



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
BACHARELADO INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

JOÃO DURVAL RIBEIRO NETO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR A BASE DE POLIANILINA
(PANI) FOTOTERMICAMENTE ESTIMULADO PARA DETECÇÃO DE
AMÔNIA**

**SÃO LUÍS, MA
2025**

JOÃO DURVAL RIBEIRO NETO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR A BASE DE POLIANILINA
(PANI) FOTOTERMICAMENTE ESTIMULADO PARA DETECÇÃO DE AMÔNIA

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS & TECNOLOGIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Maranhão como requisito à obtenção do título de MESTRE.

Orientador(a): Prof. Dr. Leonardo Tadeu Boaes
Mendonça
Coorientador(a): Profa. Dra. Gricirene Sousa
Correia

Linha de pesquisa: Biotecnologia e tecnologias aplicadas ao meio ambiente

SÃO LUÍS, MA
2025

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Neto, João Durval Ribeiro.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR A BASE DE
POLIANILINA PANI FOTOTERMICAMENTE ESTIMULADO PARA DETECÇÃO
DE AMÔNIA / João Durval Ribeiro Neto. - 2025.

52 p.

Orientador(a): Leonardo Tadeu Boas Mendonça.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Ciência e Tecnologia Ambiental/ccet, Universidade Federal
do Maranhão, São Luís, 2025.

1. Polianilina. 2. Sensor. 3. Fototermia. 4.
Amônia. I. Mendonça, Leonardo Tadeu Boas. II. Título.

JOÃO DURVAL RIBEIRO NETO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR A BASE DE POLIANILINA (PANI)
FOTOTERMICAMENTE ESTIMULADO PARA DETECÇÃO DE AMÔNIA**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS & TECNOLOGIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Maranhão como requisito à obtenção do título de MESTRE.

BANCA EXAMINADORA:

ASSINATURA:

Orientador:

Prof. Dr. Leonardo Tadeu Boaes Mendonça
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Membro Interno ao Programa:

Prof. Dr. Ulisses Magalhães Nascimento
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Membro Externo ao Programa:

Prof. Dr. Wendell Ferreira de La Salles
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Membro Externo ao Programa:

Prof. Dra. Jaciene de Jesus Cardoso
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

São Luís, MA
2025

AGRADECIMENTOS

Como sempre, o maior agradecimento deve ser direcionado a Deus pois ele está presente em todos os momentos, inclusive os de alegria, tristeza, desespero e apertados.

Agradeço especialmente aos meus pais por nunca hesitarem em me apoiar em minhas decisões e sempre incentivar. Obrigado Maura Vilar e Agni Brasil por serem minha base, meu pilar e minha casa toda, amo vocês demais!

Obrigado Maria Paula pelo companheirismo de sempre. Estar ao seu lado tem me ensinado a (con)viver melhor. Seu apoio e sua presença foram fundamentais para que concluísse o mestrado. Amo-te!

Agradeço ao Prof. Dr. Leonardo Boas Mendonça, pela orientação e pelos conhecimentos durante essa trajetória de 2 anos.

Agradeço aos laboratórios de pesquisa que apoiaram e suportaram para que esta pesquisa acontecesse.

O mestrado me proporcionou amizades inesquecíveis, o laboratório e as dificuldades da pesquisa tinham que acontecer para que a amizade se fortalecesse, meus mais sinceros agradecimentos ao amigo Israel da Luz.

Agradeço aos colegas de trabalho pela cumplicidade diária e por suportar a minha ausência para que conseguisse finalizar a pesquisa.

Por fim, não menos importante, pelo contrário, não posso deixar de falar sobre meu amor incondicional ao meu filho Théo Benício e pela minha Vó Elenita Vilar, tudo que faço é por vocês. Minha vó, minha inspiração pela garra, pela destreza e por todo amor envolvido, eu te amo!

