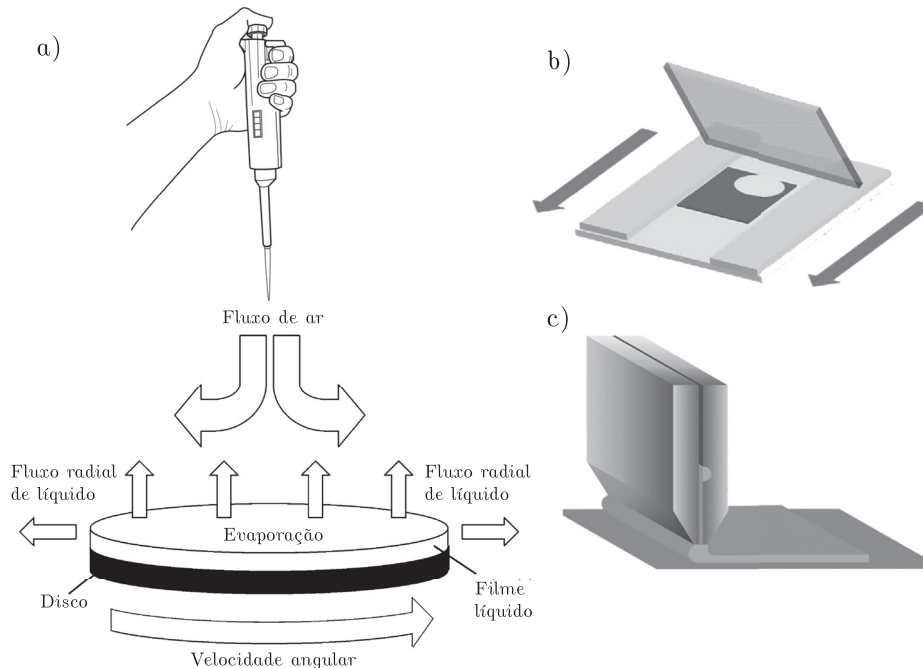
O método *spin-coating* consiste na deposição de uma solução em um disco giratório a fim de produzir um filme líquido uniforme, como pode ser observado pela Figura 2.12 a). Para a deposição da solução, o disco pode estar em rotação ou estático, quando em rotação terá uma velocidade angular baixa, para a deposição. Deve seguir uma receita, então, após um determinado tempo, sua velocidade angular se tornará alta. Assim, a adesão líquido/substrato e a força centrífuga atuam quando o disco em rotação expelindo a excessividade do polímero líquido de cima do substrato, resultando apenas na espessura configurada a partir da receita, resultando consequentemente na formação de um filme uniforme [104].

Para o método de *blade-coating* (Figura 2.12) b), este processo permite uma produção contínua do filme, dependendo diretamente do arrasto da lâmina na solução. Um resultado interesse sobre este procedimento é que ele pode induzir a cristalização de polímeros e receptores de pequenas moléculas se tornando assim um ganho para a transferência e extração de cargas [105].

O método de *drop-cast* (gotejamento), é um método simples, podendo ser executado usando uma micropipeta com a quantidade de solução/polímero desejada em cima da área do substrato material [107, 108].

A impressão por *Slot-Die coating*, observado na Figura 2.12, possui vantagens sobre os outros métodos como a impressão por *blade-coating* e impressão por *spin-coating*. O método de impressão *Slot-Die coating* é um método em escala de laboratório que permite ter uma reprodutibilidade em escala industrial, tal método pode ser usado dentro do laboratório de pesquisa como foi possível notar no trabalho de Zhao et. al. [109], neste trabalho foi comparado

Figura 2.12 – Representação esquemática dos métodos em a) *spin-coating*; em b) *blade-coating* e em c) *slot-die coating*.



Fonte: Adaptado de [104–106]

o desenvolvimento de uma célula solar produzida pelos métodos. O método de impressão *Slot-Die coating*, segundo os autores apresentou melhores características frente as outras preparados pelos outros métodos, mostrando que ao utilizar o método, as amostras tiveram melhor desempenho e sem a necessidade de tratamento térmico, além da eficiência poder ser melhorada.

## 2.6 Espalhamento Raman

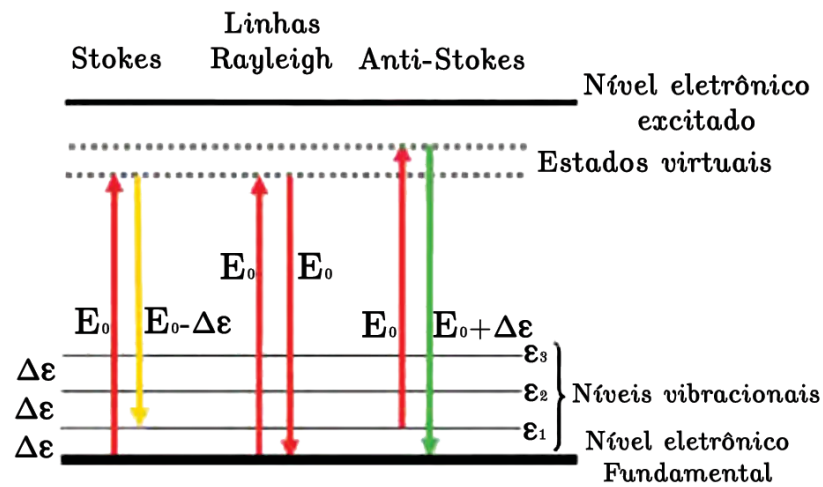
Dando um contexto histórico para o método, Chandrasekhara Venkata Raman descobriu em 1928 o efeito que carrega o seu nome. O espalhamento inelástico da luz, no espectro eletromagnético é onde interage com a matéria, resultando tanto em um fóton com menor energia, quanto num com maior.

No primeiro caso, a luz incidente encontra uma molécula no estado vibracional fundamental e então a molécula vai para um estado vibracionalmente excitado (Figura 2.13).

O interessante aqui é que a diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado esta diretamente ligado à energia necessária para excitar um nível vibracional. Acontecendo da mesma maneira quando o fóton espalhado possui maior energia que o fóton incidente, a partir de um número finito de moléculas que já estão vibracionalmente excitadas, assim quando uma molécula volta ao estado fundamental, um fóton é criado [110].

No trabalho de Mohammed Eddy et. al. [111], na Figura 2.14 eles exibem os resultados

Figura 2.13 – Em a) espalhamento inelástico (stokes); em b) espalhamento elástico (Rayleigh); em c) espalhamento inelástico (anti-stokes).



Fonte: O Autor.

obtidos a partir do Raman para diversas quitosanas, onde através dos símbolos para melhorar o entendimento é dito que:

$\phi$  - anel piranóide

$\nu$  - alongamento

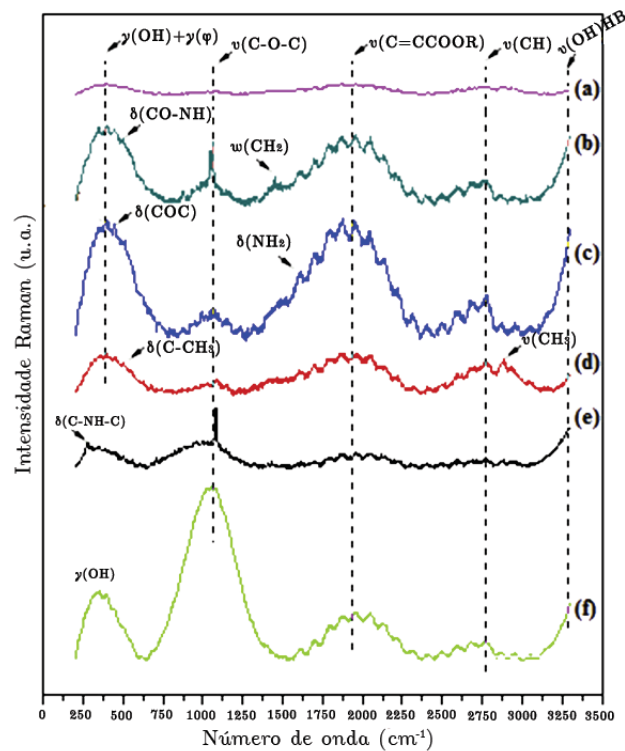
$\gamma, \omega$  - vibrações de flexão **fora** do plano

$\delta$  - vibrações de flexão **no** plano

HB - ligação de hidrogênio

No trabalho de George Socrates [112] são apresentadas várias tabelas para encontrar os modos vibracionais e suas funções em cada nível de excitação que possa resultar num pico característico.

Figura 2.14 – Espectro Raman para variações de quitosanas.



Fonte: Adaptado de [111]

## 2.7 Dispositivos Sensores de gás

Um efeito característico de dispositivos sensores de gases é obtido através das mudanças de condutividade elétrica induzidas pela dessorção ou adsorção de moléculas de gases na superfície sólida de materiais semicondutores, tal efeito vem sendo estudado ao longo dos anos na aplicação em detecção de gases tóxicos e inflamáveis [113].

Dispositivos sensores de gases vem sendo objeto de estudo desde 1953 por Brattain e Bardeen [114], como também em 1954 por Heiland [115], onde a adsorção de um gás na superfície de um semicondutor resulta em uma alteração observável da resistência elétrica do material, de maneira que ao longo dos anos vem se sustentando e se mostrando bem sucedida para detecção de moléculas de gases.



No livro de sensores de gases de estado sólido da série de Adam Hilger [113] D. E. Williams cita que existem dois tipos de mecanismos para que se possa reconhecer um sensor de gás com semicondutores, onde:

- 1°- Ao acontecer mudanças na condutância superficial do material;
- 2°- Ao acontecer mudanças na condutância em relação ao volume/tamanho (bulk) do material.

De forma a caracterizar dispositivos sensores, algumas variáveis precisam ser levadas em conta, como objetivo em estabelecer as melhores condições de operação, reprodutibilidade e confiabilidade do dispositivo. Tais caracterizações abarcam certos parâmetros de operação para diferentes dispositivos sensores e também suas condições de operação, para obter a melhor eficiência, algumas dessas variáveis podem ser observadas na Figura 2.15.

Kouros KALANTAR-ZADEH et. al. [116] diz que algumas variáveis são importantes e que precisam de atenção, sendo elas a curva de resposta, a curva de calibração, tempos de resposta e de recuperação, a precisão, o ruído, o valor da faixa de detecção e seu valor mínimo detectável, sua repetibilidade, reprodutibilidade, como também deve ser levado em consideração a sua estabilidade já que pode haver degradabilidade envolvendo a medida, a sua seletividade e por fim a sensibilidade.

Figura 2.15 – Caracterização de sensores.

Variável	Variável secundária	Características Medidas	Áreas de possíveis problemas
Sensor	Preparação do material Técnica de introdução aditiva Pré-tratamento Fabricação	Condutância  Sensibilidade	Estabilidade de temperatura Integridade do gás
Temperatura	Aumento Diminuição Tempo de exposição na temperatura	Sensibilidade máxima Máxima temperatura de sensibilidade	Efeitos de compartimento Efeitos absorventes
Gases	Gases diferentes Concentrações diferentes	 Seletividade Máxima temperatura de seletividade	
Compartimento do sensor	Material Design	Formato da resposta Tempos de resposta tempos de ativação efeitos de longo prazo Energia de ativação de condução	

Fonte: Adaptado de [113]

Na tese de doutorado de Marcelo Eising [117], é citado que a resposta pode ser caracterizada como uma razão entre a variação da grandeza monitorada pelo seu valor inicial, através dos valores obtidos da resposta, como pode ser observado na Figura 2.16. Como mencionado anteriormente pela série de Adam Hilger [113] através de uma diferença na condutância, ou no

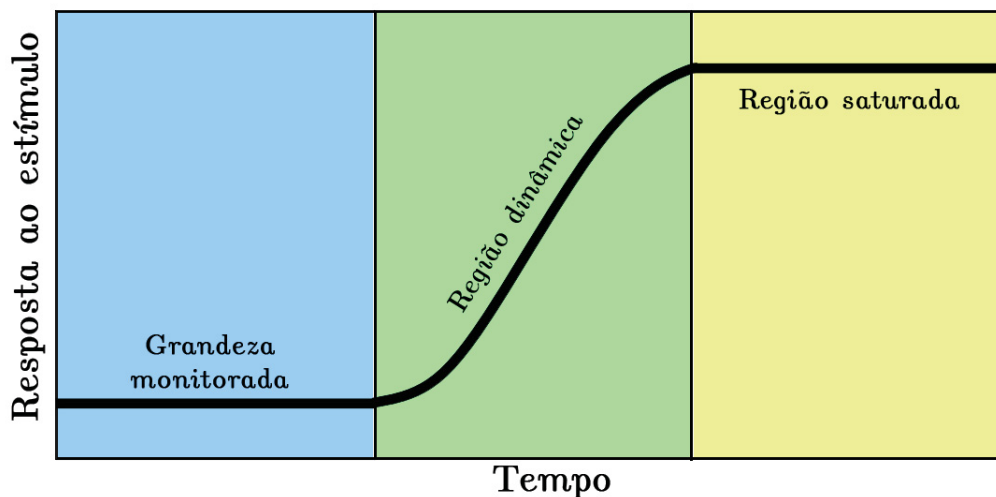
caso da resistência ( $R$ ) é monitorada ao longo do tempo, sendo que inicialmente em equilíbrio ( $R_0$ ), ao receber um estímulo passará para uma nova amplitude até atingir uma determinada condição de equilíbrio ( $R_f$ ), de modo que assim é obtido uma resposta ( $S$ ), como pode ser observada através das equações:

$$S\% = (\Delta R/R) \times 100 \quad (2.2)$$

$S\%$  sendo a resposta em percentagem, ou reescrevendo:

$$S\% = \left( \frac{R_f - R_0}{R_0} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

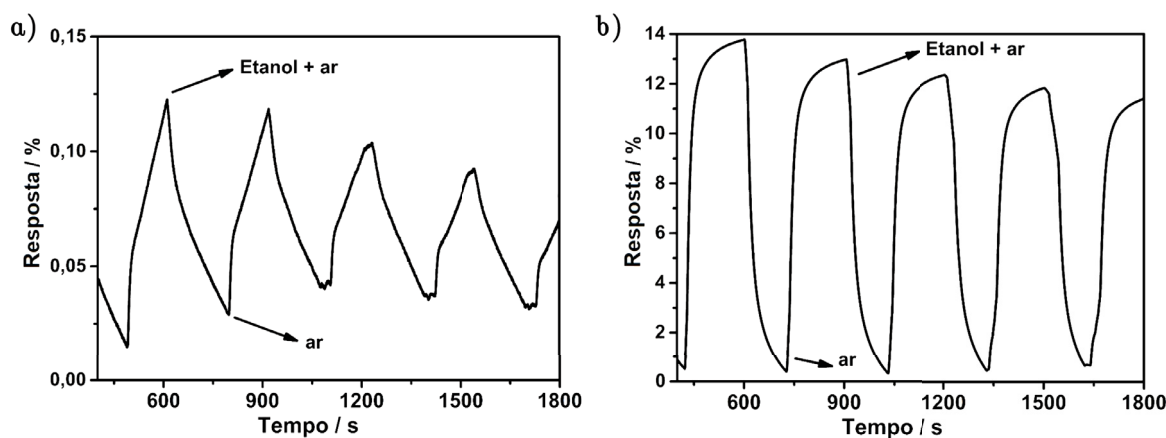
Figura 2.16 – Curva de resposta para sensores de gás.



Fonte: Adaptado de [117]

Dispositivos sensores de gás apresentam curvas de resposta características devido ao material semicondutor utilizado para fazer o papel de detecção do gás. O PEDOT:PSS pode ser usado tanto puro quanto dopado com óxido de grafeno (GO) para detectar gases [118], o PEDOT:PSS apresenta uma curva em forma de serra, como pode ser observado através da patente de Matheus F. F. das Neves BR1020200124978 [119], usado para detectar etanol e metanol com ar comprimido. Assim ao dopar o PEDOT:PSS com GO a curva de resposta se torna um pouco melhor ao apresentar um platô de saturação, de modo que a resposta se torna mais eficiente, como pode ser observado a partir da Figura 2.17.

Figura 2.17 – Curvas de resposta em relação a exposição ao etanol para dispositivos com PEDOT-PSS (a) e PEDOT-PSS-GO (b).



Fonte: Adaptado de [119]

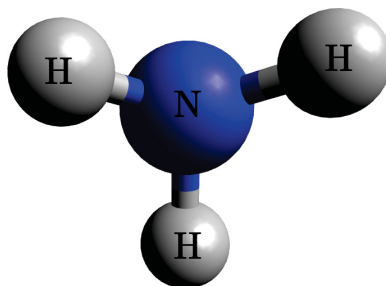
### 2.7.1 Sensores para detecção de Amônia ( $NH_3$ )

No trabalho de Hajime Fujita et. al. [120] foi desenvolvido um sensor de gás de amônia à base de papel de celulose que é vestível na pele a partir do PEDOT:PSS dopado com ferro(III), sendo tal dispositivo 10 vezes menor que um dispositivo convencional, tendo uma alta tolerância a umidade sem perder a resposta prática do sensor, se tornando um ótimo exemplo para dispositivos sensores vestíveis. Existem alguns trabalhos utilizando o PEDOT:PSS como semicondutor e testando dopagens para tentar melhorar a sua eficiência, como no trabalho de Mahdieh Hakimi et. al. [121], onde se foi desenvolvido um sensor de gás de amônia de PEDOT:PSS dopado com pontos quânticos de grafeno, demonstrando que a dopagem aumenta consideravelmente a resposta.

A importância em se desenvolver sensores para amônia (Figura 2.18 mostra a molécula de amônia ( $NH_3$ )) está no fato da amônia ser invisível aos olhos e o baixo tempo de exposição na ordem de 50 ppm por poucos minutos podem acarretar complicações para aqueles que estão na área.

Um exemplo real de que isso pode acontecer foi reportado através do G1 do distrito Federal que houve um vazamento de amônia, provocando uma intoxicação. O local desse incidente é uma empresa de pescados, onde o trabalhador estava realizando uma manutenção no sistema de refrigeração do equipamento e ao acabar mexendo em uma válvula que não devia, acabou liberando amônia em sua direção. Apesar de tentar fechar o mais rápido possível, teve que ser levado para o hospital com dificuldades respiratórias e muita coceira pelo corpo, a despeito do ocorrido não teve mais complicações e no mesmo dia estava liberado [122].

O gás de amônia na indústria é utilizado como agente refrigerante para resfriar espaços e manter uma determinada temperatura.

Figura 2.18 – Molécula de amônia ( $NH_3$ ).

Fonte: O Autor.

No artigo técnico escrito por Leonardo L Santos [123], é dito que a amônia anidra<sup>3</sup>, em gás é considerada a versão pura da amônia, podendo ser utilizada na fabricação de fertilizantes, alguns explosivos, produtos de limpeza, na criação extensiva de animais [124–126] e até mesmo em produtos farmacêuticos, assim todas essas seções industriais estão sujeitas ao acidente, tendo alto risco de liberação ou até mesmo vazamento de gás amônia, afetando assim seus trabalhadores.

Existe uma lei brasileira que regulamenta o uso da amônia, conhecida como NR36 [127], onde ditam medidas para garantir a segurança no ambiente de trabalho, sendo tal lei para frigoríficos, empresas de abate e seus derivados para o processamento de carne.

A amônia busca umidade, dessa forma quando exposta ao ser humano, costuma afetar partes específicas, como:

- olhos;
- pele;
- sistema gastrointestinal;
- sistema respiratório.

Como dito no relato do acidente industrial [122]. Apesar de todos os estudos, não existe um antídoto para envenenamento por amônia, mesmo assim, a maioria das pessoas que inalaram a amônia ( $NH_3$ ) e demonstraram melhoras nas primeiras 48 a 72 horas, irão se recuperar. É interessante ressaltar, que a amônia mesmo em baixas concentrações pode ser detectado com olfato humano, pois produz um odor extremamente característico e desagradável, dependendo da quantidade de exposição, como pode ser observado através da tabela 2.1 [128, 129].

<sup>3</sup> O termo anídrico significa sem água.

Tabela 2.1 – Níveis de exposição da amônia ( $NH_3$ )

<b>Exposição</b>	<b>Efeitos no corpo</b>	<b>Exposição Permitida</b>
25-50 ppm	Odor detectável	Efeitos adversos improváveis
50-100 ppm	Irritação leve	Tolerância em 2 semanas sem efeitos adversos
700 ppm	Lesão ocular imediata	Exposição máxima de uma hora
1700 ppm	Laringo-espasmo	Não é permitida a exposição
2500 ppm	Fatalidade	Não é permitida a exposição
5000 ppm	Exposição rapidamente fatal	Não é permitida a exposição

Fonte: Adaptado de [130].

Ao longo dos anos foram desenvolvidos vários sensores de amônia e assim a literatura vem expandindo a ter cada vez mais revisões. Bjorn Timmer et. al [131] desenvolveram um dos trabalhos que podem ser consultados para revisão de amônia, pois mesmo sendo de 2004, contem informações valiosas para a comunidade dizendo que é preciso avançar ainda mais na tecnologia de sensores de estado sólido para melhorar a sensibilidade para baixas concentrações.

Assim como o trabalho de Karl Crowley et. al. [132], onde desenvolvem sensores de gases de amônia usando impressão a jato através de nanopartículas de poli-anilina, isso em 2008, já resultando num sensor estável para até 100 ppm. Chegando no século XXI Dongwook Kwak et. al. [133] apresenta a comunidade científica uma visão mais compreensiva do que vem sendo desenvolvido entre sensores de gás de amônia, tendo como objetivo fundamental a detecção da amônia através das técnicas tendo como base a eletrônica, eletroquímica, espectroscopia de laser de diodo ajustável entre outros.

Portanto, depois de todos esses argumentos citados anteriormente, em estudar sensores de gases e em específico para a amônia, está dissertação tem como aplicação esta área tão necessária para a segurança dos seres que trabalham diretamente e que podem sofrer com ela. No capítulo seguinte, será abordado os materiais e métodos necessários para o desenvolvimento dos substratos biodegradáveis, assim como a produção de novos sensores de amônia biodegradáveis.

# Capítulo 3

## PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo da dissertação é destinado a parte de descrição dos materiais utilizados, o procedimento experimental empregado e caracterizações para o desenvolvimento dos objetivos (Figura 3.1).

### 3.1 Materiais utilizados

Para o início do projeto, com o auxílio do LABMATER (Laboratório de Materiais e Energias Renováveis) o qual cedeu as soluções de quitosana (Figura 3.2) para o grupo de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE) UFPR, assim, com estas soluções em mãos, caracterizar e analisar como se comportam, testar as primeiras impressões dos filmes finos pelo fluxograma da Figura 3.1.

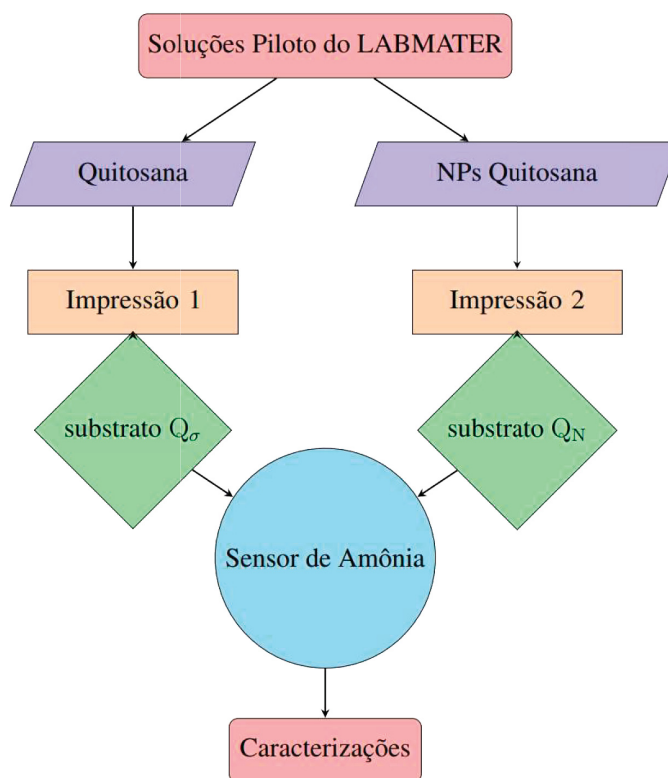
A princípio, como forma de codificação, foi dado os nomes para as soluções como a Quitosana Sigma(M) (de média massa molar) no texto daqui pra frente será chamada de  $Q_{\sigma}$  e para NPs de quitosana (baixa massa molar) de  $Q_N$ .

### 3.2 Métodos

Ao longo dos anos, os métodos mais bem utilizados e citados como exemplos científicos para a demonstração de novos resultados são usados como o *Drop-casting*, *spin-coating*, entre outros, para desenvolver novos substratos (filmes finos). O foco aqui está em demonstrar que o método de *slot-die coating* vem para fornecer uma alternativa escalonável para a indústria de forma mais clara, para a produção em massa de tais substratos e que são biodegradáveis.

Nesta seção serão dispostos dois métodos em questão, um conhecido como impressão por *Slot-die coating* e também por *Drop-casting*. Sendo o *Drop-casting* será usado mais para frente no texto, como método de deposição simples do material semiconductor em solução para a

Figura 3.1 – Fluxograma dos processos a seguir.



Fonte: O Autor.

produção do sensor de gás.

### 3.2.1 Impressão por *Slot-Die coating*

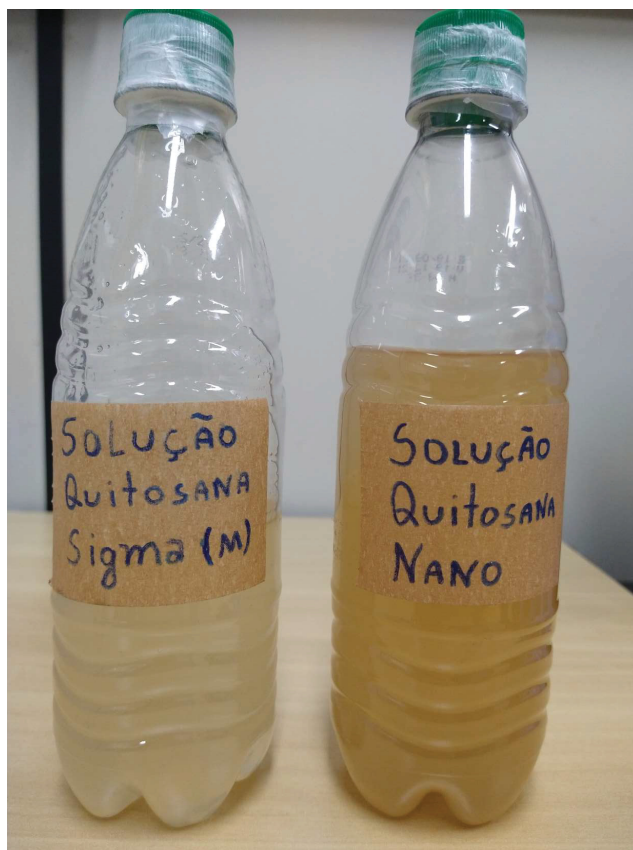
Os novos substratos de quitosana impressos por *slot-die coating* abordados nesta dissertação vem para complementar a parte física e a ciência de materiais desses filmes finos, que podem exercer um grande papel ao reinserir as cascas de camarão como materiais úteis a sociedade.

O método aqui utilizado, serve para que a partir da escala em laboratório, que é feito a pesquisa e desenvolvimento do filme, possa ser utilizado em escala industrial. Neste método foi trabalhado o resultado com controle de produção, onde pode ser obtido um filme fino uniforme com espessura de 10 nm a 100  $\mu\text{m}$ , compatível com uma variedade de materiais e de viscosidades variadas.

O procedimento para o desenvolvimento do filme é observado na Figura 3.3, onde a solução da quitosana aqui estudada, é bombeada por uma seringa para dentro do cabeçote da impressora através de uma mangueira com ligações de pressão, para evitar o desperdício de material e ter um maior controle do que está sendo utilizado.

Para que o filme líquido seja produzido, deve ser solta uma quantidade da solução até

Figura 3.2 – Soluções de Quitosana e NPs Quitosana cedidas pelo professor Helton J. Alves para estudo.



Fonte: O Autor.

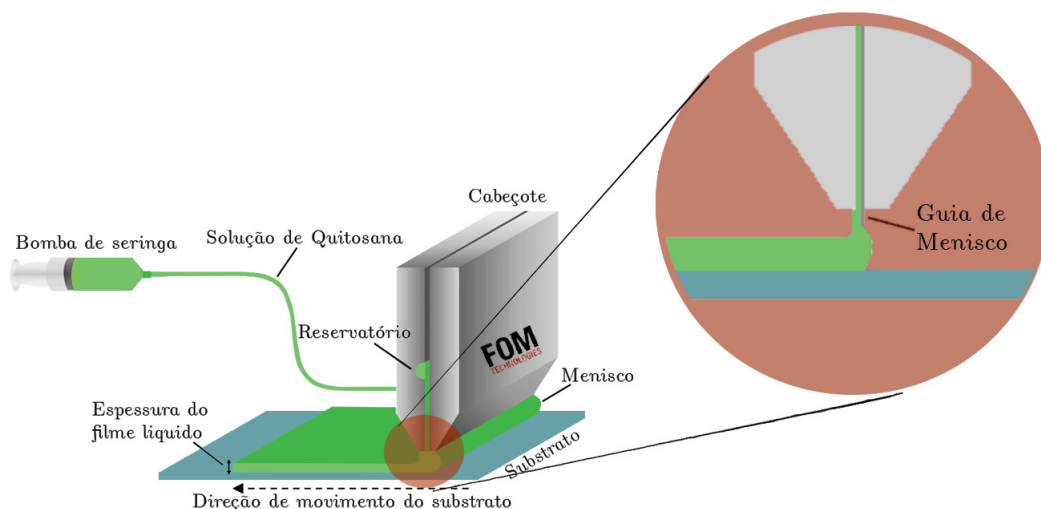
formar um menisco sobre o substrato base, onde o menisco formado será do tamanho da guia de menisco. O comportamento deste menisco em cima do substrato é configurado no programa da impressora, assim como também pode ser configurado:

- a distância que a mesa irá percorrer para formar o filme líquido;
- a velocidade da mesa;
- o tratamento térmico sobre a mesa;

de modo a obter um substrato uniforme, flexível e no caso desta dissertação transparente e biodegradável.

Sendo que para cada quitosana foi preciso descobrir uma das receitas que pudesse ser mais efetiva, onde a mais utilizada para a produção dos filmes finos líquidos sobre o substrato base:

Figura 3.3 – Funcionamento do método slot-die coating.



Fonte: Adaptado de [106]

- $Q_{\sigma}$ : a partir do substrato base, utilizando uma altura do equipamento setado como 4350 mm, em uma velocidade de 7 cm/min com um pump-rate de 550, usando o cabeçote grande com uma distância de impressão configurada para 10 cm;
- $Q_N$ : como as nanoquitosanas são um pouco mais desafiadoras em se produzir os substratos, a receita que mais se adequou foi a com a altura a partir do substrato base com 5200 mm, com uma velocidade de 6 cm/min, com um pump-rate de 400, usando o cabeçote médio com uma distância de impressão em 4 cm.

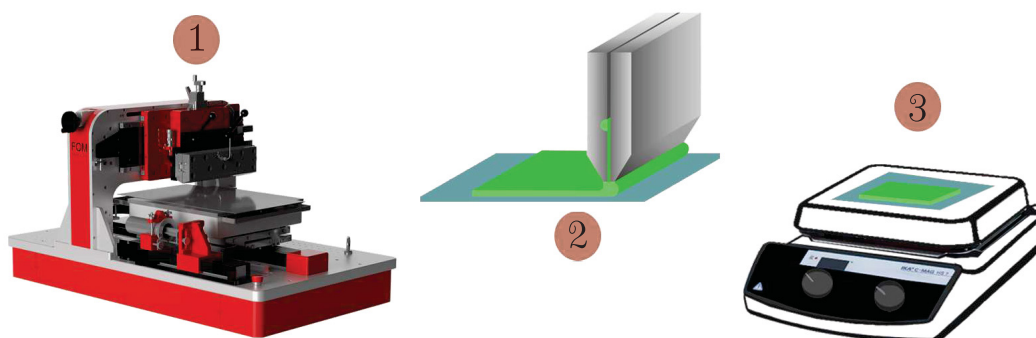
### 3.2.2 Desenvolvimento dos filmes finos

Nesta seção será detalhado o procedimento usado para obtenção dos filmes finos das quitosanas. O desenvolvimento dos substratos foram demorados, pois tiveram que ser levados em consideração muitos parâmetros para que no final os filmes finos se tornem os substratos que foram caracterizados.

Na impressora, é preciso ter cuidado com alguns processos e parâmetros como a altura do cabeçote em relação ao substrato base; ao colocar a solução dentro da seringa verificar se não possui bolhas de ar, pois isso pode interferir na hora de deposição; o tamanho do menisco em relação a guia de menisco. Para que assim, ao iniciar a deposição se produza um filme fino líquido.

Após este processo, o filme fino líquido pode ser levado para secagem em um prato quente (Figura 3.4), levando cerca de minutos para formar o substrato seco.

Figura 3.4 – Procedimento para produção dos substratos, (1) impressora por *Slot-Die coating* configurada para produção, (2) o processo de deposição do filme líquido e por fim (3) secagem.

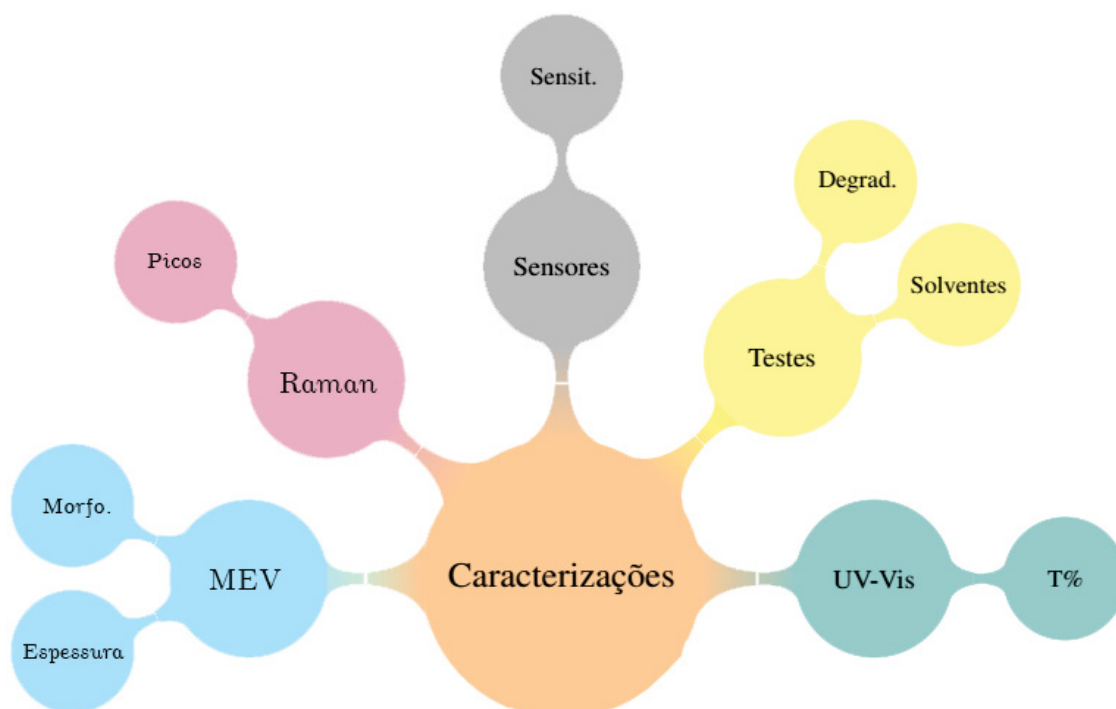


Fonte: O Autor.

### 3.3 Técnicas de Caracterização

Na presente seção são descritas as caracterizações envolvendo um mapa mental como exemplificado pela Figura 3.5 dos procedimentos realizados durante este trabalho.

Figura 3.5 – Técnicas de caracterização



Fonte: O Autor.

### 3.3.1 MEV

A microscopia eletrônica de varredura tem em seu equipamento um canhão de elétrons onde emite um feixe de alta energia, processado por lentes magnéticas, focando assim na superfície da amostra para que possa fazer uma varredura/escaneamento (rastering) como observado na Figura 3.6.

Para caracterizar morfologicamente os substratos de quitosana a partir da micrografia de superfície de alta resolução, são geradas imagens para analisar tanto quantitativamente quanto qualitativamente o filme fino, assim como de forma não tão intuitiva sua espessura do filme fino.

O equipamento aqui utilizado para caracterização é do centro de microscopia eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná que conta com resolução de 3 nm e permite magnificações de até 300 kX, como observado na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU, centro de microscopia eletrônica (CME) UFPR.



Fonte: CME e MyScope training.

A imagem é gerada por um feixe que ilumina a amostra ponto a ponto fazendo um padrão de varredura retangular, coletando assim os sinais gerados a partir de cada ponto sendo um reflexo das diferenças topográficas na amostra.

#### 3.3.1.1 Espessura

Usando o MEV, mas de forma pouco usual, a amostra é então colada na lateral do suporte (stub) de modo que quando é feita a imagem, possa ser tirado também a espessura do filme a

partir da imagem gerada pelo equipamento.

### 3.3.2 UV-Vis

Para se obter medidas em espectroscopia de ultra-violeta no visível é necessário utilizar um espectrofotômetro, o qual serve para medir o quanto a luz é absorvida por uma amostra.

Para realizar a medida, o equipamento possui uma fonte que incide luz sobre um filtro monocromador, onde tal varre o comprimento de onda até a quantidade setada (aqui de 200 nm - 800 nm). Assim com o comprimento de onda setado, o feixe incide na amostra de modo que uma fração da energia é absorvida pela amostra, uma parte é transmitida e uma parte é refletida. Nesta dissertação, a ideia é a partir da transmitância do filme, poder analisar melhor a sua curva para os comprimentos de onda. Portanto, através do fotodetector captar a energia que é transmitida (Figura 3.7).

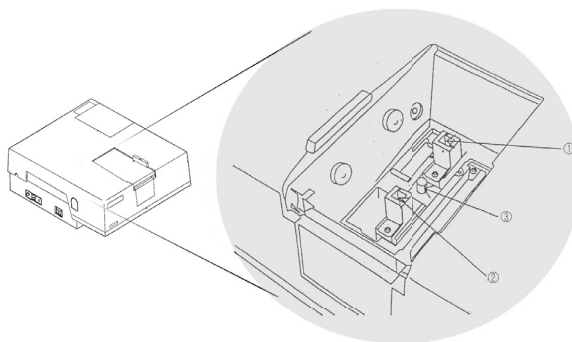
Figura 3.7 – Como funciona o procedimento do UV-Vis



Fonte: O Autor.

A amostra fica em um compartimento da fonte luminosa como visto na Figura 3.8, para a região do visível é usado a lâmpada de halogênio e para a região do UV é usado a lâmpada de deutério, sendo que em (1) é a câmara para o feixe de referência, em (2) é a câmara para o feixe da amostra e por fim (3) hastes fixadores da câmara.

Figura 3.8 – UV-Vis 2450 Shimadzu GQM-UFPR.



Fonte: GQM UFPR.

### 3.3.3 Teste de Degradação

Um dos desafios ao se trabalhar com biopolímeros biodegradáveis está em saber o seu tempo de vida e como ocorrem suas interações com o ambiente, seja umidade, temperatura ou luz podendo influenciar nas suas características ao longo prazo.

Com a ideia de analisar o tempo de vida do substrato, nesta seção é caracterizado um teste de degradação dos filmes finos de formas visuais, sendo através da câmara climática. Ao final da medida, é possível saber se o substrato teve alguma perda de flexibilidade ou alterou sua pigmentação, deixando-o de outra cor ou até mesmo tornou-se quebradiço.

A partir do equipamento da câmara climática (Figura 3.9), são feitos testes de degradação, tendo um controle:

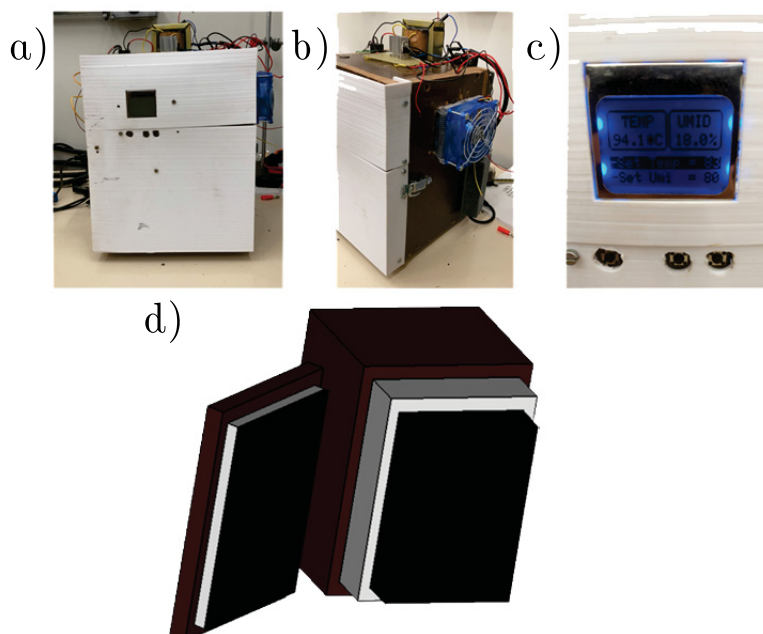
- Umidade - mantendo a mais baixa possível, em valores de 23.3%;
- Temperatura - deixando na mesma temperatura de tratamento térmico para secagem dos filmes, deixando configurada para 70°C;
- Tempo de exposição - efetuando medidas em 0h, 2h, 4h, 6h, 21h e 47h. Considerando que nas primeiras horas não houveram mudanças significativas, aumentando assim o tempo de exposição para tentar notar alguma diferença.
- Exposição a luz - utilizando uma lâmpada<sup>1</sup> dentro da câmara climática, é possível expor a amostra teste sob a luz para efeitos de degradação luminosa também.

Ao terminar cada tempo de exposição medidas de UV-Vis são feitas para comparar a transmitância das degradações entre os filmes de quitosana.

---

<sup>1</sup> Na câmara há um a lâmpada de LED frio de 50 W de potência acoplada a um dissipador de calor.

Figura 3.9 – Câmara de simulação climática para degradação desenvolvida pelo grupo DiNE.



Fonte: Adaptado de [134].

### 3.3.4 Teste de solventes

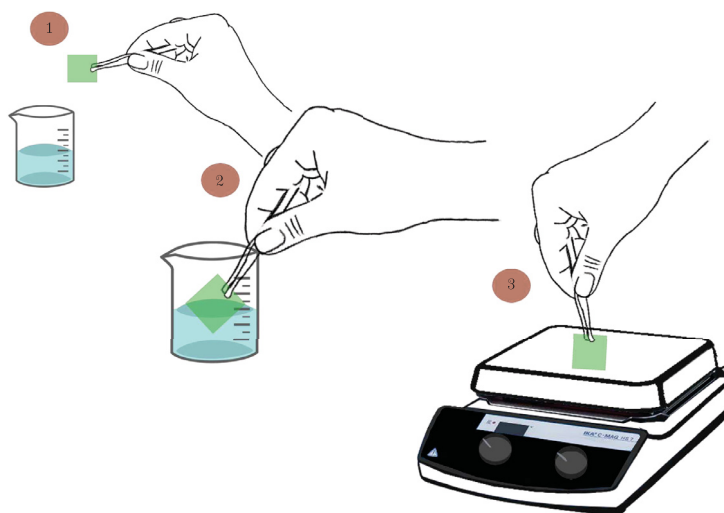
Assim como o teste de degradação, o teste de solventes tem a sua devida importância em relação a aplicabilidade dos filmes de quitosana em dispositivos eletrônicos. Ao serem aplicados nesses dispositivos, os filmes de quitosana podem ser sujeitos a determinados solventes e precisam se manter intactos ou com mínima degradação.

Dessa forma, aqui nesta seção foi realizado a caracterização da resistência química dos substratos produzidos em relação aos solventes. Para que não houvesse desperdício de material e também para manter um tamanho padronizado, o filme fino é cortado num comprimento de 1cm x 1cm para teste em cada solvente verde, os solventes utilizados foram:

- I Água
- II Acetona
- III Álcool Isopropílico
- IV Álcool Etílico
- V Diclorobenzeno
- VI Clorofórmio
- VII Tolueno

O filme foi então mergulhado de forma que metade fique submerso no solvente e a outra metade fique fora para comparação. O substrato fica então submerso no solvente por cerca de 1 minuto, retirado e colocado pra secagem no prato quente em 30°C, observado na Figura 3.10.

Figura 3.10 – Procedimento usado para teste de solventes em (1) os substratos com 1cm<sup>2</sup> preparados, em (2) os substratos são mergulhados nos solventes e por fim (3) secagem do substrato.



Fonte: O Autor.

Assim, após a secagem é feita uma análise por microscopia eletrônica de varredura para saber como os filmes ficaram após cada exposição aos solventes.

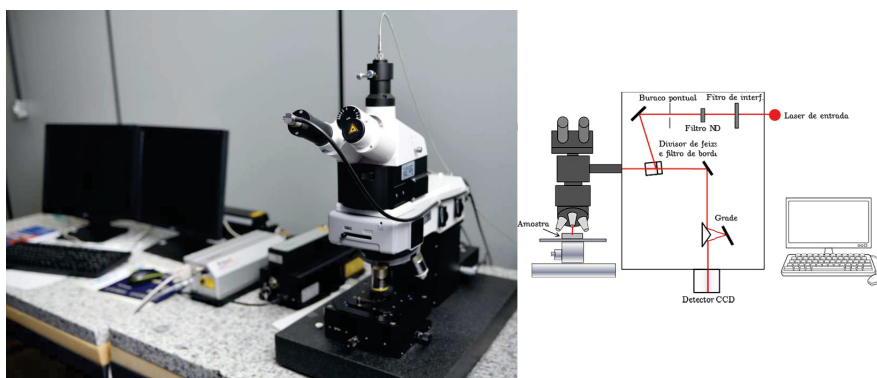
### 3.3.5 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman é uma técnica com grande poder de reconhecimento de substâncias desconhecidas, muito parecida com a técnica de FTIR mas que trás informações complementares. Ao usar esta técnica, que aliás, pode ser aplicada tanto em líquidos, soluções, filmes e gases nos é garantida maiores oportunidades de estudar as amostras em vários estados da matérias [135–138].

Ao levantar esta técnica, é preciso saber que o fenômeno de espalhamento aqui consiste de um espalhamento inelástico (anti-stokes) de uma radiação monocromática que será incidida na amostra. Ao acontecer a colisão a molécula da amostra pode passar ou não de um estado vibracional para outro. Existe um porém, com relação a essa técnica, em alguns casos pode ocorrer a chamada fluorescência sobre a amostra, que ao receber a radiação a amostra pode emitir fótons. Caso este fenômeno aconteça, o sinal dos fótons emitidos pela amostra será muito maior que o do espalhamento Raman inviabilizando a medida.

O microscópio Raman utilizado funciona com resolução lateral de 200 nm, resolução vertical de 500 nm. Permite análises químicas por espectroscopia Raman com três lasers 532 nm, 633 nm e 785 nm, e dois espectrômetros com resolução de  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  como pode ser observado na Figura 3.11.

Figura 3.11 – Equipamento de microscopia Raman do Centro de Microscopia eletrônica (CME) UFPR.



Fonte: Adaptado de CME.

### 3.3.6 Propriedades mecânicas/elétricas

#### 3.3.6.1 Ciclos de flexão

A flexão é efetuada para explorar a flexibilidade condutora dos filmes finos. Aqui, será feito uma comparação entre os substratos de  $Q_{\sigma}$ ,  $Q_N$  e acetato, sendo que uma camada de ouro é depositada sobre os substratos através de umas máscara pelo método de sputtering em cada substrato separados por um gap de 1 mm, onde neste gap será depositado um polímero semiconductor á base de água.