Ao meu primogênito, você é minha luz, meu equilíbrio e minha paz, conte com seu pai para tudo, te amo incondicionalmente, que este trabalho sirva de inspiração para sua trajetória educacional!

RESUMO

A área de sensoriamento de gases e componentes voláteis tem ganhado notoriedade nas indústrias de alimentos, bebidas e combustíveis devido à capacidade dos sensores de identificar e quantificar substâncias imperceptíveis aos humanos. No entanto, muitos sensores utilizam óxidos metálicos, que exigem temperaturas elevadas para análise, tornando importante a busca por novos materiais que possam ser empregados em temperaturas mais amenas. Dentre os materiais condutores, a Polianilina (PANI) se destaca por sua condutividade elétrica, propriedades ópticas e ampla aplicabilidade. O presente trabalho propõe adaptações na PANI utilizando nanotecnologia e fototermia para melhorar sua performance. O objetivo geral foi obter polímeros condutores e estudar seu comportamento elétrico quando fototermicamente estimulados na presença de gases e compostos voláteis. A síntese da PANI utilizou o surfactante Triton X-100. Para a caracterização fototérmica, montou-se um aparato com um LED infravermelho (780 nm, 3W) para excitação das amostras dispersas em água, permitindo o cálculo da eficiência de conversão fototérmica. As amostras sintetizadas foram analisadas por difração de raios X na central analítica de materiais da UFMA. A morfologia das partículas foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), enquanto espectros de FT-IR, UV-Vis e DRX foram obtidos para associação entre as análises. A montagem dos sensores utilizou a técnica de deposição em substrato via spin-coating, desenvolvido no laboratório de Colóides (UFMA), para formação de filmes finos. Os testes dos sensores foram realizados com hidróxido de amônio (NH_4OH), injetado por microsseringa (0-100 μL) em diferentes concentrações, com ciclos de injeção para estimar tempos de resposta e recomposição do sinal, utilizando sistema a vácuo. A resistência elétrica dos sensores foi monitorada com uma fonte de tensão controlada e um multímetro de 4 ½ dígitos. Durante os testes, o sensor foi excitado por um LED infravermelho (3V) para avaliação de sua performance fototérmica. Os resultados mostraram que a conversão fototérmica proporcionou maior seletividade e respostas mais rápidas devido ao aquecimento por irradiação. O estudo demonstrou o potencial dos polímeros fototermicamente induzidos como sensores para componentes voláteis e gases, abrindo uma nova linha de pesquisa.

PALAVRAS-CHAVE: Polianilina; sensor; fototermia; amônia.

ABSTRACT

The field of gas and volatile compound sensing has gained prominence in the food, beverage, and fuel industries due to sensors' ability to detect and quantify substances imperceptible to humans. However, many sensors rely on metal oxides, which require high temperatures for analysis, making the search for new materials necessary. Among conductive materials, Polyaniline (PANI) stands out due to its electrical conductivity, optical properties, and broad applicability. This study proposes modifications to PANI using nanotechnology and photothermal effects to enhance its performance. The main objective was to obtain nanostructured conductive polymers and study their electrical behavior under photothermal stimulation in the presence of gases and volatile compounds. The PANI synthesis employed the surfactant Triton X-100. For photothermal characterization, a setup was assembled with an infrared LED (780 nm, 3W) to excite the samples dispersed in water, enabling the calculation of photothermal conversion efficiency. The synthesized samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) at UFMA's central analytical facility. Particle morphology was examined using scanning electron microscopy (SEM), while FT-IR, UV-Vis, and XRD spectra were obtained to correlate structural and optical properties. Sensor fabrication employed spin-coating deposition onto a substrate, developed at the Colloids Laboratory (UFMA), to form thin films. Sensor tests were conducted using ammonium hydroxide (NH₄OH), injected via microsyringe (0-100 μL) at varying concentrations, with injection cycles to estimate response times and signal recovery, using a vacuum system. Electrical resistance was monitored using a controlled voltage source and a 4 ½-digit multimeter. During testing, the sensor was stimulated by an infrared LED (3V) to evaluate its photothermal performance. The results demonstrated that photothermal conversion improved selectivity and response speed due to irradiation-induced heating. The study highlighted the potential of photothermally induced nanostructured polymers as sensors for volatile compounds and gases, establishing a new research direction.