Com uma resistência inicial de ( $\Omega$ ) para  $Q_{\sigma}$ , para  $Q_N$  ( $\Omega$ ) e para o acetato ( $\Omega$ ) medida feita através do equipamento analisador de parâmetros para duas pontas (Figura 3.12), aqui será chamado de medida em 0 flexões. Para as medidas seguintes, é feito ciclos de flexões de 100 em 100 flexões até 1000, de modo que seja possível monitorar a estabilidade elétrica em relação as propriedades mecânicas dos substratos.

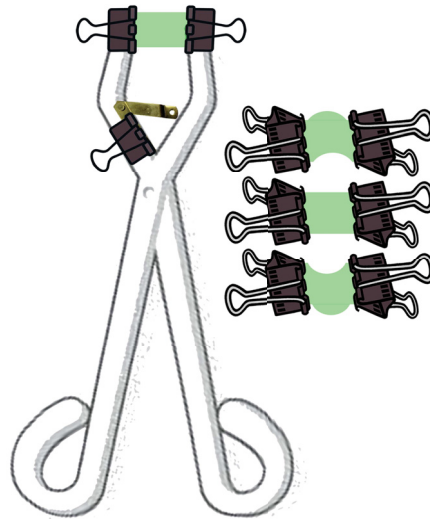
Figura 3.12 – Analisador de Parâmetros (*BI500A Semiconductor Device Parameter Analyzer*).



Fonte: Adaptado de [139]

O equipamento utilizado consta na Figura 3.13, sendo uma tesoura adaptada com grampos de papel nas pontas para segurar o substrato e então de fato realizar as flexões para cada ciclo. A tesoura tem em si um limitador de abertura para que as medidas sejam feitas para o mesmo ângulo em todos os ciclos. O ângulo optado para medição nesta dissertação foi definido como 45°.

Figura 3.13 – Pinça Tenaz para béquer adaptada para ciclos de flexão.



Fonte: O Autor.

### 3.4 Molhabilidade

Nesta seção é disposto como é feito a caracterização para determinar o ângulo de contato entre uma gota de solvente verde depositado na superfície do filme para determinar a sua molhabilidade (Figura 3.14).

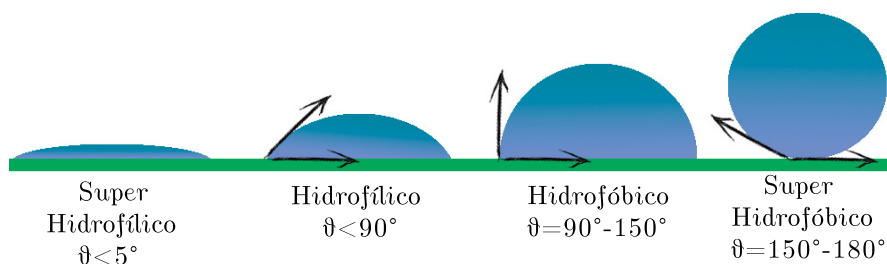
Para se obter a imagem e retirar o ângulo que a gota faz em cima do substrato é montado um equipamento com um microscópio óptico usb e uma plataforma elevada para tirar a foto de frente. A imagem deve ser tirada para análise após 5 s a fim de que se obtenha equilíbrio termodinâmico, os ângulos de contato aparentes que são levados em consideração são:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma \cos \theta_c = 0 \quad (3.1)$$

sendo,  $\gamma_{SL}$  a tensão de interface sólido-líquido,  $\gamma_{SG}$  a tensão de interface sólido-gasoso e  $\gamma_{LG}$  a tensão de interface líquido-gasoso, obtidos através da condição de Young [140]. O ângulo  $\theta_c$  é obtido experimentalmente da imagem fotografada da gota com o substrato.

A gota a ser depositada em cima do substrato para se obter a fotografia é feita através do método de drop-casting usando uma micropipeta com  $10 \mu L$ , assim com o auxílio de um software de imagem como o Ink-Scape ou Photoshop é possível determinar o ângulo  $\theta_c$ , como observado através da Figura 3.14.

Figura 3.14 – Ângulo de contato para molhabilidade.



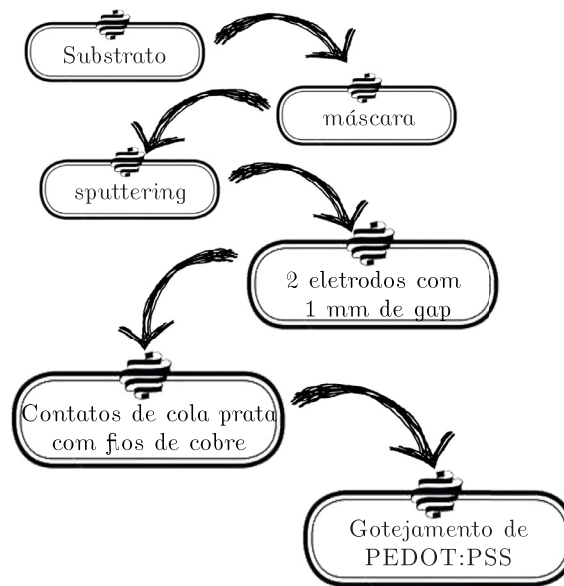
Fonte: O Autor.

### 3.5 Sensores de gás

Aqui nesta seção são testados os filmes finos como forma de substratos para aplicação em sensores de gases. Neste caso, o gás teste é a amônia ( $\text{NH}_3$ ). Mesmo uma baixa exposição ao  $\text{NH}_3$  pode ser letal, visto que uma exposição a 30 ppm de amônia durante 1h pode acarretar a morte, o que pode acontecer em caso de vazamentos em frigoríficos, minas ou algumas empresas que trabalham diretamente com este tipo de gás.

Para a construção do dispositivo sensor de gás, é necessário ter um substrato para que através de uma máscara de sputtering seja possível depositar no mínimo dois eletrodos. Aqui neste caso são feitos contatos com cola prata e fios de cobre com conexões para adaptar o sensor com a sonda (7) (um esquema para o processo é apresentado pela Figura 3.15), para secar a cola prata a cura é feita em cerca de 48h no prato quente em  $70^\circ$ . Através de uma máscara (de células solares para depositar eletrodos) que tem um gap entre os eletrodos de 1 mm, em seguida depositando uma camada ativa de um material semiconductor através de *drop-cast* para que então o dispositivo seja produzido, assim então partir para usar o equipamento de caracterização de sensores (Figura 3.16).

Figura 3.15 – Processo de desenvolvimento dos sensores.



Fonte: O Autor.

Figura 3.16 – Equipamento teste para sensor de gases, sendo o aparato com display LCD(1), placa Arduino®(2), válvulas solenoides(3), mangueiras(4), rotômetros(5), câmara(6), sonda(7), saída de ar/vapores do sistema(8).



Fonte: Adaptado de [141].

# Capítulo 4

## RESULTADOS

Nesta seção de resultados, a partir da conceitualização que foi explicitada durante o texto nas seções anteriores, é exposto aquilo que foi extraído experimentalmente ao longo do projeto. Com o apoio da Dra. Maiara Bassi Gobara, foram desenvolvidos os substratos a partir do método de impressão por menisco com fenda com diferentes espessuras, com o intuito de aprender a operar a impressora e também ter maior familiaridade com o método para futuros trabalhos.

Primeiramente é disposto o que foi desenvolvido pelo método, os substratos em si tanto de quitosana e tanto quanto de NPs de quitosana. Vale ressaltar, está foi a primeira vez que estão sendo produzidos substratos pelo grupo DiNE através da técnica de impressão por *Slot-die coating*.

Para a produção dos substratos pelo método de impressão por *Slot-Die coating* é necessário que o material a ser utilizado esteja em solução para ser colocado dentro de uma seringa <sup>1</sup>, para que tal fosse colocada no braço do equipamento da impressora por *Slot-die coating* que será conectado a cabeçote por um tubo e conexões, tanto na seringa quanto na cabeçote. A seringa usada foi de 3 mL.

A solução de quitosana então foi bombeada no sistema para o cabeçote, utilizando os cabeçotes "médio e grande" da impressora como é exemplificado na Figura 3.3. No cabeçote, através do *tablet* da impressora é controlado o menisco com a largura que o filme é requisitado, tendo suas limitações para cada cabeçote.

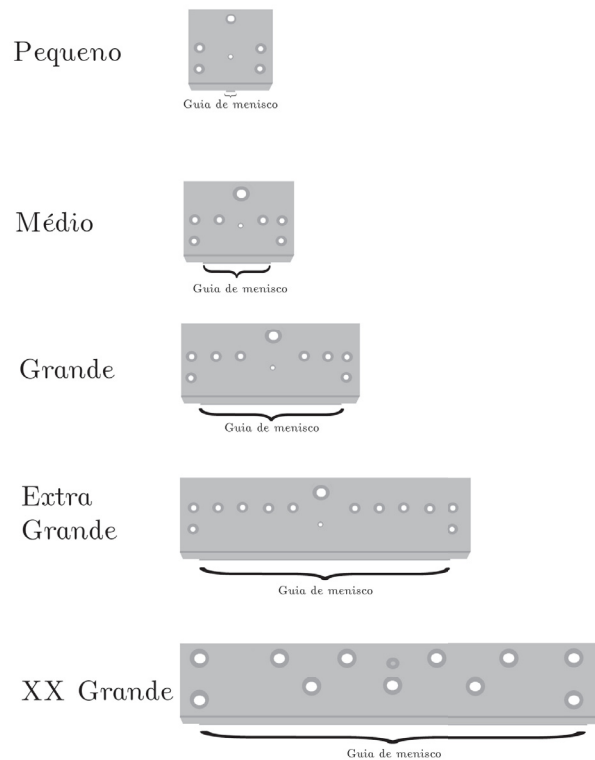
Na mesa da impressora, onde foi depositada a solução, pode ser feito vácuo para que o substrato onde o filme fino é produzido não movimente enquanto o processo esteja em andamento. A mesma mesa, tem a funcionalidade de tratamento térmico, podendo ser aquecida até a temperatura de 150°C, neste caso, foi usado um tratamento térmico de 70°C na mesa.

No programa da impressora foi então colocado para reproduzir a receita, onde se pode ajustar o “diâmetro da seringa”, a “taxa de bombeamento”, o “ajuste de aquecimento”, a “ve-

<sup>1</sup> solução esta que já veio preparada pelo grupo LABMATER (Laboratório de Materiais e Energias Renováveis) do prof. Helton J. Alves

locidade de impressão”, a “distância de impressão” e também “calcular a espessura do filme úmido”.

Figura 4.1 – Cabeçotes da impressora por *Slot-die coating*, esquema demonstrando às várias formas e tamanhos dos cabeçotes, sendo o pequeno produzindo um *coating* de 1-25 mm de largura, para o médio entre 1-50 mm de largura, para o grande de 1-100 mm de largura, para o extra grande de 1-150 mm de largura e XX grande de 1-300 mm de largura.



Fonte: O Autor.

A mesa com o substrato no vácuo então se movimenta ao iniciar o processo da receita configurada e a solução sai da cabeça do Slot-Die com a largura do menisco formando uma película líquida lisa na superfície do substrato base que foi usado como suporte, resultando após a secagem em um filme fino como no caso da quitosana, transparente, flexível e contínuo representado pela Figura 4.2.

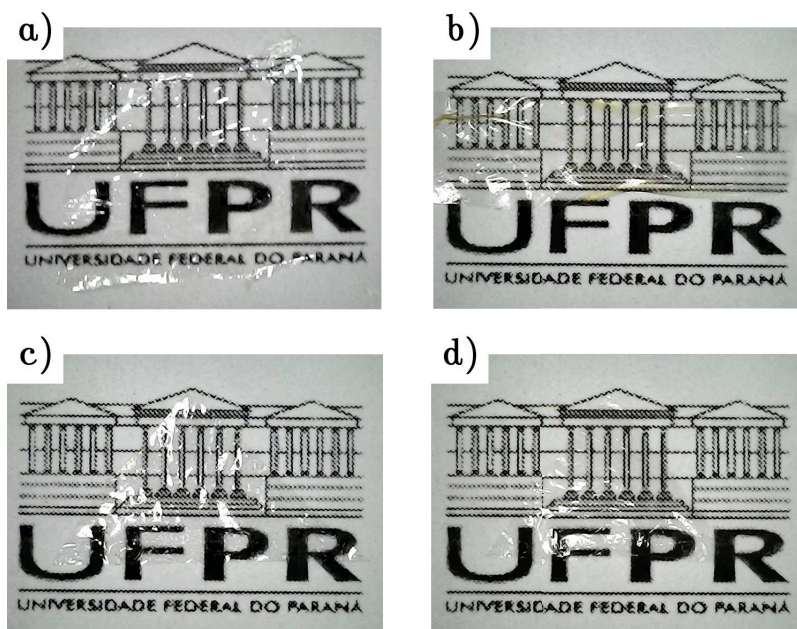
## 4.1 Filmes Desenvolvidos

Os filmes aqui desenvolvidos são explorados por dois métodos citados anteriormente a fim de comparação para algumas análises, assim o produto final após a impressão por *Slot-die coating*, foi produzido o filme pelo método de *Drop-casting*, como exposto na Figura 4.2<sup>2</sup> para ambas as quitosanas. Assim como também é explorado os desafios em produzir tais filmes finos

<sup>2</sup> Imagens obtidas através de um aparato adaptado com microscópio USB

e ainda algumas questões que são levantados ao longo do trabalho, mas que são tratadas com todo o cuidado necessário.

Figura 4.2 – Substratos desenvolvidos a partir dos métodos citados anteriormente, a)  $Q_{\sigma}$  *slot die*, b)  $Q_N$  *slot die*, c)  $Q_{\sigma}$  por *drop cast* e por fim em d)  $Q_N$  por *drop cast*.



Fonte: O Autor.

Como pode ser observado na Figura 4.2, os substratos desenvolvidos são transparentes o suficiente pra que a imagem atrás possa ser vista nitidamente, tanto os filmes desenvolvidos pelo método de impressão por *slot-die coating* Figura 4.2a) e b), assim como os substratos desenvolvidos por *drop-cast* vistos na Figura 4.2 c) e d).

Ao procurar imagens que dispusessem o produto final das quitosanas mesmo desenvolvidas por outros métodos, as buscas revelam que na medida que as quitosanas tem sua espessura maior, desenvolvidos com a pigmentação ainda, elas possuem uma característica mais amarelada, como pode ser observado através do trabalho de Noha Mohamed et. al. [142], mesmo com a dopagem das nanopartículas de prata na quitosana, parece não afetar muito a coloração dos substratos.

## 4.2 Análise dos filmes finos desenvolvidos

Os substratos aqui produzidos, de forma aparente, apesar de ainda pigmentados, apresentam transparência e flexibilidade, tendo como desafio ao depositar o filme fazer com que a película líquida ficasse estável ao executar o procedimento, o método depende muito da viscosidade da solução para se tornar possível.

Assim através deste método os substratos puderam ser obtidos com diferentes espessuras e larguras, que são características da impressão por *slot-die coating*, de modo que a solução está dentro do limite de viscosidade de impressão.

Na impressora, foi usado um substrato base para que a película líquida fosse depositada. Na literatura, ao fazer uma busca de anterioridade, a maioria dos casos dos filmes desenvolvidos são produzidos através do método de gotejamento *drop-cast*, pois é um método fácil de produção de filmes, mas apenas para escala em laboratório para pesquisa.

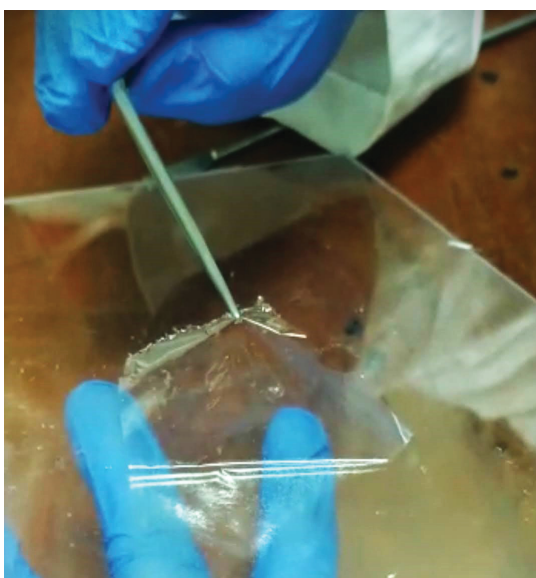
Ao usar o método de impressão por *Slot-die coating*, como pode ser observado na Figura 4.3, para desenvolver um substrato em grandes áreas e em diferentes espessuras, o desafio aqui está em depositar a solução de quitosana através do método e que ele no fim do procedimento ao secar forme um filme fino reproduzível.

Algumas das análises feitas neste capítulo são para testar as propriedades químicas, físicas e mecânicas dos substratos para entender o que realmente está sendo desenvolvido em ambas as quitosanas.

#### 4.2.1 Filmes finos de Quitosana

Nesta subseção são dispostas algumas características do filme fino de quitosana de massa média molar, sendo a impressão aqui feita pelo maior cabeçote produzindo assim uma área de filme grande o suficiente para demonstrar que o método pode ser levado para larga escala industrial, como pode ser observado na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Filme fino de quitosana ( $Q_{\sigma}$ ) desenvolvido pelo método de impressão por *Slot-die coating*, com o cabeçote extra grande de 1-150 mm de largura.



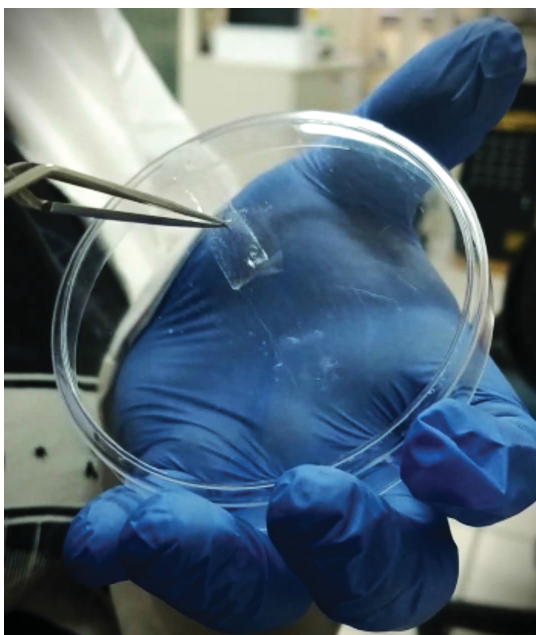
Fonte: O Autor.

O filme fino desenvolvido pelo método é retirado do substrato base, possuindo alta transparência e flexibilidade, um desafio aqui está na dificuldade ao descolar do substrato base, de modo que ainda se deva pensar em formas de melhorar este processo de separação do substrato base, talvez antes de realizar o depósito deva ser feita uma limpeza através de plasma para que a superfície fique mais esterilizada possível.

#### 4.2.2 Filmes finos de NPs de Quitosana

Nesta subseção os filmes finos de NPs de Quitosana de mínima massa molar são dispostos, assim como a quitosana de média massa molar, as NPs de quitosana apresentam um desafio ainda maior para a deposição da película líquida em cima do substrato base, pois sua viscosidade ainda pode ser considerada um empecilho importante ao reproduzir o processo para a obtenção dos filmes finos, mas apesar de todo esse percalço são alcançadas as melhores condições para produzir o substrato de NPs de quitosana, como pode ser observado através da Figura 4.4.

Figura 4.4 – Filme fino de quitosana ( $Q_N$ ) desenvolvido pelo método de impressão por *Slot-die coating*, com o cabeçote médio entre 1-50 mm de largura,.



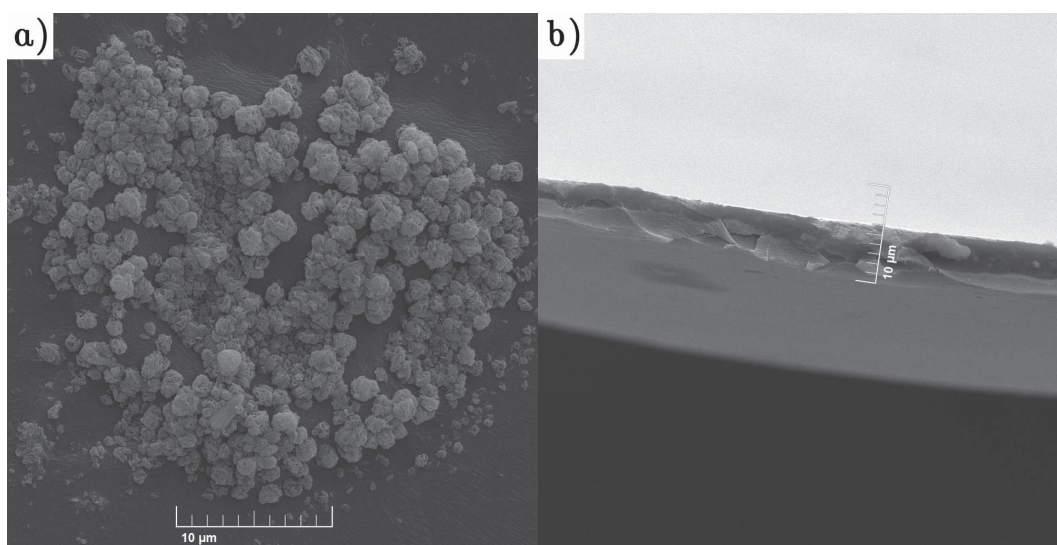
Fonte: O Autor.

Os filmes finos de NPS de quitosana assim como os de quitosana de massa média molar apresentaram características de ótima transparência e flexibilidade, além da baixa porosidade, como será observado na subseção seguinte, onde poderá ser observado através do microscópio eletrônico de varredura as espessuras de todos os substratos desenvolvidos por ambos os métodos, assim como a sua morfologia.

### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.5 apresenta a quitosana ( $Q_{\sigma}$ ) produzida pelo método de gotejamento, onde ao analisar superficialmente a amostra, ao procurar varrer o substrato, foi observado, mesmo que esteja inclinado filme fino, que a maior parte estava lisa e sem muitos aglomerados. A Figura 4.5 a) é um dos aglomerados que podem ser encontrados ao observar superficialmente o substrato, em b) pode ser observado a espessura do filme, tendo aproximadamente  $6 \mu\text{m}$ .

Figura 4.5 – Microscopia eletrônica de varredura para a quitosana ( $Q_{\sigma}$ ) desenvolvida pelo método Drop-Cast com ampliação de 8 kx a) e a espessura da mesma b).



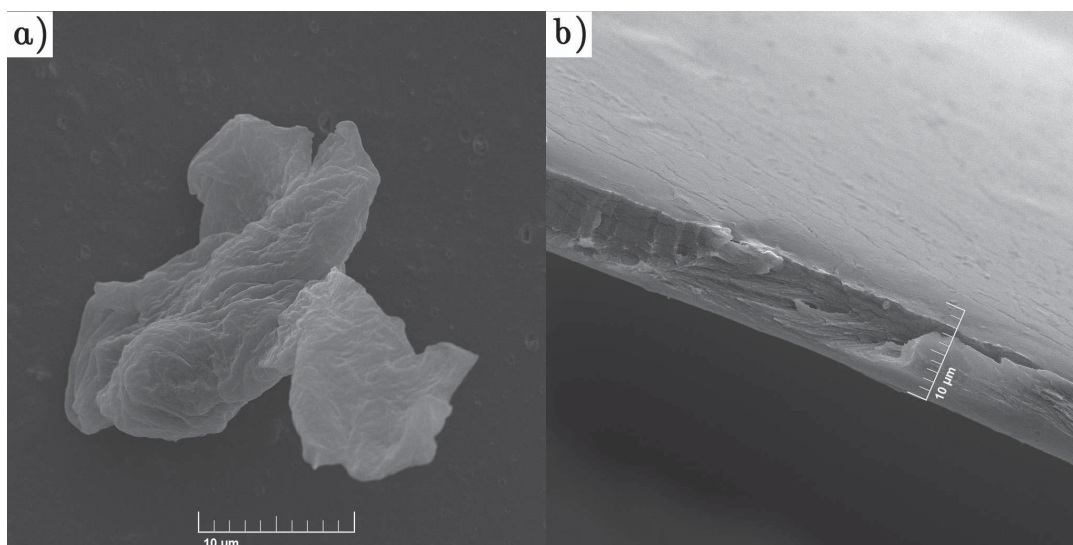
Fonte: O Autor.