KEYWORD: Polyaniline; Sensor, Photothermia, Ammonia

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura da polianilina não dopada.....	20
Figura 2 – Estruturas química dos estados de oxidação da polianilina.....	21
Figura 3 – estado dopado da polianilina.....	22
Figura 4 – Infraestrutura dos equipamentos e instrumentos de síntese das amostras de polianilina.....	28
Figura 5– Esquema do teste fototérmico.....	31
Figura 6- Montagem do filme fino de PANI no substrato FTO.....	32
Figura 7- Padrões DRX das Amostras A1, B1, C1 e A2, B2 e C2.....	33
Figura 8- Espectros de FTIR comparativos das amostras A1, B1, C1 e A2, B2,C2.....	35
Figura 9 - Espectros UV-Vis das amostras de polianilina.....	36
Figura 10 - Imagem do MEV das amostras A1(a) e A2(b) ampliadas 10.000 vezes.....	38
Figura 11 - Imagem do MEV das amostras B1 (a) e B2 (b) ampliadas 10.000 vezes.....	38
Figura 12- Imagem do MEV das amostras C1 (a) e C2 (b) ampliadas 10.000 vezes.....	39
Figura 13a e 12b - Curvas de aquecimento e resfriamento das amostras de polianilina.....	40
Figura 14- Sinais do sensor após injeção das concentrações de amônia.....	43
Figura 15- Sinais do sensor após ciclos de injeção de amônia variando de 5 em 5 μ L com LED acionado.....	44
Figura 16- Seletividade do sensor frente a outros solventes com LED acionado.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros analíticos e tipos de sensores.....	19
Tabela 2 - Alguns estados de oxidação da polianilina.....	21
Tabela 3 - Identificação das amostras conforme duração e temperatura de síntese ..	29

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

CEMAT – Central Analítica de Materiais

CNTP – Condições Normais de Temperatura e Pressão

CFC – Clorofluorcarbonos

DRX – Difração de Raios X

FTO – Fluorine-doped Tin Oxide (Óxido de Estanho dopado com Flúor)

FT-IR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

IA – Inteligência Artificial

ICP – Intrinsically Conductive Polymers (Polímeros Intrinsecamente Condutores)

IoT – Internet das Coisas

LED – Light Emitting Diode (Diodo Emissor de Luz)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

ML – Machine Learning (Aprendizado de Máquina)

MO_x – Óxidos Metálicos

NH₃ – Amônia

NH₄OH – Hidróxido de Amônio

PANI – Polianilina

ppm – Parte por Milhão

ppb – Parte por Bilhão

QCS – Quartz Crystal Sensors (Sensores de Cristal de Quartzo)

SAW – Surface Acoustic Wave (Ondas Acústicas de Superfície)

UV-Vis – Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1	Sensores	15
2.2	Polianilina	19
2.3	Fototerapia	23
2.4	Amônia	24
3	JUSTIFICATIVA.....	27
4	OBJETIVOS.....	27
4.1	Geral.....	27
4.2	Específicos	27
5	MATERIAL E MÉTODOS.....	27
5.1	Material e reagentes utilizados	27
5.2	Sínteses da polianilina (PANI)	28
5.3	Caracterizações das amostras	29
5.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	29
5.3.2	Infravermelho por Transformada Fourier.....	30
5.3.3	Espectroscopia Ultravioleta-visível.....	30
5.3.4	Difração de Raios X.....	30
5.3.5	Fototerapia	30
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
6.1	Análise por Difração de Raio X (DRX).....	32
6.2	Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	34
6.3	Espectroscopia UV – Vis	36
6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	37
6.5	Fototerapia	40

6.6	Teste do sensor frente ao gás amônia	42
6.7	Seletividade frente a outros gases.....	44
7	CONCLUSÃO	46
8	CONTRIBUIÇÕES ATRELADAS A DISSERTAÇÃO	47
8.1	IMPORTÂNCIA SOCIAL.....	47
8.2	IMPORTÂNCIA ECONÔMICA.....	47
8.3	IMPORTÂNCIA AMBIENTAL	47
9.	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

A área de sensoriamento de gases e componentes voláteis está ganhando um papel relevante nas indústrias de alimentos, bebidas e combustíveis (Neri, 2015). Em cada caso o dispositivo permite a avaliação da qualidade do produto ou a contaminação intencional ou não destes, o que pode levar a casos de intoxicação do consumidor e problemas em veículos automotores (Capone *et al.*, 2008).

Além da aplicação nestas áreas, tem-se também a sua utilização como dispositivo de diagnóstico de pacientes em unidades de saúde, avaliando o ar exalado por este, podendo indicar a contaminação por agentes patogênicos e/ou por substâncias químicas estranhas ao corpo (Wu, Li; Zhang, 2019).

Técnicas como a inteligência artificial (IA), aprendizado de máquina (ML), e Internet das Coisas (IoT) serão um avanço notável no campo do sensoriamento de gases abrindo possibilidades para inovações e melhorias em diversos setores. Esses algoritmos avançados permitem que os sensores de gases realizem análises mais sofisticadas, aumentando sua capacidade de detecção, identificação e quantificação de misturas gasosas complexas (Azevedo *et al.*, 2024)

A utilização de redes neurais profundas, por exemplo, possibilita o reconhecimento de padrões característicos nos sinais dos sensores, permitindo a identificação precisa de compostos-alvo, mesmo em ambientes com interferentes. Além disso, o aprendizado de máquina possibilita a adaptação contínua dos sensores, melhorando seu desempenho e robustez ao longo do tempo (Xuefeng, 2010). Essa abordagem híbrida, integrando materiais avançados e inteligência artificial, abre caminho para sistemas de sensoriamento de gases mais inteligentes, capazes de fornecer informações mais detalhadas e precisas sobre a composição do ar em diversos cenários (Sun *et al.*, 2024). Todas estas aplicações mostram a importância do desenvolvimento de sensores cada vez mais sensíveis e rápidos para emissão de resultados confiáveis e robustos.

Sensores com diversas matrizes e especificidades de comportamento existem, mas a busca por melhores tempos de respostas, reutilização periódica e estabilidade de sinal, assim como materiais mais baratos e de fácil obtenção para a confecção, levam a uma demanda alta de estudo e pesquisa nesta área. Os sensores de gases e compostos voláteis se enquadram nesta colocação e cada

vez mais materiais surgem com o propósito de avançar na busca de um dispositivo de alta sensibilidade e sensibilidade. Os óxidos metálicos são os materiais utilizado em 90% dos dispositivos sensores e isto se justifica pela sua estabilidade mecânica, térmica e química nas condições de operação do dispositivo (Al-Hashem; Akbar; Morris, 2019; Zappa *et al.*, 2018).

O comportamento surge devido a interação com moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do óxido que diminuem a mobilidade eletrônica. Ao interagirem com os gases, as moléculas de oxigênio se desprendem da superfície e deixam os elétrons livres para se movimentarem o que reflete na diminuição da resistência elétrica do óxido. Esta variação de resistência é considerada a resposta do sensor e à medida que a variação aumenta, maior vai ser a sensibilidade do sensor.

É importante destacar que o funcionamento dos sensores de gases confeccionados com óxidos metálicos necessita, indispensavelmente, de aquecimento para atingir o máximo de sensibilidade e as temperaturas envolvidas estão na faixa de 250°C, acarretando consumo excessivo de energia. Para contornar este problema busca-se materiais que não necessitem exclusivamente de um aquecimento para apresentarem respostas satisfatórias em direção de um analito gasoso.