Na Figura 4.6 é apresentado o MEV da NPs quitosana ( $Q_N$ ) pelo método de gotejamento. Aqui, as NPs de quitosana demonstraram uma característica um pouco diferente do que é mostrado na literatura [38]. Pode ser visto na Figura 4.6 a) como se o aglomerado tivesse camadas, sendo essas como se quando ao formar o filme fino estivesse secando aos poucos, já na 4.6 b) podendo ser observado a espessura que o filme formou quando seco, estando com cerca de  $8 \mu\text{m}$ .

Na Figura 4.7 a quitosana ( $Q_{\sigma}$ ) desenvolvida pelo método Slot-Die, revela as características apresentadas na literatura onde fios de conexões juntos com aglomerados, como visto em 4.7 a), mas assim como os substratos desenvolvidos pelo método de drop-cast, as aqui dispostas não exibem estes aglomerados por todo o filme, mas sim em algumas pequenas proporções, sendo o resto do substrato plano, sem estes aglomerados superficialmente, de modo que esta micrografia pode revelar o caráter semicristalino da quitosana quando obtida por este método. Já na Figura 4.7 b) é notável que a espessura neste substrato está um pouco maior que comparadas aos outros, sendo aproximadamente  $11 \mu\text{m}$ .

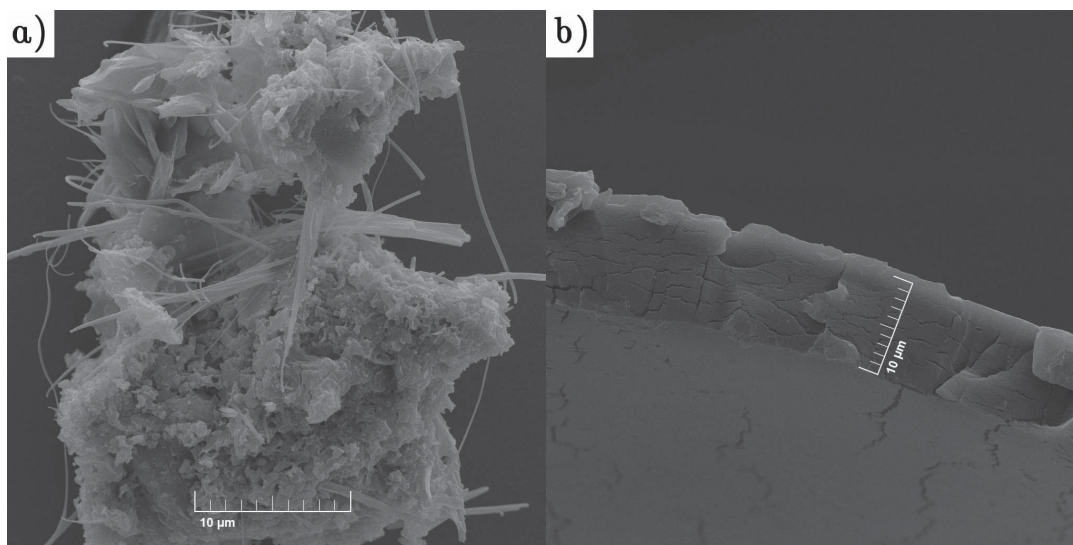
Como citado anteriormente, foi difícil encontrar uma forma de depositar o filme de quitosana molhado de forma eficaz, que ao passar pela impressão ele ficasse estável, para então

Figura 4.6 – Microscopia eletrônica de varredura para NPs quitosana ( $Q_N$ ) desenvolvida pelo método Drop-Cast com ampliação de 8 kx a) e a espessura da mesma b).



Fonte: O Autor.

Figura 4.7 – Microscopia eletrônica de varredura para quitosana ( $Q_\sigma$ ) desenvolvida pelo método Slot-Die com ampliação de 8 kx a) e a espessura da mesma b).



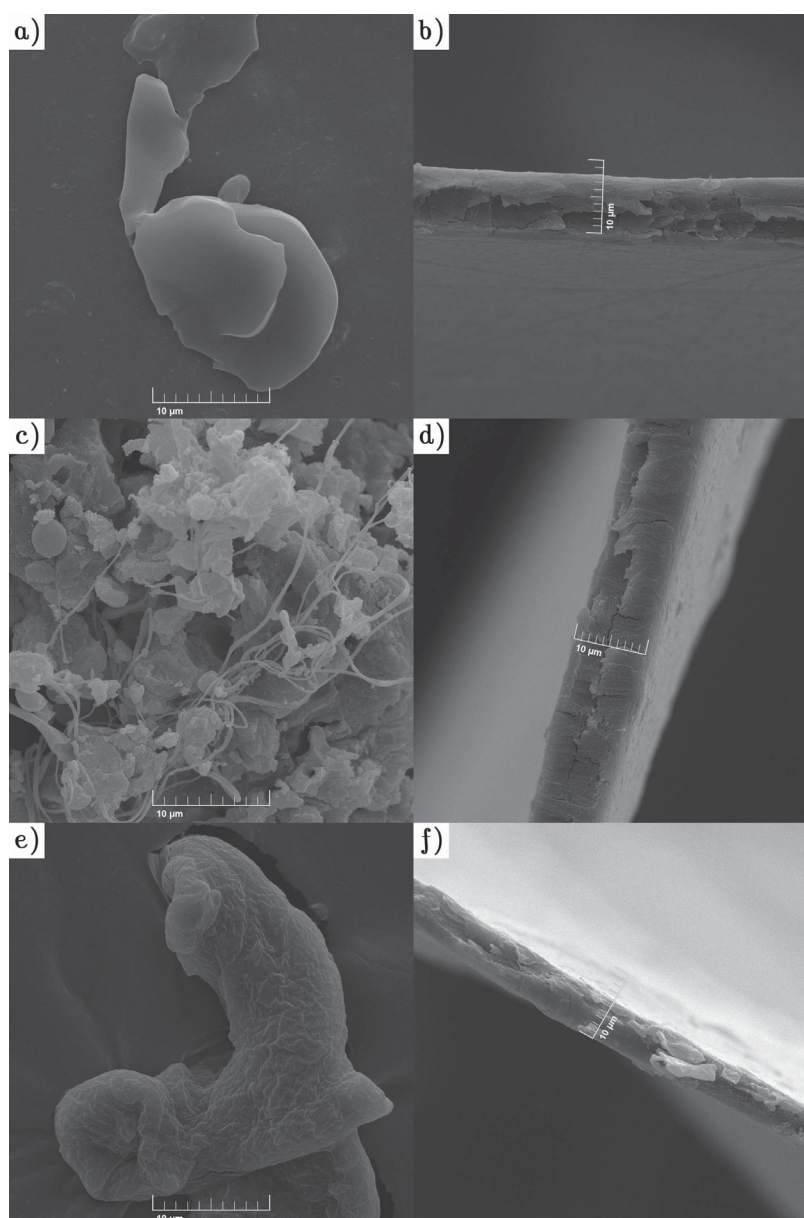
Fonte: O Autor.

deixar secando e formar o filme fino apresentado. Assim foram feitas algumas diluições de modo que o filme molhado, ao realizar a impressão formasse uma trilha contínua sem retrações ou gotículas. Foram feitas algumas diluições com proporções de 5%, 10% e 30% em álcool isopropílico e assim tentar analisar sua morfologia com essas proporções diluídas também.

Para as imagens de microscopia eletrônica de varredura ainda se não tinha efetivamente desenvolvido um filme fino de NPs de quitosanas puras, as imagens a seguir foram feitas com uma proporção de álcool isopropílico para tentar formar o substrato. Na Figura 4.8 a) pode ser

observado a proporção em 5% de álcool isopropílico, relevando poucos aglomerados superficiais ainda com características lamelares e na Figura 4.8 b) pode ser observado a espessura do filme, que tem aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ .

Figura 4.8 – Microscopia eletrônica de varredura para NPs quitosana com proporção de 5% de álcool isopropílico desenvolvida pelo método Slot-Die com ampliação de 8 kx em a) e a espessura em b); NPs quitosana com proporção de 10% de álcool isopropílico desenvolvida pelo método Slot-Die com ampliação de 8 kx em c) e a espessura em d); NPs quitosana com proporção de 30% de álcool isopropílico desenvolvida pelo método Slot-Die com ampliação de 8 kx em e) e a espessura em f).



Fonte: O Autor.

Na Figura 4.8 c) com uma proporção de 10% de álcool isopropílico, assim como na Figura 4.7 a) podem ser observados fios junto aos aglomerados, tais fios podem ser caracterizados por a quitosana ser da família da celulose e tais características são encontradas na literatura

ficando ainda mais em evidência o comportamento semicristalino da quitosana aqui aplicada para desenvolver os substratos. Na Figura 4.8 d) pode ser observado a espessura da proporção de 10% tendo aproximadamente  $10 \mu\text{m}$ .

Considerando os filmes desenvolvidos, a partir das três proporções preparadas utilizando o álcool isopropílico, a com 30% em NPs de quitosana foi a que foi obtido a menor espessura de filme fino como pode ser observado na Figura 4.8 f) tendo aproximadamente  $6 \mu\text{m}$ , seus aglomerados pode ser observado na Figura 4.8 e) onde assim como seus aglomerados demonstrados nas Figuras anteriores tem um comportamento lamelar.

No trabalho de Galo Cárdenas et. al. [143] as micrografias de quitosana revelam a superfície com pequenos aglomerados que eles dizem ser alguns resíduos de sais cristalinos, com uma certa porosidade no filme e apresentando também algumas camadas de rugosidade, ligado diretamente com o pH de cada amostra.

D. Baskar et. al. [144] exibem em seu trabalho que seus filmes preparados apresentaram pequenas ondulações e estrias finamente distribuídas ao longo da superfície.

### 4.3 Análise do espectro Raman

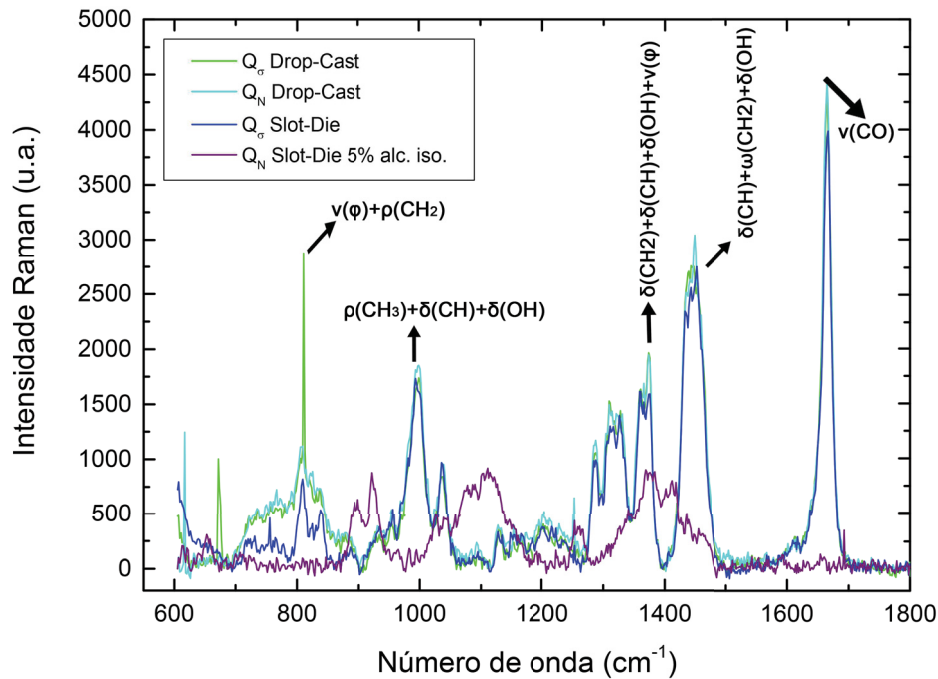
Na literatura, como diz o trabalho de Mohammed Eddy et. al. [111], a análise de um espectro Raman tem alguns ganhos por ser uma análise não destrutiva, que proporciona o entendimento sobre propriedade químicas e os modos vibracionais moleculares, o espectro Raman pode revelar informações como a fase, estrutura e cristalinidade do material. Existem alguns trabalhos que ajudam a identificar os picos característicos que são imprescindíveis sobre a quitosana designados em cada espectro [145–158].

Pela Figura 4.9 é exibido o primeiro gráfico para reportar os primeiros filmes finos que foram desenvolvidos, os primeiros picos característicos são estes em  $810 \text{ cm}^{-1}$  designados por  $\nu(\phi)+\rho(\text{CH}_2)$  tendo um modo de vibração de  $A_{1g}$  considerando um anel aromático, para os picos em  $1038 \text{ cm}^{-1}$  designados por  $\rho(\text{CH}_3)+\delta(\text{CH})+\delta(\text{OH})$  com uma interação média forte sendo considerado um modo bipy de vibração.

Nos picos característicos em  $1373 \text{ cm}^{-1}$  designados por  $\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH})+\delta(\text{OH})+\nu(\phi)$  com um modo de vibração de  $E_{2g}$  tendo um esticamento de C-C com interação média forte, para os picos em  $1448 \text{ cm}^{-1}$  com uma interação forte designado por  $\delta(\text{CH})+\omega(\text{CH}_2)+\delta(\text{OH})$  com um modo de vibração phen e por fim é reportado o pico característico para as quitosanas em  $1668 \text{ cm}^{-1}$  designado por  $\nu(\text{CO})$  com uma interação muito forte tendo um esticamento de C-O com um modo de vibração em  $A_{1g}$ .

Mas como as primeiras medidas ainda não pareciam boas o suficiente pois aparecia muita reflexão na medida devido ao feixe, foi optado por realizar mais uma medida para confirmação, sendo assim, agora com as NPs de quitosana em slot-die coating.

Figura 4.9 – Espectroscopia Raman no infra-vermelho para as quitosanas e NPs quitosana desenvolvidas pelos métodos Slot-Die coating e Drop-cast;  $\phi$ :anel piranoide;  $\nu$ : esticamento;  $\delta$ : vibrações no plano de torção;  $\omega$ : vibrações fora do plano de torção.



Fonte: O Autor.

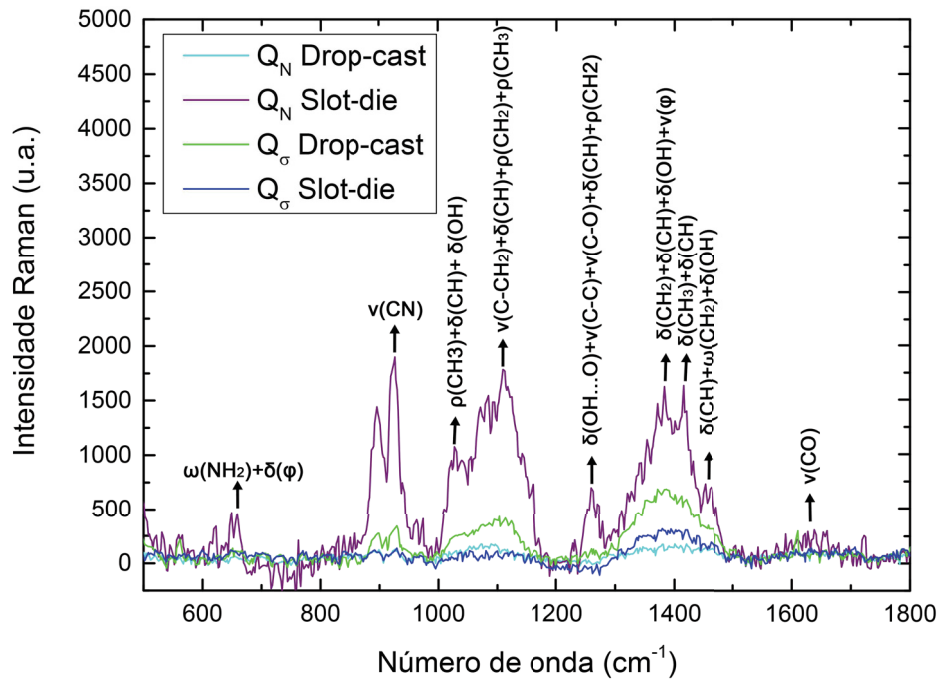
Ao realizar a segunda medida, os filmes surpreenderam, pois aquele filme fino das NPs de quitosana que no começo do projeto foi de difícil produção, agora foi aquele que demonstrou maiores picos característicos comparados com os outros. O que pode ter acontecido em relação aos picos é que os filmes poderiam estar degradando neste período de tempo entre as medidas. Uma outra hipótese é que como os filmes finos tem uma espessura muito baixa, acabou incapacitando que o equipamento pudesse realizar medidas mais precisas.

Ao comparar os picos que esta nova medida proporcionou, é notável que os substratos de quitosana e NPs de quitosana por drop-cast ficaram com os picos menores ainda, assim como a quitosana por slot-die, apesar de apresentarem baixos picos característicos ainda podem ser identificados na Figura 4.10.

O primeiro dos picos observado é o  $655\text{ cm}^{-1}$  designado por  $\omega(NH_2)+\delta(\phi)$  tendo um modo de vibração de  $A_1'$  considerando um anél aromático tendo uma interação fraca, para os picos em  $926\text{ cm}^{-1}$  designados por  $\nu(CN)$  com uma interação média forte sendo considerada um modo de vibração phen, em  $1030\text{ cm}^{-1}$  designado por  $\rho(CH_3)+\delta(CH)+\delta(OH)$  tendo uma interação média fraca sendo considerada um modo bipy.

Para os picos em  $1108\text{ cm}^{-1}$  designados por  $\nu(C-CH_2)+\delta(CH)+\rho(CH_2)+\rho(CH_3)$  com uma interação média forte através do modo bipy, em relação aos picos em  $1258\text{ cm}^{-1}$  designados por  $\delta(OH...O)+\nu(C-C)+\nu(C-O)+\delta(CH)+\rho(CH_2)$  com uma interação média fraca

Figura 4.10 – Espectroscopia Raman no infra-vermelho para as quitosanas e NPs quitosana desenvolvidas pelos métodos Slot-Die coating e Drop-cast;  $\phi$ :anel piranoide;  $\nu$ : esticamento;  $\delta$ : vibrações no plano de torção;  $\omega$ : vibrações fora do plano de torção.



Fonte: O Autor.

sendo considerada um modo  $E'_2$  de esticamento CC.

Nos picos em  $1380\text{ cm}^{-1}$  e  $1416\text{ cm}^{-1}$  tem ambas interações médias fortes como pode ser observado através do modo de vibração por bipy, em  $1460\text{ cm}^{-1}$  designado por  $\delta(\text{CH})+\omega(\text{CH}_2+\delta(\text{OH}))$  com interação média fraca onde seu modo de vibracional é phen e por fim o último pico característico dessas quitosanas em  $1635\text{ cm}^{-1}$  é designado por  $\nu(\text{CO})$  com uma interação fraca e tendo um modo de vibração  $E'_2$  de esticamento de CO.

Esses são os picos característicos atribuídos que podem ser encontrados na literatura [112, 159–161] encontrados para as quitosanas em impressas por (*Slot-die coating*) e por (*Drop-cast*), os picos especiais que são principalmente da quitosana estão entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$  [156]. Logo, agora que foi reportado os resultados da espectroscopia Raman, para dar continuidade, será relatado os resultados envolvendo a transparência dos substratos em relação ao espectro ultra-violeta visível, mais conhecido como UV-Vis.

#### 4.4 Espectro no Ultra-Violeta Visível (UV-Vis)

A técnica da espectroscopia no ultra-violeta visível é uma ferramenta de caracterização muito interessante, pois é possível identificar determinados grupos funcionais moleculares e também pode ser utilizada para transmitância e caracterização de filmes. Nesta seção, esta técnica

será realizada para medir a transmitância dos substratos de quitosana em relação aos substratos de Acetato (PET) e de vidro. Assim como mais pra frente, ao analisar como os substratos de quitosanas reagem á uma simulação induzida climática com controle de temperatura, umidade e luz.

#### 4.4.1 Transmitância

A transmitância no ultra-violeta está em um range de 200 a 400 nm, visível 400 a 700 nm. Nas medidas que são apresentadas o espectro está englobando ambas, de modo que está de 200 a 800 nm caracterizando um espectro para o UV-Vis. A transmitância é uma fração de radiação incidente transmitida pelo meio, que pode ser obtida através da equação:

$$T = \frac{P}{P_0} = T\% = \frac{P}{P_0} \times 100 \quad (4.1)$$

sendo  $P_0$  energia radiante inicial e P uma energia radiante que sai do outro lado da amostra, também conhecida como Lei de Beer - Lambert.

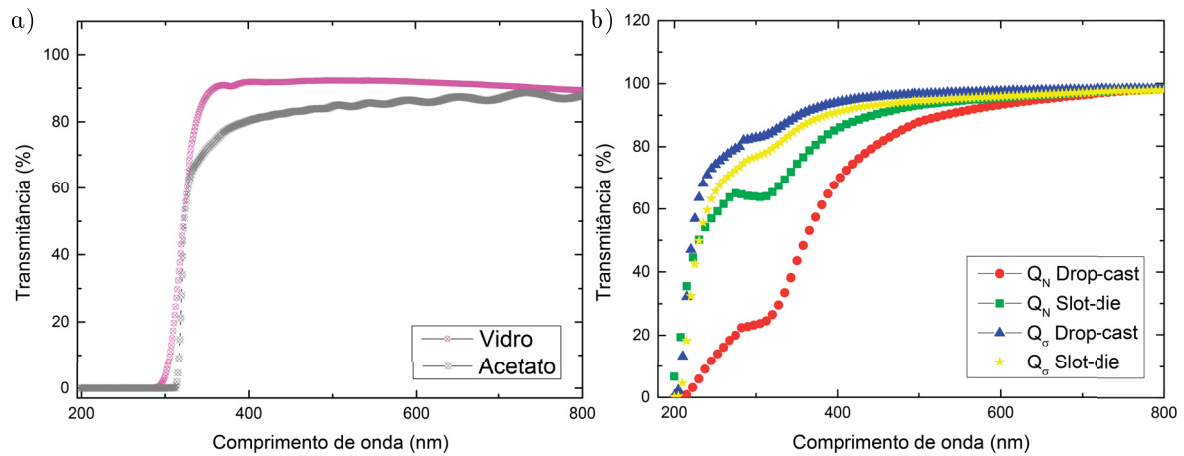
Como pode ser observado a partir da Figura 4.11, apesar do substrato das NPs de quitosana ( $Q_N$ ) por *Drop-cast* possui uma transmitância abaixo de 80% em 350 nm. Os demais substratos comparados com o vidro e com o Acetato demonstraram excelentes curvas de transmitância, assim garantindo a transparência do substrato, apesar de ainda estar com pigmentação. Um resultado interessante é que os substratos produzidos são mais transparentes na região do ultra-violeta, o que pode ser benéfico para algumas aplicações. Considerando a aplicação em células solares orgânicas, esse efeito pode ser prejudicial pois os materiais orgânicos degradam com maior facilidade ao serem expostos ao Ultra-violeta.

É interessante ressaltar aqui que a partir de 400 nm os filmes ficaram abaixo do vidro e do acetato, mas mesmo assim os resultados foram acima de 80%T, um resultado excelente, principalmente para os filmes de média massa molecular.

O fato dos substratos serem mais transparentes na região do ultra-violeta pode acabar deixando exposta qualquer substância que venha a ser depositada em um dos lados dos substratos, não funcionando como uma barreira para este comprimento de onda. O que pode indicar o fato de não haver moléculas do grupo cromóforo, que são grupos funcionais com características absorventes da radiação do UV-Vis [162].

Assim, com a análise espectroscópica no UV-Vis realizada, um teste de degradação é necessário para estimar um tempo de vida ótico em relação aos substratos.

Figura 4.11 – Medida de Transmitância para comparação em a) dos substratos de Vidro e Acetato e em b) os substratos desenvolvidos através das quitosanas.



Fonte: O Autor.

## 4.5 Teste de Degradação

Foi usada uma câmara climática onde é simulada uma degradação controlada em relação ao clima a partir da umidade, temperatura e uma fonte luminosa por um tempo determinado. Para cada tempo de exposição na câmara foi obtida a transmitância, assim como demonstrado nas Figuras 4.12 e 4.13. Usando uma temperatura configurada de modo que fique em torno de 70°C, quando estável a umidade relativa configurada fica em torno de 23.3%.

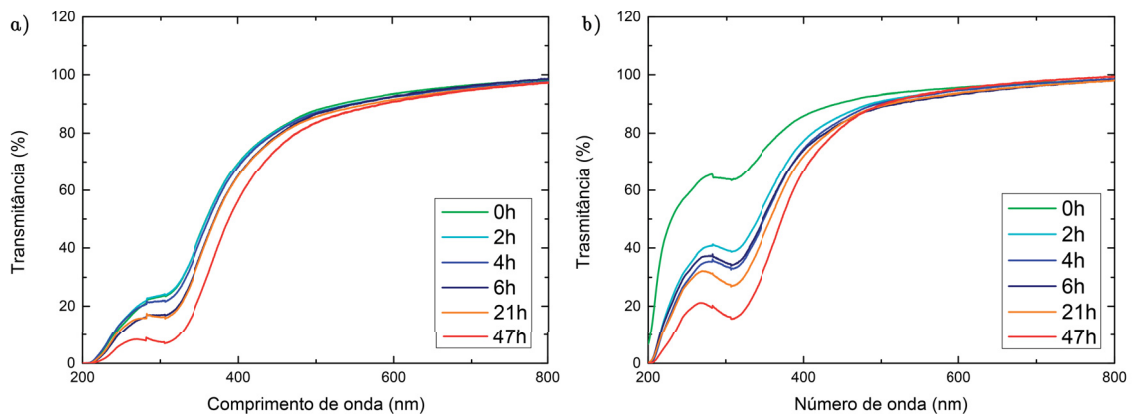
Na Figura 4.12 (a) é disposta a NPs de quitosana  $Q_N$  desenvolvida pelo método Drop-Cast. Tomando 80%T o comprimento de onda em 450 nm como ponto inicial, ao passar o tempo de degradação os filmes demonstram um comportamento de decaimento coerente para a transmitância, onde apesar de pouco, cerca de 5%, ficando na escala de 75%T em 450 nm.

Na direita da Figura 4.12 são exibidas as degradações do substrato desenvolvido pelo método Slot-Die em relação a transmitância para cada tempo deixado na caixa climática. A faixa aqui ficou no espectro de 200 nm a 400 nm, a medida inicial sem degradação ficou com uma transmitância acima de 80%T em 400 nm, com cerca de 86%T e decaindo conforme os tempos de degradação eram medidos, de modo que em 47h sua transmitância decaiu para 66%T.

Na Figura 4.13 (a) é observada a degradação com relação a transmitância do filme de quitosana  $Q_\sigma$  desenvolvida pelo método Drop-Cast. Pode ser observado que a partir de 450 a 800 nm a transmitância fica sempre acima de 90%T, a transmitância inicial está em cerca de 95%T em 450 nm e decaindo coerentemente conforme passa o tempo de degradação, atingindo cerca de 81%T em 400 nm para 47h. Na região do ultra-violeta a degradação é mais acentuada, uma vez que em 300 nm a transmitância passa de cerca de 80%T para 40%T após 47h de exposição, ou seja, cai pela metade.

Na Figura 4.13 (b) observam-se as degradações do substrato desenvolvido pelo método

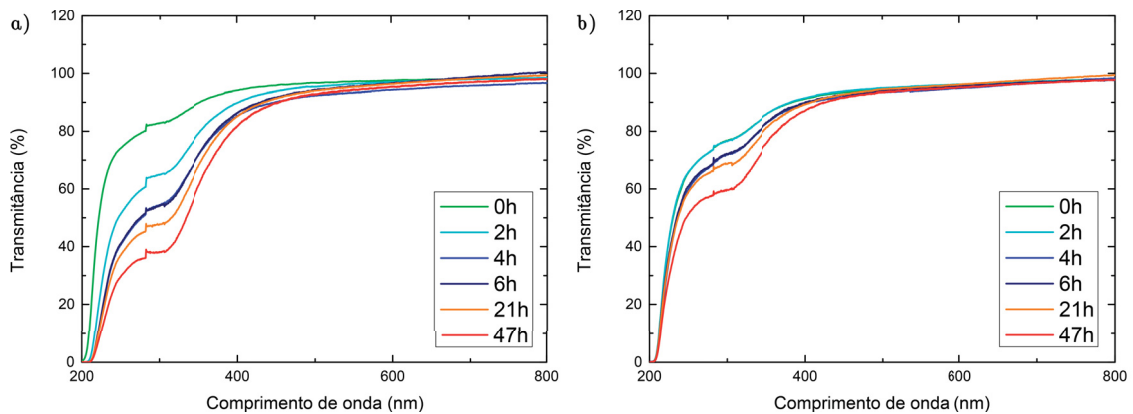
Figura 4.12 – Degradação em relação a transmitância NPs Quitosana ( $Q_N$ ) em a) *drop-cast* e em b) *Slot-Die*.



Fonte: O Autor.

Slot-Die em relação a transmitância para cada tempo de exposição na câmara climática. Observa-se que todas as curvas da transmitância ficam acima de 90%T, para comprimentos acima de 450 nm. No ultra-violeta a degradação dos filmes de quitosana novamente é maior, sendo que em torno de 350 nm passa de cerca de 80%T para 60%T após as 47h de exposição. No entanto, é nítido que os filmes produzidos por *Slot-die coating* são mais estáveis.

Figura 4.13 – Degradação em relação a transmitância Quitosana ( $Q_\sigma$ ) em a) *Drop-Cast* e em b) *Slot-Die*.

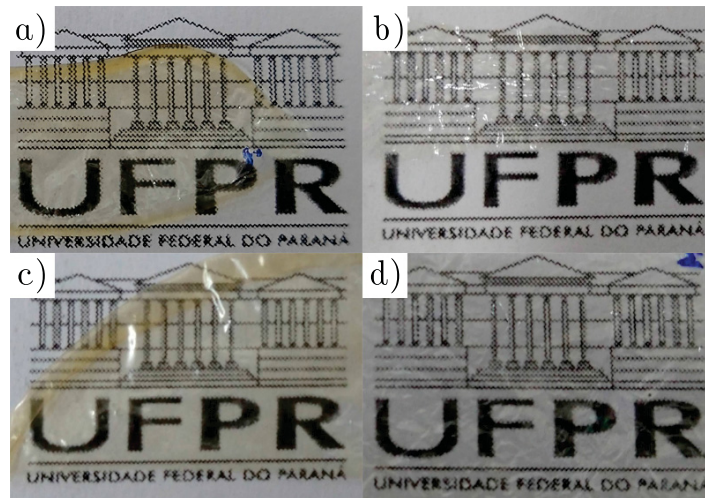


Fonte: O Autor.

Comparado com as primeiras imagens que foram obtidas no estágio inicial de produção dos substratos antes da degradação e após a degradação, como pode ser observado através da Figura 4.14, as amostras ao passarem pela degradação na câmara ficaram mais amareladas e com flexibilidade comprometida, pois acabaram ficando mais secas e rígidas.

Esses resultados mostram que as NPs de quitosanas ( $Q_N$ ) degradam mais com o tempo, ficando mais amareladas e rígidas. As quitosanas  $Q_\sigma$  por ambos os métodos apresentam melhores características frente ao tempo de degradação, não sentindo tanto impacto em comparação com as Nps de quitosana  $Q_N$ . É possível fazer uma comparação entre os MEVs das primeiras impres-

Figura 4.14 – Substratos desenvolvidos a partir dos métodos citados anteriormente, em a)  $Q_N$  *slot-die*, em b)  $Q_\sigma$  *slot-die*, em c)  $Q_N$  por *drop-cast* e por fim em d)  $Q_\sigma$  por *drop-cast* após a caixa climática (degradação controlada).

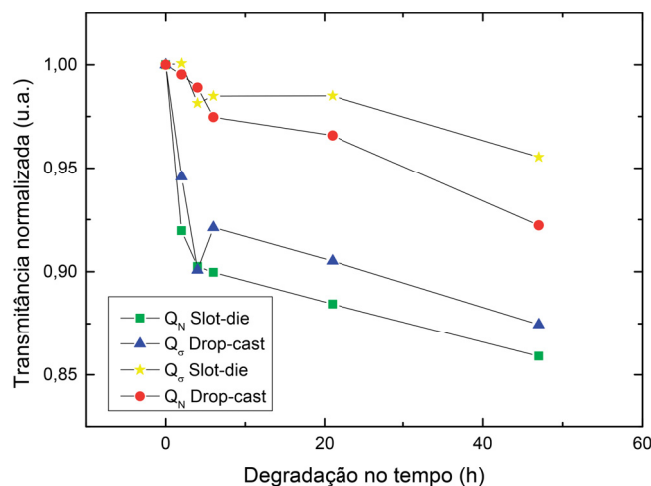


Fonte: O Autor.

sões dos substratos sem a degradação com as já degradadas. A micrografia na Figura A.1 do Apêndice A realizada após as degradações revela pequenas micro-rachaduras que comprometem do filme. Outro teste interessante para os filmes é saber o quão solúveis são em solventes, pois para desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos, os substratos devem ser resistentes com relação a certos solventes devido a sua rota de produção.

Na Figura 4.15, é possível visualizar o quanto cada um dos substratos degradou ao longo do tempo, para a transmitância normalizada. Nota-se que, a que mais degradou em 47h foi a nanoquitosana ( $Q_N$ ) através do método *slot-die coating* e para o método *drop-cast* a quitosana ( $Q_\sigma$ ).

Figura 4.15 – Degradação em relação a transmitância normalizada dos substratos de Quitosana.



Fonte: O Autor.

## 4.6 Teste de solventes

São apresentados aqui os resultados referentes ao método experimental ressaltado no capítulo anterior, onde a partir dos solventes são feitos os testes de mergulho para determinação da resistência química dos substratos ao tipo de solvente utilizado. Foram realizadas micrografias dos filmes para cada mergulho em solvente. As Figuras 4.16 a) e b) são para o mergulho em acetona, apesar de demonstrar certos traços de enrugamento em a) a princípio superficialmente o substrato  $Q_N$  slot-die resistiu bem para a acetona em b) pode ser observado que o substrato  $Q_\sigma$  slot-die se mostrou mais resistente, ficando poucas regiões em relevo, mas isso pode ser creditado ao modo com que ficou em cima do prato quente para secagem.

Os testes feitos a partir das Figuras 4.16 c) e d) são para o álcool isopropílico, no caso para o substrato  $Q_N$  slot-die em a) pode ser observado que formou pequenas bolhas de ar enquanto secava, mas apesar disso sua estrutura superficial se manteve demonstrando uma resistência ao solvente. No caso para o substrato  $Q_\sigma$  slot-die em d) pode ser observado que apesar de algumas rugas que a princípio são atribuídas como o substrato após o mergulho ficou secando, apesar dessas ondulações o substrato indica ter resistido bem ao mergulho.

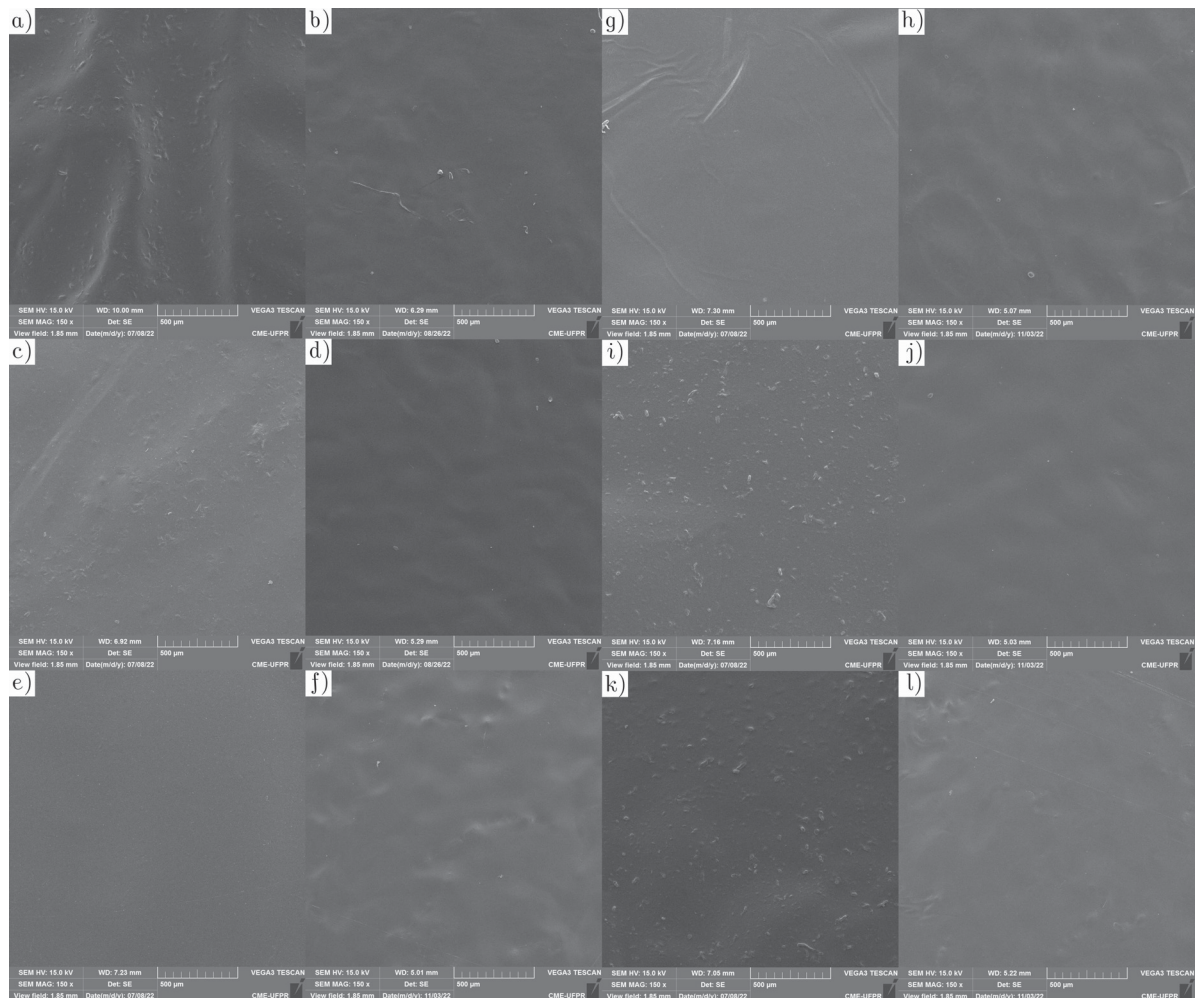
Nas Figuras 4.16 e) e f) são para o álcool etílico, no caso do substrato  $Q_N$  em e) pode ser observado que o substrato resistiu muito bem ao ponto que parece ter deixado a superfície ainda mais homogênea. O substrato  $Q_\sigma$  slot-die em f) enrugou parcialmente, ficando com ondulações e formando pequenas bolhas de ar, mas sem danos ao substrato resultando assim numa resistência relativa ao solvente.

Nestas Figuras 4.16 g) e h) os testes são para o diclorobenzeno, no caso do substrato  $Q_N$  em g) parte dele ficou enrugada, mas a princípio se deve ao modo que foi colocado no prato quente. Apesar desse fator o substrato se mostrou resistente ao solvente. Para o substrato  $Q_\sigma$  em h) se revelou resistente ao solvente, levantando apenas pequenas bolhas de ar em poucas partes do substrato e um pouco enrugado.

Para estas Figuras 4.16 i) e j) os testes elaborados são para o clorofórmio, no caso do substrato  $Q_N$  em i) como pode ser observado o solvente acabou revelando mais aglomerados na superfície, assim como pequenas bolhas de ar, o substrato a princípio acabou sendo afetado pelo solvente. O substrato  $Q_\sigma$  em j) surpreendentemente resistiu muito bem ao clorofórmio resultando em apenas algumas ondulações e raras bolhas de ar ao redor do substrato, se mostrando homogêneo após o mergulho.

As Figuras 4.16 k) e l) são para o tolueno o substrato  $Q_N$  em k) assim como em relação ao clorofórmio, acabou sofrendo algumas aglomerações superficiais de forma não homogênea e com algumas elevações superficiais que a princípio se deve ao procedimento de secagem, deixando assim em alto relevo, podendo assim ter reagido com o solvente. Já no caso do substrato  $Q_\sigma$  em l) se mostrou um pouco mais resistente ao solvente, chegando a enrugar apenas nas

Figura 4.16 – MEV dos substratos desenvolvidos a partir dos métodos citados anteriormente, sendo em: a),c),e),g),i),k) para  $Q_N$  slot-die; b),d),f),h),j),l) para  $Q_\sigma$  slot-die.



Fonte: O Autor.

laterais e levantar pequenas bolhas de ar, mas a princípio mostrando uma resistência relevante ao solvente. A fim de comparação, é possível notar que nas Figuras A.2 e A.3 com uma maior magnificação, os solventes causam pequenas micro-fissuras superficiais revelando micro-poros.

Ao realizar o procedimento por fim para a água, deixando 1 min mergulhado, ao tentar retirar, foi observado que o substrato se dissolveu completamente, não deixando assim um substrato para analisar pela microscopia eletrônica de varredura, o que a princípio comprova o substrato sendo biodegradável.

Com estes resultados é então finalizado a seção envolvendo a degradabilidade dos substratos, a partir de agora são os testes para aplicabilidade, envolvendo a energia de superfície e algumas propriedades elétricas em relação as propriedades mecânicas dos substratos para o desenvolvimento de dispositivos nanoestruturados.

## 4.7 Molhabilidade

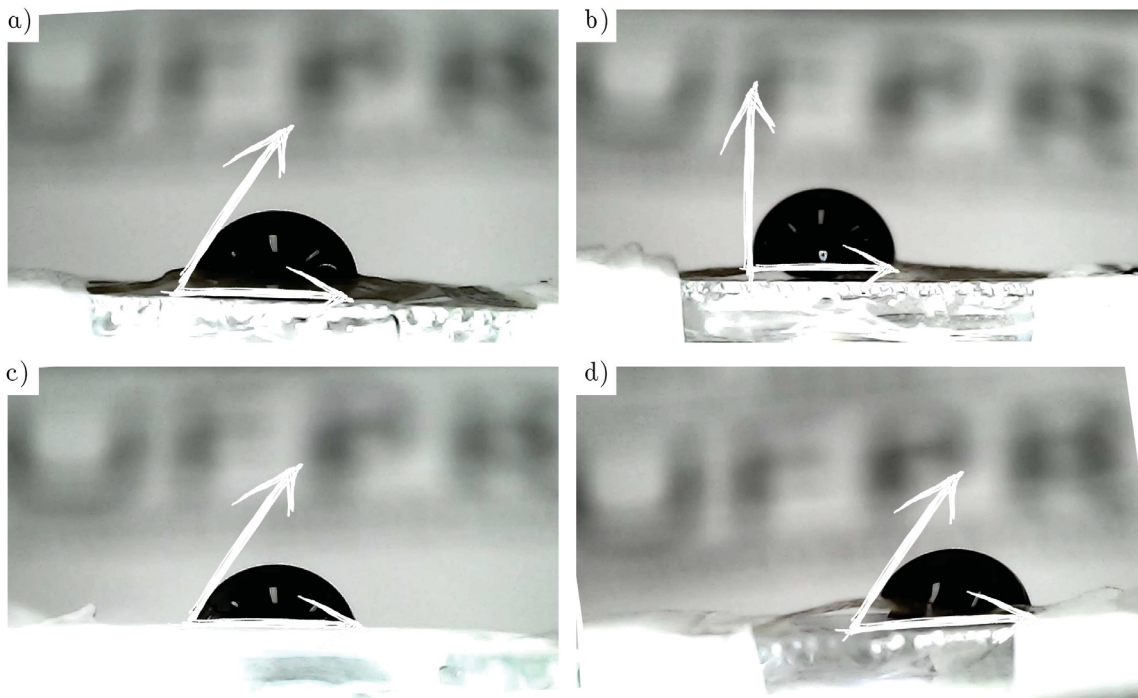
Considerando o banco de dados na literatura sob energia de superfície ligada diretamente a molhabilidade para as quitosanas, nesta seção são apresentados os resultados em relação aos substratos a partir da deposição por gotejamento *Drop-cast*, com uma solução de nanopartículas de P3HT dispersa em água, caracterizando um solução verde a fim de comparar.

A partir da Figura 4.17 pode ser observado que para o substrato de  $Q_N$  *Drop-cast* em a) o ângulo de contato é aproximadamente de  $\theta = 60.5^\circ$  caracterizando um sistema hidrofílico de maneira que a energia de superfície seja maior de forma coerentemente inversa, quanto menor o ângulo de contato maior será a energia de superfície.

Para o caso da Figura 4.17 b) para o substrato de  $Q_\sigma$  *Drop-cast* o ângulo de contato é aproximadamente de  $\theta = 90^\circ$  caracterizando um sistema hidrofóbico, resultando em uma energia de superfície seja equilibrada com o ângulo de contato.

A Figura c) revela que o substrato de  $Q_N$  *Slot-die* possui um ângulo de contato de aproximadamente  $\theta = 65^\circ$  caracterizando um sistema hidrofílico com uma alta energia de superfície, a gota fica mais achatada.

Figura 4.17 – Substratos desenvolvidos a partir dos métodos citados anteriormente usando  $10\mu\text{L}$  de nanopartículas de P3HT, sendo em: a),c) para  $Q_N$  *slot-die*; b),d) para  $Q_\sigma$  *slot-die*.



Fonte: O Autor.

Por fim a Figura 4.17 d) com o substrato de  $Q_\sigma$  *Slot-die* para um ângulo de contato com aproximadamente  $\theta = 58^\circ$  caracterizando um sistema hidrofílico também para este tipo de

solução a base de água, resultando que a energia de superfície também será alta.

Estes resultados até o momento revelam que a partir dos substratos, as soluções depositadas para demonstrar a molhabilidade se mostram favoráveis. De acordo com o trabalho de Linda Robinson et. al. [163], o ângulo de contato para o P3HT foi de  $102^\circ$  (reduzido) e  $89^\circ$  (oxidado), os autores atribuíram a mudança a força do dipolo do *backbone* do tiofeno. Já no trabalho de Joakim Isaksson et. al [164], os autores concluíram que o ângulo de contato do P3HT está correlacionado diretamente a polaridade do *backbone*, em relação a redução e oxidação do polímero. Na próxima seção será abordado as propriedades elétricas/mecânicas para caracterizar um dispositivo.

Para as quitosanas, a molhabilidade na literatura pelo ângulo de contato, como através do trabalho de D. Baskar et. al. [144], exibem resultados em relação ao grau de desacetilação (GD), os autores dizem que não notaram diferenças na molhabilidade ao variar a desacetilação ao longo do tempo, concluindo que o GD não tem influencias no ângulo de contato [165].

No trabalho de Sivaselvi K. et. al. [166], eles trabalham com uma quitosana modificada, onde exibem os resultados de molhabilidade em relação a absorção da água no filme, um relato interessante, já que a quitosana por si só em água, derrete por ser biodegradável, mas apesar deste desafio, eles conseguem tirar o ângulo de contato para revelar a hidrofiliidade do substrato, revelando que ao usar a Hidroxiapatita (HAp), o filme absorve mais água, mas não permite que se espalhe no substrato.

## 4.8 Propriedades elétricas - mecânicas

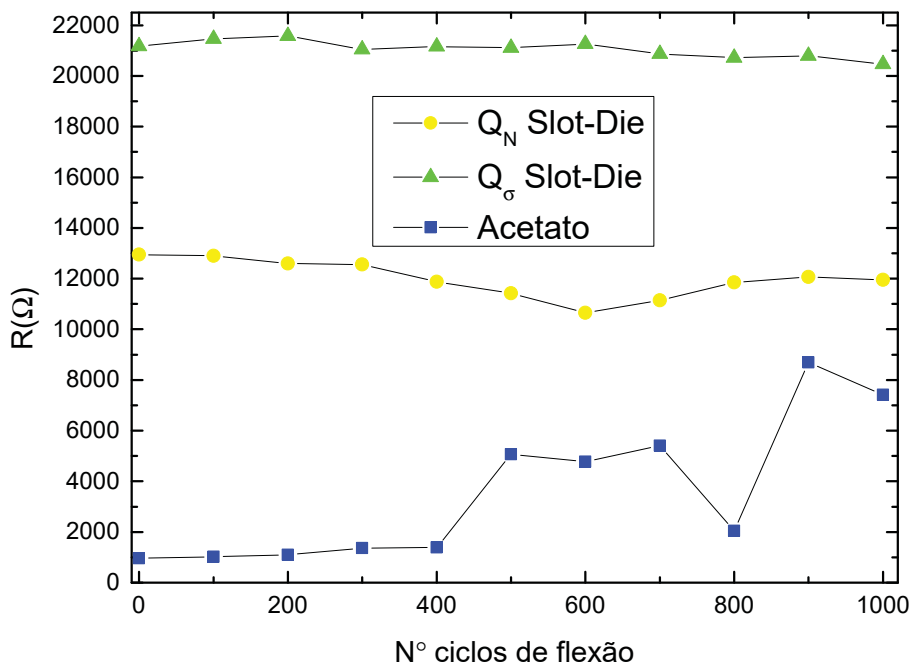
As propriedades elétricas em relação aos testes mecânicos são obtidas através do sistema de ciclos de flexão, como mencionado nos capítulos anteriores, usando a tesoura mencionada na Figura 3.13, a cada 100 flexões é realizada uma medida no analisador de parâmetros até chegar em 1000 flexões.

Na Figura 4.18, são apresentados os resultados para a quitosana ( $Q_\sigma$ ) e as NPs de quitosana ( $Q_N$ ) comparadas com o substrato de acetato (PET). Através do plot (VxI) para cada curva gerada pelo analisador de parâmetros, é possível extrair a resistência em cada flexão, cada ponto no gráfico gerado é relacionado a quantidade de ciclos.

Para a quitosana ( $Q_\sigma$ ) como pode ser observado através da Figura 4.18 a curva se manteve estável com uma resistência em torno  $20\text{ k}\Omega$ . Já a curva para a NPs de quitosana ( $Q_N$ ) a resistência teve uma leve variação, ficando em torno de  $12\text{ k}\Omega$ . As curvas das quitosanas comparadas com as do acetato (PET), apesar de ter uma resistência maior são mais estáveis. O acetato se mostrou muito instável a partir de alguns ciclos, o que pode indicar que ou o acetato está gerando microfissuras dificultando o contato para a passagem de corrente ou a solução usada como camada ativa em cima do substrato pode estar criando fissuras de forma que acabe

aparecendo instabilidades na medida.

Figura 4.18 – Ciclos de flexão em relação aos substratos com a camada ativa de PEDOT:PSS.



Fonte: O Autor.

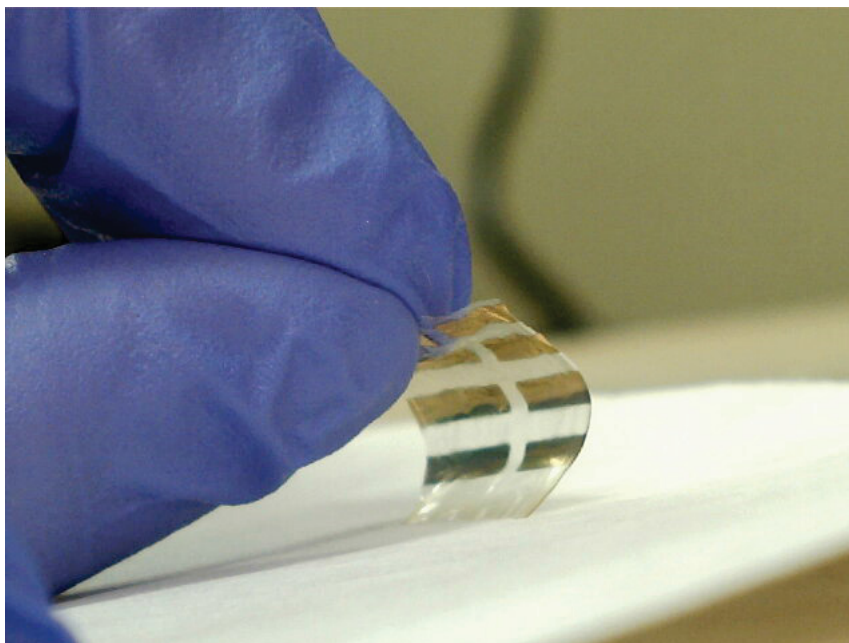
A partir desses resultados, é possível gerar um tipo de dispositivo nanoestruturado, o substrato se mostrou resistente o suficiente, tanto aos testes de degradação, testes de solventes e testes em relação as propriedades mecânicas/elétricas a partir do depósito de uma camada ativa (PEDOT:PSS) semicondutora, na próxima seção é então finalmente aplicado tudo o que vem sendo discutido nessa seção para desenvolver um dispositivo eletrônico.

## 4.9 Análise dos sensores de gás de amônia

Esta seção está destinada a apresentar os dispositivos eletrônicos desenvolvidos depois de todos os processos para testar a integridade dos substratos de quitosanas. Na Figura 4.19 pode ser observado a quitosana transparente e flexível usada, ainda em estágio de produção com apenas a deposição de ouro por sputtering com um gap de 1 mm, gap tal onde é

depositada a camada ativa por Drop-cast de soluções semicondutoras, que no caso para este trabalho foi usado o PEDOT:PSS, como pode ser observado através do desenho esquemático na Figura 4.20. Um dispositivo sensor de gás funciona através de mecanismos transdutores, sendo essas medidas químicas que detectam um gás a partir de sua concentração, convertendo

Figura 4.19 – Substrato de quitosana flexível.



Fonte: O Autor.

energia para outra, de forma que assim gere um tipo sinal de saída que pode ser físico, químico ou biológico.

Figura 4.20 – Desenho esquemático do estado da arte do sensor de gás, onde a parte verde representa o substrato verde de quitosanas desenvolvido, a parte amarela representa o depósito de ouro por sputtering e no meio em cima do gap de 1 mm está a camada ativa de PEDOT:PSS em azul.

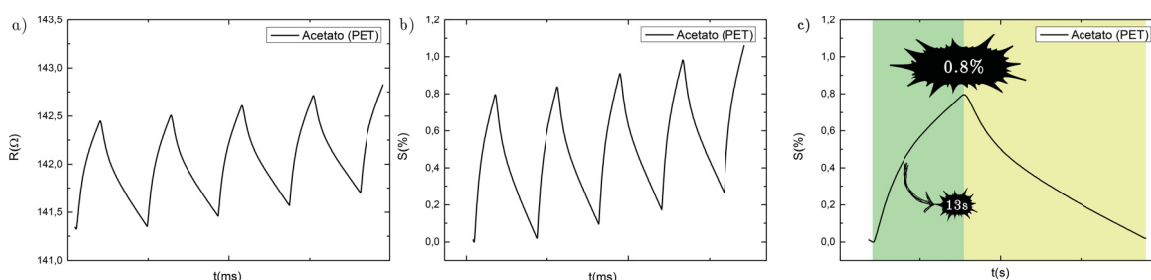


Fonte: O Autor.

No caso deste trabalho, são usados transdutores que geram um sinal de saída elétrico, para as medidas são usadas amônia anidra + ar comprimido como forma de gás teste passando um fluxo de 65 mL/min resultando cerca de 1000 ppm por 30 segundos, para o gás base é usado ar comprimido em um fluxo de 1 mL/min por 60 segundos, funcionando como recuperação da curva após o fluxo de gás teste pela amostra sensora.

Para ter uma ideia de como seriam os sensores, os primeiros de testes foram desenvolvidos a partir do acetato como pode ser observado através da Figura 4.21 e para o vidro através da Figura 4.22, a fim de comparação e treinamento para construir o dispositivo da melhor forma possível para detecção.

Figura 4.21 – Dispositivo sensor de gás para detecção de amônia desenvolvido a partir do substrato de acetato (PET) em a), em b) a curva de resposta e em c) a resposta para 1 ciclo.

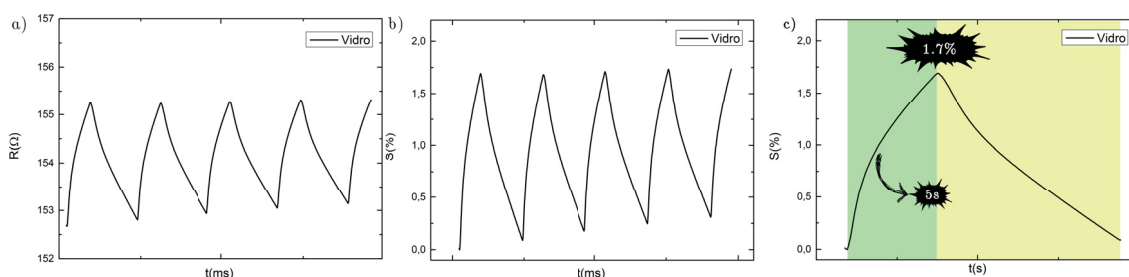


Fonte: O Autor.

No caso para o sensor de acetato apresentado na Figura 4.21 b) é usado a equação 2.3 a partir do primeiro pico, alcançando cerca de 0.8% de resposta de detecção para o gás de amônia, este tipo de curva serrilhada é característica do PEDOT:PSS quando usado como camada ativa para dispositivos sensores de gás [167, 168]. Considerando que a resposta média em relação ao tempo da curva em relação ao gás está em 13 s, podendo ser observado melhoras através da Figura 4.21 c) para apenas 1 ciclo.

Para o sensor de gás usando com substrato o vidro, através da Figura 4.22 b) pode ser observado que a resposta tem aproximadamente 1.7% de resposta para a amônia anidra. Considerando que a resposta média da curva em relação ao gás está em 5s mostrando uma resposta maior que em relação ao acetato (PET), como exemplificado melhor na Figura 4.22 c) para 1 ciclo.

Figura 4.22 – Dispositivo sensor de gás para detecção de amônia desenvolvido a partir do substrato de vidro em a), em b) a curva de resposta e em c) a resposta para 1 ciclo.



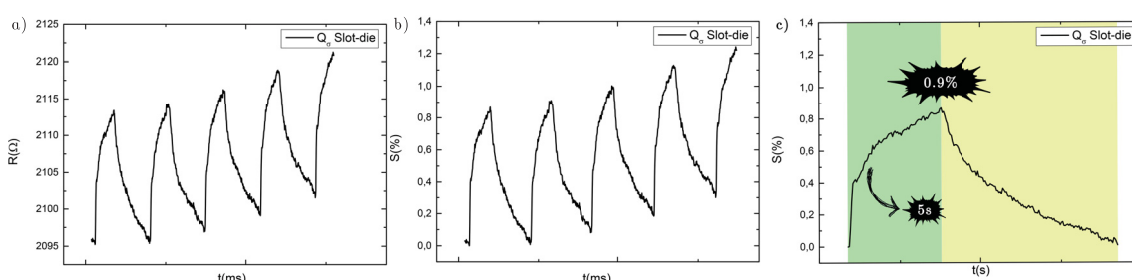
Fonte: O Autor.

Assim, apresentado as curvas de comparação, a seguir são apresentados as curvas para os sensores biodegradáveis de quitosana e NPs de quitosana.

### 4.9.1 Substratos de Quitosana

Para os substratos de quitosanas  $Q_\sigma$ , o dispositivo sensor de gás desenvolvido através do método slot-die coating apresenta as curvas como pode ser observado através da Figura 4.23 a), sendo b) a curva da resposta revelando a resposta em relação a detecção do gás de amônia, sendo de aproximadamente de 0.9%. Para a resposta média em relação ao tempo de detecção ao gás teste foi de 5 s, que pode ser observado através da Figura 4.23 c).

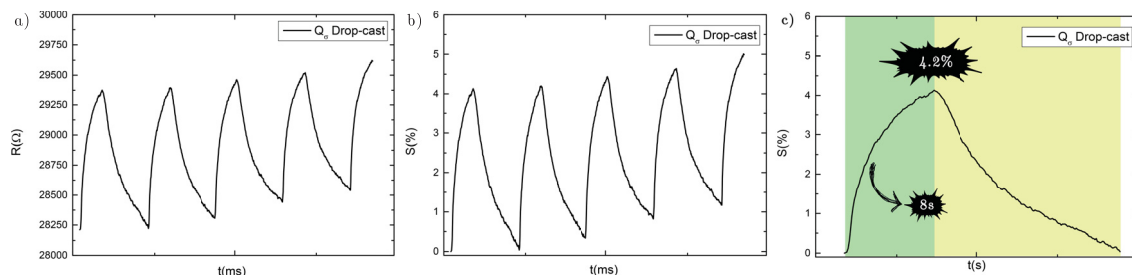
Figura 4.23 – Curvas para detecção do gás de amônia usando como substrato quitosana  $Q_\sigma$  desenvolvida pelo método slot-die coating em a), em b) a curva de resposta e c) a resposta para 1 ciclo.



Fonte: O Autor.

Na Figura 4.24 o substrato de  $Q_\sigma$  desenvolvido pelo método de drop-cast para sensor é apresentado, assim pode ser observado que o dispositivo sensor de gás ainda apresenta a curva característica do PEDOT:PSS como camada ativa, mas com uma resposta aproximadamente 4x maior comparada com o substrato de quitosana  $Q_\sigma$  desenvolvida pelo método de slot-die, tendo uma resposta de 4.2%. A resposta média em relação ao tempo de detecção ao gás teste foi de 8 s, que pode ser observado através da Figura 4.24 c).

Figura 4.24 – Curvas para detecção do gás de amônia usando como substrato quitosana  $Q_\sigma$  desenvolvida pelo método drop-cast em a), em b) a curva de resposta e em c) a resposta para 1 ciclo.



Fonte: O Autor.

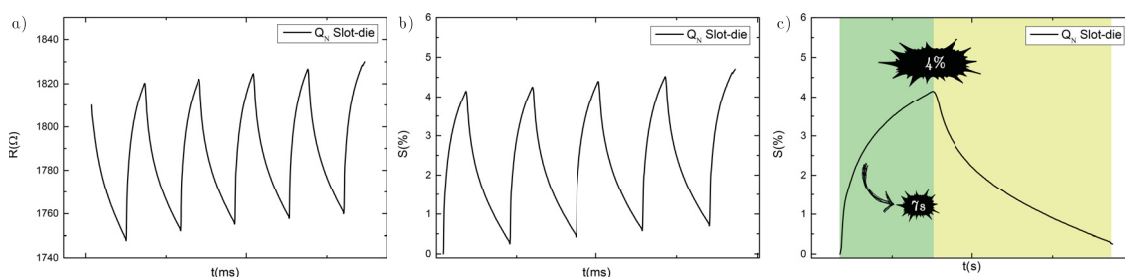
O substrato de quitosana  $Q_\sigma$  desenvolvimento pelo método *slot-die coating* tem uma curva de resposta parecida com a do acetato (PET), enquanto o dispositivo desenvolvido a partir do substrato de quitosana  $Q_\sigma$  pelo método *drop-cast* tem uma resposta maior até mesmo que a do dispositivo produzido a partir do vidro, que é cerca de 1.7%, neste caso a quitosana  $Q_\sigma$

por *drop-cast* apresenta um dispositivo melhor para a detecção de amônia, apesar de todos apresentarem uma curva de detecção.

#### 4.9.2 Substratos de NPs de Quitosana

Como os filmes finos de quitosana  $Q_{\sigma}$  por ambos os métodos apresentaram características interessantes para se adequar como substratos de sensores de detecção para o gás de amônia, a fim de que suportassem todo o procedimento de detecção, agora os testes são para as NPs de quitosana  $Q_N$  primeiramente pelo método slot-die. A partir da Figura 4.25 já se é possível notar uma melhora na sua detecção, pois mesmo para baixas resistências, apresentar uma resposta de 4% para o método por slot-die é uma vitória, de modo que comparada com a primeira quitosana  $Q_{\sigma}$  pelo mesmo método, que obteve uma resposta de 0.9%. Mas a resposta média em relação do tempo para a detecção ficou em 7s, observado através da Figura 4.25 c).

Figura 4.25 – Curvas para detecção do gás de amônia usando como substrato quitosana  $Q_N$  desenvolvida pelo método slot-die coating em a), em b) a curva de resposta e em c) a resposta para 1 ciclo.

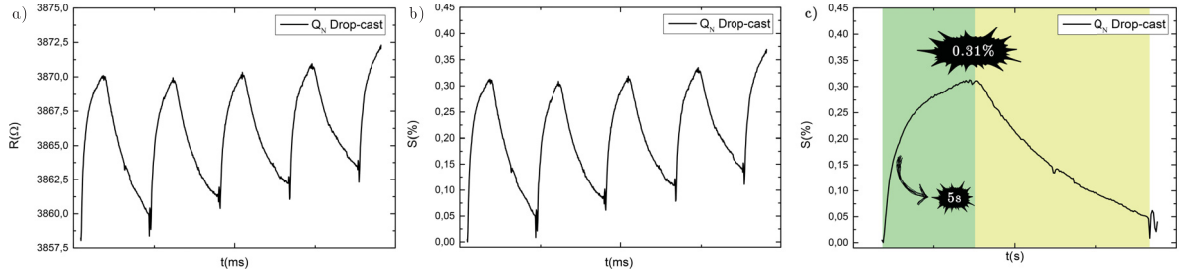


Fonte: O Autor.

E por fim, a Figura 4.26 apresenta a curva de detecção para o dispositivo sensor desenvolvido através do substrato de NPs de quitosana  $Q_N$  pelo método drop-cast, que apesar de alguns ruídos nas medidas, apresentaram curvas características do PEDOT:PSS, com baixas curvas de resposta em relação a detecção do gás de amônia, resultando numa resposta de cerca de 0.31%, revelando ser a curva de resposta mais baixa dentre todas as quitosanas e os métodos de produção. Sendo que a resposta média da detecção em relação ao tempo é de 5s, como pode ser visto através da Figura 4.26 em c).

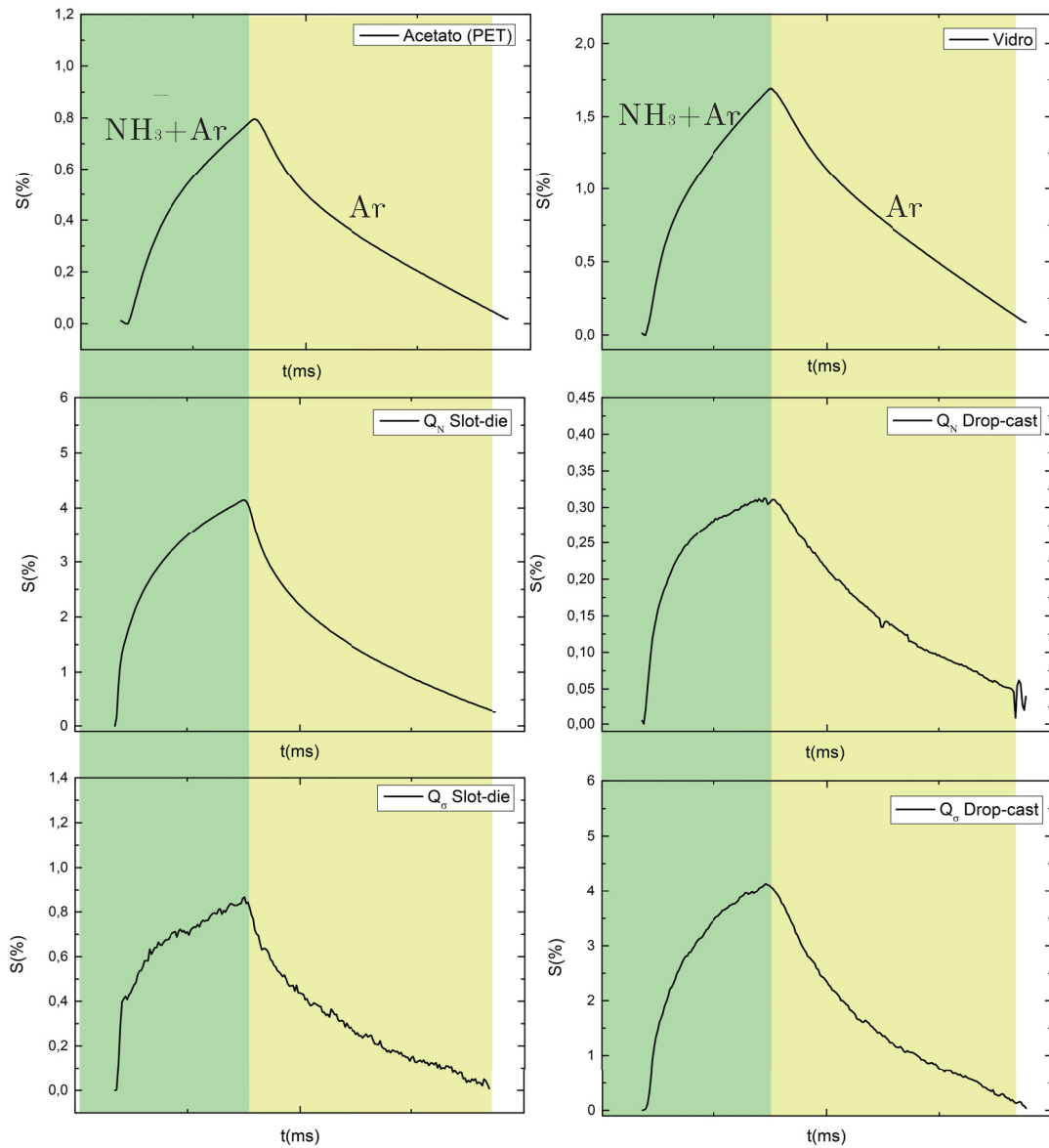
Levando em consideração a Figura 2.16, selecionando apenas 1 ciclo de cada sensor, através da Figura 4.27 pode ser observado o comportamento de cada sensor desenvolvido nesta dissertação para a detecção da amônia.

Figura 4.26 – Curvas para detecção do gás de amônia usando como substrato quitosana  $Q_N$  desenvolvida pelo método drop-cast em a), em b) a curva de resposta e em c) a resposta para 1 ciclo.



Fonte: O Autor.

Figura 4.27 – Curvas em relação a 1 ciclo para o gás teste.



Fonte: O Autor.

# Capítulo 5

## CONCLUSÃO

A partir dos objetivos iniciais deste trabalho, se pode concluir que ao resgatar a quitosana advinda do desperdício de camarão é possível reutilizar de forma autossustentável, gerando novas formas de aplicações evitando o descarte indevido deste tipo de material. Sendo assim, este trabalho demonstrou que se pode a partir da solução produzir substratos de quitosana biodegradáveis e em larga escala a partir do método de impressão por *slot-die coating*.

Este trabalho também revelou que os substratos desenvolvidos a partir das quitosanas são flexíveis e de ótima transparência mesmo ainda com pigmentação. A partir do método de impressão por *Slot-die coating* é possível desenvolver substratos de várias espessuras dependendo da aplicação desejada, no caso deste trabalho produzindo filmes finos com espessuras de até 10  $\mu\text{m}$ .

Através dos resultados do espalhamento Raman foi possível comparar com a literatura comprovando que os picos característicos designados estão de acordo, sendo os picos das quitosanas característicos próximos da faixa de 1000  $\text{cm}^{-1}$  à 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

As análises envolvendo a transmitância exibem altos níveis de transparência comparáveis com o acetato e com o vidro. Apenas as NPs de quitosana por *Drop-cast* que ficaram abaixo de 80%T na faixa de 350 nm.

Para as degradações em relação a câmara de simulação climática, todas as NPs quitosanas  $Q_N$  passaram no teste, apesar de que devido a pigmentação, suas transmitâncias decaíram, sendo 75%T para a *drop-cast* e 66%T para a *slot-die*. No caso das quitosanas  $Q_\sigma$ , decaíram de forma menos acentuada, sendo que para o método *drop-cast* ao final de 47h decaiu para 81%T e por fim, para o método *slot-die* decaindo de forma estável até 86%T.

As análises para os solventes resultaram que para a água as quitosanas realmente se dissolvem, caracterizando assim um substrato biodegradável, para os outros solventes utilizados as quitosanas resistiram, apesar de apresentar pequenas craquelagens, ondulações e bolhas de ar.

O ângulo de contato usando o P3HT para a molhabilidade e energia de superfície foi

---

um desafio devido às nanopartículas do P3HT estarem em água, para as análises a maioria dos substratos resultou em um sistema hidrofílico, sendo apenas o substrato das quitosanas  $Q_\sigma$  que se mostrou hidrofóbico.

As análises para as propriedades elétricas em relação as torções mecânicas revelaram que as quitosanas  $Q_\sigma$  por slot-die se mostraram mais estáveis comparadas com as NPs de quitosanas  $Q_N$  para 1000 ciclos.

O sensor de gás produzido se mostrou eficiente ao ponto de detectar o gás de amônia, mas ainda está em fase de desenvolvimento, então ainda precisa de alguns ajustes para melhorar a sua eficiência, mesmo ainda em fase de testes, a partir dos resultados é possível observar a estabilidade dos ciclos, sua reprodutibilidade devido ao método de impressão por (*Slot-die coating*) que pode ser utilizado em larga escala. Apesar das respostas não serem muito altas, o importante aqui nestes resultados está na detecção, na importância ao saber que o dispositivo consegue gerar uma resposta, sendo estas respostas que variaram de 0.31% á 4.2%.

# Capítulo 6

## TRABALHOS FUTUROS

### Como sugestão para trabalhos futuros:

- Caracterizar os substratos por AFM para analisar a porosidade superficial;
- Caracterizar por XPS para analisar as energias de ligações entre as fronteiras;
- Caracterizar os substratos por teste de plasticidade para saber o coeficiente de tensão e quebra dos filmes;
- Caracterizar os sensores através da sensibilidade para outros gases;
- Caracterizar os substratos para obter o quão flexíveis são;
- Caracterizar os substratos através da medida de DLS para fim de determinar melhor as características de degradação dos substratos;
- Desenvolver um dispositivo completo pela impressora por *Slot-die coating*.

## REFERÊNCIAS

- [1] Leonid Khilyuk. Global warming: are we confusing cause and effect? *Energy Sources*, 25(4):357–370, 2003.
- [2] John Houghton. Global warming. *Reports on progress in physics*, 68(6):1343, 2005.
- [3] Roger A Pielke Jr, Chris Landsea, Max Mayfield, J Layer, and Richard Pasch. Hurricanes and global warming. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 86(11):1571–1576, 2005.
- [4] Atul A Khasnis and Mary D Nettleman. Global warming and infectious disease. *Archives of medical research*, 36(6):689–696, 2005.
- [5] David I Armstrong McKay, Arie Staal, Jesse F Abrams, Ricarda Winkelmann, Boris Sakschewski, Sina Loriani, Ingo Fetzer, Sarah E Cornell, Johan Rockström, and Timothy M Lenton. Exceeding 1.5 c global warming could trigger multiple climate tipping points. *Science*, 377(6611):eabn7950, 2022.
- [6] WWF e WWF-Brasil. Poluição plástica nos oceanos quadruplicará até 2050. <https://www.wwf.org.br/?82290/Poluicao-plastica-nos-oceanos-quadruplicara-ate-2050-aponta-estudo>, 22/04 2022.
- [7] Emmanuel Gentil, Julie Clavreul, and Thomas H Christensen. Global warming factor of municipal solid waste management in europe. *Waste Management & Research*, 27(9):850–860, 2009.
- [8] WFP. Wfp brasil integra painel sobre crescimento da população e desperdício. <https://brasil.un.org/pt-br/194971-wfp-brasil-integra-painel-sobre-crescimento-da-populacao-e-desperdicio>, 15/08 2022.
- [9] Hugo Juliano Hermógenes da Silva and Naína Pierri. A retomada da carcinicultura no brasil (2012–2020): flexibilização das normativas e impactos socioambientais. *Desenvolvimento e Meio Ambiente*, 60, 2022.

- [10] IBGE. Wfp brasil integra painel sobre crescimento da população e desperdício. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística., 2013.
- [11] IBGE. Wfp brasil integra painel sobre crescimento da população e desperdício. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística., 2015.
- [12] IBGE. Wfp brasil integra painel sobre crescimento da população e desperdício. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística., 2020.
- [13] Daniela Ailincăi, William Porzio, and Luminita Marin. Hydrogels based on imino-chitosan amphiphiles as a matrix for drug delivery systems. *Polymers*, 12(11), 2020.
- [14] Maher Z. Elsabee and Entsar S. Abdou. Chitosan based edible films and coatings: A review. *Materials Science and Engineering: C*, 33(4):1819–1841, 2013.
- [15] Zhang Nengduo, Yin Xuesong, and Gong Hao. Highly conductive and flexible transparent films based on silver nanowire/chitosan composite. *RSC Adv.*, 6:47552–47561, 2016.
- [16] Folha de São Paulo. Gás amônia vaza em empresa de pescados em natal e deixa 81 pessoas intoxicadas. <https://www1.folha.uol.com.br/fsp/cotidian/ff1207200321.htm>, 12/07 2003.
- [17] Oliver J. Pemble, Maria Bardosova, Ian M. Povey, and Martyn E. Pemble. A slot-die technique for the preparation of continuous, high-area, chitosan-based thin films. *Polymers*, 13(10), 2021.
- [18] George W Rigby. Substantially undegraded deacetylated chitin and process for producing the same, May 19 1936. US Patent 2,040,879.
- [19] George W Rigby. Process for the preparation of films and filaments and products thereof, May 19 1936. US Patent 2,040,880.
- [20] Johan RC Van der Maarel. *Introduction to biopolymer physics*. World Scientific Publishing Company, 2007.
- [21] Thomas Kean and Maya Thanou. Chapter 10 chitin and chitosan: Sources, production and medical applications. In *Renewable Resources for Functional Polymers and Biomaterials: Polysaccharides, Proteins and Polyesters*, pages 292–318. The Royal Society of Chemistry, 2011.
- [22] Chennakkattu KS Pillai, Willi Paul, and Chandra P Sharma. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in polymer science*, 34(7):641–678, 2009.
- [23] LO Felipe, LA Rabello, ENO Júnior, and IJB Santos. Quitosana: da química básica à bioengenharia. *Química Nova na escola*, 39(4):312–320, 2017.

- [24] Barbara Bellich, Ilenia D'Agostino, Sabrina Semeraro, Amelia Gamini, and Attilio Cesàro. "the good, the bad and the ugly" of chitosans. *Marine Drugs*, 14(5), 2016.
- [25] Sergio Paulo Campana Filho, Roberta Signini, and Márcia Barreto Cardoso. Propriedades e aplicações de quitosana. *Revista Processos Químicos*, 1(2):9–20, jul. 2007.
- [26] Helton J Alves, Mônica Vieceli, Cássio Alves, Graciela IB Muñiz, Cristiano LP de Oliveira, Michael Feroldi, and Mabel K Arantes. Chitosan depolymerization and nanochitosan production using a single physical procedure. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(9):3913–3923, 2018.
- [27] Gang Wang. Nanotechnology: The new features. *arXiv preprint arXiv:1812.04939*, 2018.
- [28] Marcos A Polinarski, Ana LB Beal, Felipe EB Silva, Juliana Bernardi-Wenzel, Glau-  
cia RM Burin, Graciela IB de Muniz, and Helton J Alves. New perspectives of using  
chitosan, silver, and chitosan–silver nanoparticles against multidrug-resistant bacteria.  
*Particle & Particle Systems Characterization*, 38(4):2100009, 2021.
- [29] Wei Wang, Shuqin Bo, Shuqing Li, and Wen Qin. Determination of the mark-houwink  
equation for chitosans with different degrees of deacetylation. *International Journal of  
Biological Macromolecules*, 13(5):281–285, 1991.
- [30] José C Moreira, Isabel F da Silva, Shu Hui Wang, and Debora T Balogh. Determinação das  
constantes k e alfa da equação de mark-houwink de poli (p-acetóxiestireno). *Polímeros*,  
14:80–82, 2004.
- [31] Daniela Ailincăi, William Porzio, and Luminita Marin. Hydrogels based on imino-chitosan  
amphiphiles as a matrix for drug delivery systems. *Polymers*, 12(11):2687, 2020.
- [32] Maher Z Elsabee and Entsar S Abdou. Chitosan based edible films and coatings: A review.  
*Materials Science and Engineering: C*, 33(4):1819–1841, 2013.
- [33] Santosh Kumar, Avik Mukherjee, and Joydeep Dutta. Chitosan based nanocomposite  
films and coatings: Emerging antimicrobial food packaging alternatives. *Trends in Food  
Science & Technology*, 97:196–209, 2020.
- [34] Zhang Nengduo, Yin Xuesong, and Gong Hao. Highly conductive and flexible transparent  
films based on silver nanowire/chitosan composite. *RSC advances*, 6(53):47552–47561,  
2016.
- [35] MATHEUS FELIPE FAGUNDES DAS NEVES; Lucimara Stolz Roman; HELTON  
JOSÉ ALVES; ELIANE SOARES DA SILVA. Dispositivo eletrônico em um substrato  
transparente, flexível e biosustentável baseado em quitosana.

- [36] Kaihuan Zhang, Ruifen Hu, Guokang Fan, and Guang Li. Graphene oxide/chitosan nanocomposite coated quartz crystal microbalance sensor for detection of amine vapors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243:721–730, 2017.
- [37] Ritesh Kumar, Habeebur Rahman, Sapana Ranwa, Arvind Kumar, and Gulshan Kumar. Development of cost effective metal oxide semiconductor based gas sensor over flexible chitosan/pvp blended polymeric substrate. *Carbohydrate polymers*, 239:116213, 2020.
- [38] Felipe B Silva, Lázaro J Gasparini, Paulo A Cremonez, Glaucia RM Burin, Bruna Machado, Marcos A Polinarski, Mabel K Arantes, and Helton J Alves. Chitosan preparations with improved fat-binding capacity. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(34):50841, 2021.
- [39] William D Callister, David G Rethwisch, et al. *Materials science and engineering: an introduction*, volume 9. Wiley New York, 2018.
- [40] Entsar S. Abdou, Khaled S.A. Nagy, and Maher Z. Elsabee. Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresource Technology*, 99(5):1359–1367, 2008.
- [41] Ian A Kinloch, Jonghwan Suhr, Jun Lou, Robert J Young, and Pulickel M Ajayan. Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook. *Science*, 362(6414):547–553, 2018.
- [42] Mukesh Kumar, S Mohanty, SK Nayak, and M Rahail Parvaiz. Effect of glycidyl methacrylate (gma) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable pla/pbat blend and its nanocomposites. *Bioresource technology*, 101(21):8406–8415, 2010.
- [43] Hideki Shirakawa, Edwin J Louis, Alan G MacDiarmid, Chwan K Chiang, and Alan J Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(ch) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16):578–580, 1977.
- [44] Rabia Sattar, Ayesha Kausar, and Muhammad Siddiq. Thermal, mechanical and electrical studies of novel shape memory polyurethane/polyaniline blends. *Chinese Journal of Polymer Science*, 33(9):1313–1324, 2015.
- [45] Rahim Shah, Ayesha Kausar, Bakhtiar Muhammad, and Sayed Shah. Progression from graphene and graphene oxide to high performance polymer-based nanocomposite: A review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54(2):173–183, 2015.
- [46] Ayesha Kausar. Review on structure, properties and appliance of essential conjugated polymers. *American Journal of Polymer Science & Engineering*, 4(1):91–102, 2016.

- [47] Johannes Pecher and Stefan Mecking. Nanoparticles of conjugated polymers. *Chemical reviews*, 110(10):6260–6279, 2010.
- [48] Mohamad Saleh AlSalhi, Javed Alam, Lawrence Arockiasamy Dass, and Mohan Raja. Recent advances in conjugated polymers for light emitting devices. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(3):2036–2054, 2011.
- [49] NC Greenham, SC Moratti, DDC Bradley, RH Friend, and AB Holmes. Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities. *Nature*, 365(6447):628–630, 1993.
- [50] Wenyao Yang, Yuetao Zhao, Xin He, Yan Chen, Jianhua Xu, Shibin Li, Yajie Yang, and Yadong Jiang. Flexible conducting polymer/reduced graphene oxide films: synthesis, characterization, and electrochemical performance. *Nanoscale Research Letters*, 10(1):1–7, 2015.
- [51] Gbolahan Joseph Adekoya, Rotimi Emmanuel Sadiku, and Suprakas Sinha Ray. Nanocomposites of pedot: Pss with graphene and its derivatives for flexible electronic applications: A review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 306(3):2000716, 2021.
- [52] Alexandre Mantovani Nardes. On the conductivity of pedot: Pss thin films. *Tech. Univ. Eindh*, 132, 2007.
- [53] Matheus Felipe Fagundes das Neves. Melhoria da condutividade e transmitância de eletrodos de pedot: Pss usando óxido de grafeno e solvente polar. *Acervo Digital UFPR*, 2020.
- [54] Darren J Lipomi and Zhenan Bao. Stretchable and ultraflexible organic electronics. *MRS Bulletin*, 42(2):93–97, 2017.
- [55] ML Hammock. a. chortos, bc-k. tee, jb-h. tok, z. bao, 25th anniversary article: The evolution of electronic skin (e-skin): A brief history, design considerations, and recent progress. *Adv. Mater*, 25(42):5997–6038, 2013.
- [56] Dae-Hyeong Kim, Jong-Hyun Ahn, Won Mook Choi, Hoon-Sik Kim, Tae-Ho Kim, Jizhou Song, Yonggang Y Huang, Zhuangjian Liu, Chun Lu, and John A Rogers. Stretchable and foldable silicon integrated circuits. *Science*, 320(5875):507–511, 2008.
- [57] Darren J Lipomi, Michael Vosgueritchian, Benjamin CK Tee, Sondra L Hellstrom, Jennifer A Lee, Courtney H Fox, and Zhenan Bao. Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes. *Nature nanotechnology*, 6(12):788–792, 2011.
- [58] Yi-Bing Cheng, Alex Pascoe, Fuzhi Huang, and Yong Peng. Print flexible solar cells. *Nature*, 539(7630):488–489, 2016.

- [59] Donghee Son, Jongha Lee, Shutao Qiao, Roozbeh Ghaffari, Jaemin Kim, Ji Eun Lee, Changyeong Song, Seok Joo Kim, Dong Jun Lee, Samuel Woojoo Jun, et al. Multi-functional wearable devices for diagnosis and therapy of movement disorders. *Nature nanotechnology*, 9(5):397–404, 2014.
- [60] Dae-Hyeong Kim and Youngsik Lee. Injection and unfolding. *Nature Nanotechnology*, 10(7):570–571, 2015.
- [61] Ivan R Minev, Pavel Musienko, Arthur Hirsch, Quentin Barraud, Nikolaus Wenger, Eduardo Martin Moraud, Jérôme Gandar, Marco Capogrosso, Tomislav Milekovic, Léonie Asboth, et al. Electronic dura mater for long-term multimodal neural interfaces. *Science*, 347(6218):159–163, 2015.
- [62] Jianyong Ouyang. “secondary doping” methods to significantly enhance the conductivity of pedot: Pss for its application as transparent electrode of optoelectronic devices. *Displays*, 34(5):423–436, 2013.
- [63] Hui Shi, Congcong Liu, Qinglin Jiang, and Jingkun Xu. Effective approaches to improve the electrical conductivity of pedot: Pss: a review. *Advanced Electronic Materials*, 1(4):1500017, 2015.
- [64] Kuan Sun, Shupeng Zhang, Pengcheng Li, Yijie Xia, Xiang Zhang, Donghe Du, Furkan Halis Isikgor, and Jianyong Ouyang. Review on application of pedots and pedot: Pss in energy conversion and storage devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(7):4438–4462, 2015.
- [65] Dongdong Li, Wen-Yong Lai, Yi-Zhou Zhang, and Wei Huang. Printable transparent conductive films for flexible electronics. *Advanced Materials*, 30(10):1704738, 2018.
- [66] Christina Larson, B Peele, S Li, S Robinson, M Totaro, L Beccai, B Mazzolai, and R Shepherd. Highly stretchable electroluminescent skin for optical signaling and tactile sensing. *science*, 351(6277):1071–1074, 2016.
- [67] Stéphanie P Lacour, Grégoire Courtine, and Jochen Guck. Materials and technologies for soft implantable neuroprostheses. *Nature Reviews Materials*, 1(10):1–14, 2016.
- [68] Ivan R Minev, Pavel Musienko, Arthur Hirsch, Quentin Barraud, Nikolaus Wenger, Eduardo Martin Moraud, Jérôme Gandar, Marco Capogrosso, Tomislav Milekovic, Léonie Asboth, et al. Electronic dura mater for long-term multimodal neural interfaces. *Science*, 347(6218):159–163, 2015.
- [69] Mokhtar Aarabi, Alireza Salehi, and Alireza Kashaninia. Calculated characterisation of a sensitive gas sensor based on pedot:pss. *IET Circuits, Devices & Systems*, 16(6):461–470, 2022.

- [70] Zeno Rizqi Ramadhan, Joo Won Han, Juhee Hong, Sung Bin Park, Jung Ha Kim, Anky Fitriani Wibowo, Ajeng Prameswati, Souk Yoon Kim, Jonghee Lee, Soyeon Kim, Dong Chan Lim, Myoung-Woon Moon, Min Seok Kim, and Yong Hyun Kim. Conductive pedot:pss on surface-functionalized chitosan biopolymers for stretchable skin-like electronics. *Organic Electronics*, 94:106165, 2021.
- [71] Ali Abedi, Mahdi Hasanzadeh, and Lobat Tayebi. Conductive nanofibrous chitosan/pedot:pss tissue engineering scaffolds. *Materials Chemistry and Physics*, 237:121882, 2019.
- [72] Salma Khan and Anudeep Kumar Narula. Bio-hybrid blended transparent and conductive films pedot:pss:chitosan exhibiting electro-active and antibacterial properties. *European Polymer Journal*, 81:161–172, 2016.
- [73] Li Sui, Bingshu Zhang, Jun Wang, and Ainan Cai. Polymerization of pedot/pss/chitosan-coated electrodes for electrochemical bio-sensing. *Coatings*, 7(7), 2017.
- [74] Prakash Sista and Christine K Luscombe. Progress in the synthesis of poly (3-hexylthiophene). *P3HT Revisited—From Molecular Scale to Solar Cell Devices*, pages 1–38, 2014.
- [75] Sabine Ludwigs. *P3HT revisited—from molecular scale to solar cell devices*, volume 265. Springer, 2014.
- [76] Robert S Loewe, Paul C Ewbank, Jinsong Liu, Lei Zhai, and Richard D McCullough. Regioregular, head-to-tail coupled poly (3-alkylthiophene) and its derivatives. In *University of Copenhagen*. Citeseer, 1998.
- [77] M Jeffries-El, RD McCullough, TA Skotheim, and J Reynolds. Handbook of conducting polymers. *Conjugated polymers theory, synthesis, properties, and characterization*, ed. J. Reynolds and TA Skotheim, CRC Press Taylor & Francis Group., 2007.
- [78] Richard D McCullough. The chemistry of conducting polythiophenes. *Advanced materials*, 10(2):93–116, 1998.
- [79] Günter Schopf and Gerhard Kossmehl. *Polythiophenes-electrically conductive polymers*. Springer, 1997.
- [80] Igor F Perepichka and Dmitrii F Perepichka. *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics, 2 Volume Set*. John Wiley & Sons, 2009.
- [81] Igor F Perepichka, Dmitrii F Perepichka, Hong Meng, and Fred Wudl. Light-emitting polythiophenes. *Advanced Materials*, 17(19):2281–2305, 2005.

- [82] Jean Roncali. Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical reviews*, 92(4):711–738, 1992.
- [83] Jean Roncali. Synthetic principles for bandgap control in linear  $\pi$ -conjugated systems. *Chemical reviews*, 97(1):173–206, 1997.
- [84] Takakazu Yamamoto. Molecular assembly and properties of polythiophenes. *NPG Asia Materials*, 2(2):54–60, 2010.
- [85] Ryo Miyakoshi, Akihiro Yokoyama, and Tsutomu Yokozawa. Development of catalyst-transfer condensation polymerization. synthesis of  $\pi$ -conjugated polymers with controlled molecular weight and low polydispersity. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46(3):753–765, 2008.
- [86] Mihaela C Stefan, Mahesh P Bhatt, Prakash Sista, and Harsha D Magurudeniya. Grignard metathesis (grim) polymerization for the synthesis of conjugated block copolymers containing regioregular poly (3-hexylthiophene). *Polymer Chemistry*, 3(7):1693–1701, 2012.
- [87] Ken Okamoto and Christine K Luscombe. Controlled polymerizations for the synthesis of semiconducting conjugated polymers. *Polymer Chemistry*, 2(11):2424–2434, 2011.
- [88] Rafaël Kiebooms, Reghu Menon, and Kwanghee Lee. Synthesis, electrical, and optical properties of conjugated polymers. In *Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices*, pages 1–102. Elsevier, 2001.
- [89] Assunta Marrocchi, Daniela Lanari, Antonio Facchetti, and Luigi Vaccaro. Poly (3-hexylthiophene): synthetic methodologies and properties in bulk heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science*, 5(9):8457–8474, 2012.
- [90] Zachary J Bryan and Anne J McNeil. Conjugated polymer synthesis via catalyst-transfer polycondensation (ctp): mechanism, scope, and applications. *Macromolecules*, 46(21):8395–8405, 2013.
- [91] Tsutomu Yokozawa and Yoshihiro Ohta. Scope of controlled synthesis via chain-growth condensation polymerization: from aromatic polyamides to  $\pi$ -conjugated polymers. *Chemical Communications*, 49(75):8281–8310, 2013.
- [92] Prakash Sista, Koushik Ghosh, Jennifer S Martinez, and Reginaldo C Rocha. Polythiophenes in biological applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(1):250–272, 2014.
- [93] MP Bhatt, HD Magurudeniya, EA Rainbolt, P Huang, DS Dissanayake, MC Biewer, and MC Stefan. Poly (3-hexylthiophene) nanostructured materials for organic electronics applications. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14(2):1033–1050, 2014.

- [94] CATERIN SALAS REDONDO. *Organic Photodetectors*. PhD thesis, Politecnico di Torino, 2014.
- [95] Tran Si Trong Khanh, Tran Quang Trung, Le Thuy Thanh Giang, Tran Quang Nguyen, Nguyen Dinh Lam, and Nguyen Nang Dinh. Ammonia gas sensing characteristic of p3ht-rgo-mwcnt composite films. *Applied Sciences*, 11(15):6675, 2021.
- [96] Katharina Landfester, Rivelino Montenegro, Ullrich Scherf, Roland Güntner, Udom Asawapirom, Satish Patil, Dieter Neher, and Thomas Kietzke. Semiconducting polymer nanospheres in aqueous dispersion prepared by a miniemulsion process. *Advanced Materials*, 14(9):651–655, 2002.
- [97] Stefan Gärtner, Marco Christmann, Sivaramakrishnan Sankaran, Holger Röhm, Eva-Marie Prinz, Felix Penth, Andreas Pütz, Akif Emre Türeli, Bernd Penth, Bernd Baumstümmler, et al. Eco-friendly fabrication of 4% efficient organic solar cells from surfactant-free p3ht: Icba nanoparticle dispersions. *Advanced materials*, 26(38):6653–6657, 2014.
- [98] Chen Xie, Thomas Heumüller, Wolfgang Gruber, Xiaofeng Tang, Andrej Classen, Isabel Schuldes, Matthew Bidwell, Andreas Späth, Rainer H Fink, Tobias Unruh, et al. Overcoming efficiency and stability limits in water-processing nanoparticulate organic photovoltaics by minimizing microstructure defects. *Nature communications*, 9(1):1–11, 2018.
- [99] Neil J Vickers. Animal communication: when i’m calling you, will you answer too? *Current biology*, 27(14):R713–R715, 2017.
- [100] Syahrul Ulum, Natalie Holmes, Matthew Barr, AL David Kilcoyne, Bill Bin Gong, Xiaojing Zhou, Warwick Belcher, and Paul Dastoor. The role of miscibility in polymer: fullerene nanoparticulate organic photovoltaic devices. *Nano Energy*, 2(5):897–905, 2013.
- [101] Xun Pan, Anirudh Sharma, Desta Gedefaw, Renee Kroon, Amaia Diaz De Zerio, Natalie P Holmes, AL David Kilcoyne, Matthew G Barr, Adam Fahy, Melissa Marks, et al. Environmentally friendly preparation of nanoparticles for organic photovoltaics. *Organic Electronics*, 59:432–440, 2018.
- [102] Julia Ketzner Majewski et al. Produção e deposição de nanopartículas com óxido de grafeno por slot die. <https://drive.google.com/file/d/1I51EAhVcIBnIpgtAdUWrUFyfVCLeitob/view>, 18/11 2022.
- [103] Darmawati Darwis, Natalie Holmes, Daniel Elkington, AL David Kilcoyne, Glenn Bryant, Xiaojing Zhou, Paul Dastoor, and Warwick Belcher. Surfactant-free nanoparticulate organic photovoltaics. *Solar energy materials and solar cells*, 121:99–107, 2014.

- [104] K Norrman, Afshin Ghanbari-Siahkali, and NB Larsen. 6 studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)*, 101:174–201, 2005.
- [105] Yifan Xiao, Chuantian Zuo, Jun-Xing Zhong, Wu-Qiang Wu, Liang Shen, and Liming Ding. Large-area blade-coated solar cells: Advances and perspectives. *Advanced Energy Materials*, 11(21):2100378, 2021.
- [106] Rahul Patidar, Daniel Burkitt, Katherine Hooper, David Richards, and Trystan Watson. Slot-die coating of perovskite solar cells: An overview. *Materials Today Communications*, 22:100808, 2020.
- [107] Jean Filipe Kuhne, Nathalia de Campos Prediger, Bruno Bassi Millan Torres, Rafael Carvalho Barreto, and Ricardo Canute Kamikawachi. Induced birefringence by drop cast in efbg ammonia sensors. In *Photonics*, volume 8, page 346. MDPI, 2021.
- [108] Alex Yong Sheng Eng, Chun Kiang Chua, and Martin Pumera. Intrinsic electrochemical performance and precise control of surface porosity of graphene-modified electrodes using the drop-casting technique. *Electrochemistry Communications*, 59:86–90, 2015.
- [109] Heng Zhao, Lin Zhang, Hafiz Bilal Naveed, Baojun Lin, Baofeng Zhao, Ke Zhou, Chao Gao, Cankun Zhang, Cheng Wang, and Wei Ma. Processing-friendly slot-die-cast nonfullerene organic solar cells with optimized morphology. *ACS applied materials & interfaces*, 11(45):42392–42402, 2019.
- [110] DLA De Faria, LGC Santos, and NS Goncalves. A demonstration on inelastic light scattering: The raman experiment revisited. *Quimica Nova*, 20:319–323, 1997.
- [111] Mohammed Eddy, Bouazza Tbib, and EL-Hami Khalil. A comparison of chitosan properties after extraction from shrimp shells by diluted and concentrated acids. *Heliyon*, 6(2):e03486, 2020.
- [112] George Socrates. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons, 2004.
- [113] Pat T Moseley and Bruce C Tofield. *Solid-state gas sensors*. Hilger Bristol/Philadelphia, 1987.
- [114] Walter H Brattain and John Bardeen. Surface properties of germanium. *The Bell System Technical Journal*, 32(1):1–41, 1953.
- [115] G Heiland. Zum einfluß von adsorbiertem sauerstoff auf die elektrische leitfähigkeit von zinkoxydkristallen. *Zeitschrift für Physik*, 138(3):459–464, 1954.
- [116] Kouros Kalantar-Zadeh. *Sensors: an introductory course*. Springer Science & Business Media, 2013.

- [117] Marcelo Eising. Modelo de interação em dispositivos sensores de gases baseados em nanomateriais de carbono e polianilina. *Acervo Digital UFPR*, 2019.
- [118] Leila SM Alves, Matheus FF Das Neves, Leandro Benatto, Maria Karolina Ramos, Marcelo Eising, Camilla Karla BQM De Oliveira, Aldo JG Zarbin, and Lucimara S Roman. Influence of nanostructuring sensors based on graphene oxide and pedot: Pss for methanol detection. *IEEE Sensors Journal*, 2022.
- [119] M. F. F. et al. NEVES. Dispositivo sensor para vapores de etanol e metanol preparados com tintas condutoras aquosas de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (pedot), poli(estireno sulfonato) (pss) e óxido de grafeno (go). Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial., Depósito: 19/06 2020.
- [120] Hajime Fujita, Meiting Hao, Shinji Takeoka, Yuji Miyahara, Tatsuro Goda, and Toshinori Fujie. Based wearable ammonia gas sensor using organic–inorganic composite pedot: Pss with iron (iii) compounds. *ADVANCED MATERIALS TECHNOLOGIES*, 7(8), 2022.
- [121] Mahdieh Hakimi, Alireza Salehi, and Farhad A. Boroumand. Fabrication and characterization of an ammonia gas sensor based on pedot-pss with n-doped graphene quantum dots dopant. *IEEE Sensors Journal*, 16(16):6149–6154, 2016.
- [122] G1 DF e Globo. Vazamento de amônia em empresa de pescados do df provoca intoxicação em funcionário. <https://g1.globo.com/df/distrito-federal/noticia/2022/09/21/vazamento-de-amonia-em-empresa-de-pescados-do-df-provoca-intoxicacao-em-funcionario.ghtml>, 21/09 2022.
- [123] Leonardo L. Santos. Gases tóxicos – amônia (nh<sub>3</sub>). <https://lelambiental.com.br/artigos-tecnicos/gases-toxicos-amonia-nh3>, 12/06 2018.
- [124] Viney P Aneja, Paul A Roelle, George C Murray, James Southerland, Jan Willem Erisman, David Fowler, Willem AH Asman, and Naveen Patni. Atmospheric nitrogen compounds ii: emissions, transport, transformation, deposition and assessment. *Atmospheric Environment*, 35(11):1903–1911, 2001.
- [125] CMC Van der Peet-Schwering, AJA Aarnink, HB Rom, and Jean-Yves Dourmad. Ammonia emissions from pig houses in the netherlands, denmark and france. *Livestock Production Science*, 58(3):265–269, 1999.
- [126] Helle H Kristensen, Len R Burgess, Theo GH Demmers, and Christopher M Wathes. The preferences of laying hens for different concentrations of atmospheric ammonia. *Applied Animal Behaviour Science*, 68(4):307–318, 2000.
- [127] Brasil. Nr-36—segurança e saúde no trabalho em empresas de abate e processamento de carnes e derivados, 2013.

- [128] Erika Pereira Felix and Arnaldo Alves Cardoso. Atmospheric ammonia: sources, transformation, sinks, and methods of analysis. *Química Nova*, 27:123–130, 2004.
- [129] Arthur C Stern. *Measuring, Monitoring, and Surveillance of Air Pollution*, volume 3. Academic Press, 1976.
- [130] Ann Welch. Exposing the dangers of anhydrous ammonia. *The Nurse Practitioner*, 31(11):40–45, 2006.
- [131] Björn Timmer, Wouter Olthuis, and Albert Van Den Berg. Ammonia sensors and their applications—a review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107(2):666–677, 2005.
- [132] Karl Crowley, Aoife Morrin, Aaron Hernandez, Eimer O’Malley, Philip G Whitten, Gordon G Wallace, Malcolm R Smyth, and Anthony J Killard. Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjet-printed polyaniline nanoparticles. *Talanta*, 77(2):710–717, 2008.
- [133] Dongwook Kwak, Yu Lei, and Radenka Maric. Ammonia gas sensors: A comprehensive review. *Talanta*, 204:713–730, 2019.
- [134] Kaike Rosivan Maia Pacheco. Estabilidade, degradação e tempo de vida de filmes finos de psif-dbt em diferentes solventes.
- [135] Oswaldo Sala. Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho. 1996.
- [136] John R Ferraro. *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003.
- [137] Stanley K Freeman. Applications of laser raman spectroscopy. 1974.
- [138] Micheli de Souza Haack. Identificação e caracterização de materiais por espectroscopia raman. 2015.
- [139] Keysight. B1500a semiconductor device parameter analyzer.
- [140] Pierre-Gilles De Gennes. Wetting: statics and dynamics. *Reviews of modern physics*, 57(3):827, 1985.
- [141] Leila Seleme Mariano. Sensores de gases de go: Pedot: Pss com possível aplicação no trabalho em espaço confinado.
- [142] Noha Mohamed and Noha G Madian. Evaluation of the mechanical, physical and antimicrobial properties of chitosan thin films doped with greenly synthesized silver nanoparticles. *Materials Today Communications*, 25:101372, 2020.
- [143] Galo Cárdenas, Paola Anaya, Carlos von Plessing, Carlos Rojas, and Jackeline Sepúlveda. Chitosan composite films. biomedical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(6):2397–2405, 2008.

- [144] D Baskar and TS Sampath Kumar. Effect of deacetylation time on the preparation, properties and swelling behavior of chitosan films. *Carbohydrate polymers*, 78(4):767–772, 2009.
- [145] NG Das, PA Khan, and Z Hossain. Chitin from the shell of two coastal portunid crabs of bangladesh. *Indian J. Fish*, 43(4):413–415, 1996.
- [146] S Junaid S Qazi, Adrian R Rennie, Jeremy K Cockcroft, and Martin Vickers. Use of wide-angle x-ray diffraction to measure shape and size of dispersed colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 338(1):105–110, 2009.
- [147] N Thirunavukkarasu. *Biology, nutritional evaluation and utilization of mud crab Scylla tranquebarica (Fabricius, 1798)*. PhD thesis, Annamalai University, 2005.
- [148] Nils Almqvist. Fractal analysis of scanning probe microscopy images. *Surface Science*, 355(1-3):221–228, 1996.
- [149] Z Liu, DJ Styers-barnett, AA Puretzky, CM Rouleau, D Yuan, IN Ivanov, K Xiao, J Liu, and DB Geohegan. Cryst growth. 1998.
- [150] Nevill Francis Mott and Edward A Davis. *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford university press, 2012.
- [151] Silvia Bautista-Baños, Ana Niurka Hernandez-Lauzardo, Miguel Gerardo Velazquez-Del Valle, M Hernández-López, E Ait Barka, El Bosquez-Molina, and CL Wilson. Chitosan as a potential natural compound to control pre and postharvest diseases of horticultural commodities. *Crop protection*, 25(2):108–118, 2006.
- [152] Dilyana Zvezdova. Synthesis and characterization of chitosan from marine sources in black sea. *Annual Proceedings, "Angel Kanchev" University of Ruse*, 49(9.1):65–69, 2010.
- [153] P Sugumaran, V Priya Susan, P Ravichandran, S Seshadri, et al. Production and characterization of activated carbon from banana empty fruit bunch and delonix regia fruit pod. *Journal of Sustainable Energy & Environment*, 3(3):125–132, 2012.
- [154] M Soundarrajan, T Gomathi, and PN Sudha. Understanding the adsorption efficiency of chitosan coated carbon on heavy metal removal. *Int. J. Sci. Res. Publ*, 3(1):1–10, 2013.
- [155] Ana I Carrapiso and Carmen García. Development in lipid analysis: some new extraction techniques and in situ transesterification. *Lipids*, 35(11):1167–1177, 2000.
- [156] Entsar S Abdou, Khaled SA Nagy, and Maher Z Elsabee. Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresource technology*, 99(5):1359–1367, 2008.

- [157] LFC Oliveira and PS Santos. Chromophore-selective resonance raman spectra of copper (ii) croconate and rhodizonate complexes with nitrogenous counterligands. *Journal of molecular structure*, 263:59–67, 1991.
- [158] Georgia MA Junqueira, Willian R Rocha, Wagner B De Almeida, and Hélio F Dos Santos. Theoretical study of oxocarbons: structure and vibrational spectrum of the d6h and c2 forms of the rhodizonate ion. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 684(1-3):141–147, 2004.
- [159] Francis R Dollish, William G Fateley, and Freeman F Bentley. *Characteristic Raman frequencies of organic compounds*. Wiley, 1974.
- [160] Halina Baranska, Anna Labudzinska, and Jacek Terpinski. *Laser raman spectrometry: analytical applications*. 1987.
- [161] Xiao Dan Ren, Qing Shan Liu, Hui Feng, and Xiao Ying Yin. The characterization of chitosan nanoparticles by raman spectroscopy. In *Applied Mechanics and Materials*, volume 665, pages 367–370. Trans Tech Publ, 2014.
- [162] Fellipy S Rocha, Anderson J Gomes, Claire N Lunardi, Serge Kaliaguine, and Gregory S Patience. Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—uv-vis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(12):2512–2517, 2018.
- [163] Linda Robinson, Anders Hentzell, Nathaniel D Robinson, Joakim Isaksson, and Magnus Berggren. Electrochemical wettability switches gate aqueous liquids in microfluidic systems. *Lab on a Chip*, 6(10):1277–1278, 2006.
- [164] Joakim Isaksson, Carl Tengstedt, Mats Fahlman, Nathaniel Robinson, and Magnus Berggren. A solid-state organic electronic wettability switch. *Advanced Materials*, 16(4):316–320, 2004.
- [165] Cao Wenling, Jing Duohui, Li Jiamou, Gong Yandao, Zhao Nanming, and Zhang Xiufang. Effects of the degree of deacetylation on the physicochemical properties and schwann cell affinity of chitosan films. *Journal of biomaterials applications*, 20(2):157–177, 2005.
- [166] K Sivaselvi and Pijush Ghosh. Characterization of modified chitosan thin film. *Materials Today: Proceedings*, 4(2):442–451, 2017.
- [167] Sakshi Sharma, Shahir Hussain, Sukhvir Singh, and SS Islam. Mwcnt-conducting polymer composite based ammonia gas sensors: A new approach for complete recovery process. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 194:213–219, 2014.

- 
- [168] Emiliano Zampetti, Simone Pantalei, Anna Muzyczuk, Andrea Bearzotti, Fabrizio De Cesare, Corrado Spinella, and Antonella Macagnano. A high sensitive no<sub>2</sub> gas sensor based on pedot–pss/tio<sub>2</sub> nanofibres. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176:390–398, 2013.

# APÊNDICES

## Apêndice **A**

### A.1 Micrografias de MEV

Neste Apêndice são expostos resultados de microscopia eletrônica de varredura complementares as imagens de MEV que estão no corpo do texto principal. A diferença é que aqui as micrografias tem magnificação ampliadas expondo certas propriedades com mais detalhes. As magnificações utilizadas aqui ficaram em torno de 30 kx em cada Figura ou nos conjuntos de Figuras.

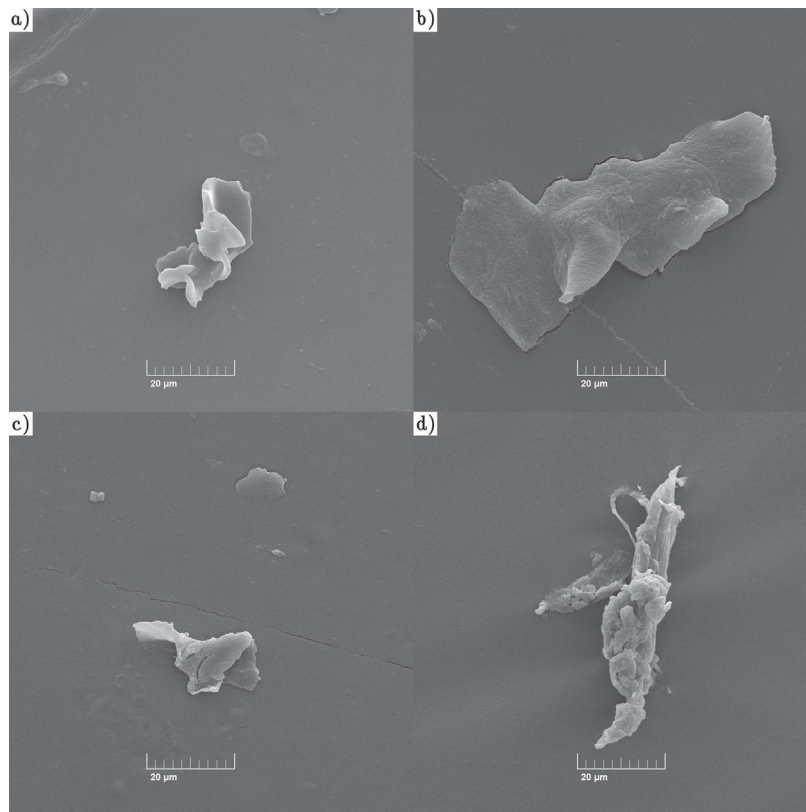
#### A.1.1 Degradação climática

Na Figura A.1 é possível notar pequenas rachaduras no filme fino após ás 47h de degradação na câmara climática.

Observando as Figuras da **seção 4.2.3** são notáveis os diferentes aglomerados superficiais. Após a degradação controlada de 47h na câmara climática os aglomerados ainda parecem existir, apesar do formato parecer ter ressecado um pouco, como visto através da Figura A.1.

Interessante que na Figura A.1 d) o filme de quitosana ainda apresenta características semicristalinas do material. Usando o trabalho de Galo Cárdenas et. al. [143], uma possível explicação para essa mudança superficial é que conforme o substrato vai degradando com a temperatura, luz e umidade o pH também estaria alterando. Logo, a mudança de pH pode ser um dos fatores que tornam o substrato mais rígido.

Figura A.1 – Micrografias de MEV para os substratos desenvolvidos a partir dos métodos citados anteriormente, em a)  $Q_N$  *slot-die*, em b)  $Q_\sigma$  *slot-die*, em c)  $Q_N$  por *drop-cast* e por fim em d)  $Q_\sigma$  por *drop-cast* após a caixa climática (degradação controlada).



Fonte: O Autor.

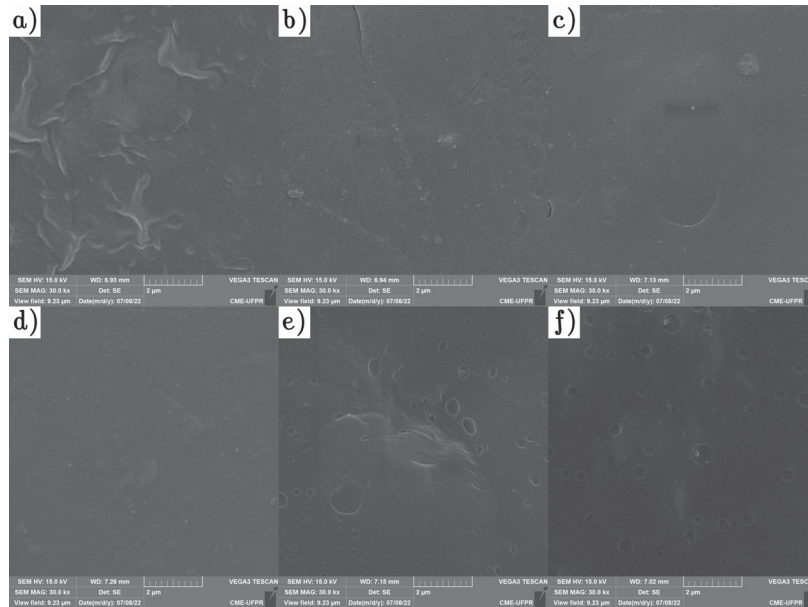
### A.1.2 Teste de resistência aos solventes

A mesma explicação usada para o teste de degradação controlada através da câmara climática pode ser desenvolvida aqui, pois para cada solvente, o pH dos substratos podem estar alterando, podendo até causar rachaduras nos filmes finos, como pode ser observado através das Figuras A.2 A.3.

Para fim de comparação, é possível notar que na Figura A.2 para os substratos de  $Q_N$  por *slot-die coating* para as Figura 3.10 como a magnificação está como uma visão panorâmica dos substratos, não é fácil de identificar porosidades aumentadas ou micro-rachaduras superficiais. Quando a magnificação é aumentada neste caso para 30 kx, é possível notar pequenas ranhuras e micro-crateras que se formam após o mergulho nos solventes.

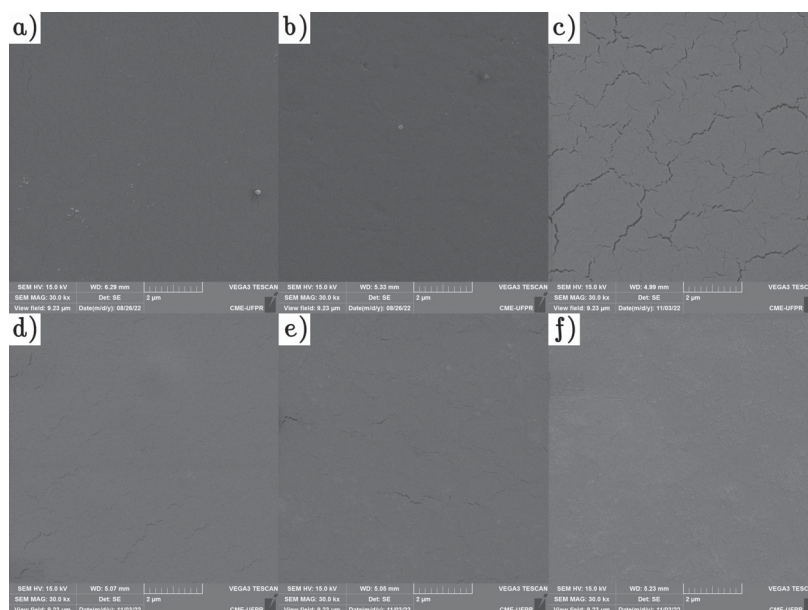
Assim como também acontece para os substratos  $Q_\sigma$  por *slot-die coating*, mas aqui ao invés de aparecer mais micro-crateras de porosidade, aparecem muito mais micro-rachaduras ao longo do substrato conforme a magnificação de 30 kx indica, ficando mais notável (Figura A.3).

Figura A.2 – Microscopia eletrônica de varredura com magnificação aumentada em 30kx dos substratos  $Q_N$  por *slot-die coating* após mergulhados nos solventes a) Acetona; b) Álcool Isopropílico; c) Álcool Etilico; d) Diclorobenzeno; e) Clorofórmio; f) Tolueno.



Fonte: O Autor.

Figura A.3 – Microscopia eletrônica de varredura com magnificação aumentada em 30kx dos substratos  $Q_\sigma$  por *slot-die coating* após mergulhados nos solventes a) Acetona; b) Álcool Isopropílico; c) Álcool Etilico; d) Diclorobenzeno; e) Clorofórmio; f) Tolueno.



Fonte: O Autor.

## Apêndice **B**

O apêndice a seguir dispõe as apresentações em eventos e publicações ao longo do desenvolvimento da dissertação:

- XX B-MRS Meeting. New flexible substrates based for application in organic electronics. November 25-29/2022 (**Poster**).
- SAF. New flexible substrates based for application in organic electronics. October/2022 (**Poster**).
- INCT. Sensor para detecção de amônia com acetato revestido por óxido de grafeno/quitosana. November 17-19/2022 (**Poster**).
- Workshop PPG Física UFPR. Flexible and transparent substrates for application in organic electronics. December 07-09/2022 (**Oral Presentation**).

Conta também com uma patente depositada no INPI sob o código: BR1020230024793.

Para mais informações sobre o grupo basta acessar o QR-code da Figura B.1.

Figura B.1 – Grupo de Dispositivos Nanoestruturados da Universidade Federal do Paraná (DiNE UFPR).