Entre estes materiais temos os polímeros condutores que tem sensibilidade a vários componentes voláteis a temperatura ambiente. No entanto, o seu comportamento isoladamente não permite uma larga faixa de aplicação devido a facilidade de sofrer envenenamento e perder performance. Este problema, por sua vez, pode ser contornado realizado um aquecimento condutivo da matriz polimérica, dessorvendo os compostos adsorvidos em sua superfície. Este tipo de aquecimento por vezes tende a degradar os polímeros, que perdem suas características iniciais.

Alguns polímeros exibem um comportamento de fotoaquecimento quando irradiados com determinado comprimento de onda na faixa do infravermelho. Um destes é a polianilina que possui uma banda de absorção acima da região do vermelho, com o máximo situando-se especificamente em torno de 850 nm, portanto sendo um principal candidato a exibir um comportamento

fototermicamente estimulado eficiente. Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo a obtenção de polianilina como elemento sensor fototermicamente ativado para o sensoriamento da amônia.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Sensores

Os sensores têm como objetivo central a identificação, localização e quantificação de substâncias de interesse, tendo vários princípios de funcionamento: eletroquímico, químico, processos adsorptivos, variação de massa entre outros (Yun *et al.*, 2022). Entre estes dispositivos temos os que são sensíveis à presença de compostos voláteis e gases em determinado ambiente, acarretando uma alteração das propriedades do material sensor. A importância destes sensores está na capacidade de detectar faixas de concentração que sejam imperceptíveis ao sistema olfativo humano, mas que podem levar a danos sérios na saúde do indivíduo. Além disso, muitos estudos indicam a grande capacidade dos sensores de gases serem utilizados como ferramentas de diagnósticos para identificação de doenças através da análise do hálito do paciente. Todas estas aplicações indicam o potencial cada vez mais crescente deste tipo de dispositivo (Kaloumenou *et al.*, 2022).

Óxidos metálicos são um grupo de materiais que exibem este tipo de comportamento e são os mais utilizados na confecção deste tipo de sensor, pois possuem alta resistência química, mecânica e térmica, são abundantes e de fácil obtenção. A necessidade de temperaturas elevadas para o funcionamento de um sensor a base de óxido metálico tem levado ao estudo de outros materiais que tenham alta sensibilidade sem a necessidade de aquecimento elevados, pois eles são limitados quando há a necessidade de identificação de gases altamente inflamáveis. O óxido mais comum para a detecção de gases tóxicos tais como o monóxido de carbono é o dióxido de estanho (SnO_2) que precisa de uma elevação de temperatura para valores próximos de 250°C e ele compõe os sensores de gases comerciais mais vendidos (Diéguez *et al.*, 1996; Li *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2015).

Uma opção para a substituição dos óxidos são os polímeros condutores como elemento sensor, destacando-se a polianilina (PANI) devido a facilidade em

sua obtenção, alta condutividade e alta sensibilidade a compostos contendo grupos nitrogenados. Em se tratando de PANI, sua principal característica está na presença de um grupo imina na cadeia que permite a dopagem e desdopagem, esse processo basicamente controla a condutividade do polímero. Ao entrar em contato com compostos voláteis que tenham grupos nitrogenados em sua estrutura ocorre a alteração da condutividade do polímero que pode ser lida com a utilização de um multímetro. A condutividade da PANI se dá pela possibilidade de protonação/desprotonação do grupo amina da cadeia que inibe a movimentação dos elétrons que compõem as ligações conjugadas (duplas alternadas π) em sua estrutura, permitindo a geração e propagação de portadores de cargas, a qual resulta em uma ressonância com deslocamento de elétrons da ligação π , que podem saltar quando gerados sítios livres na estrutura do polímero.

A nanotecnologia associada a microfabricação tem sido aliada da miniaturização de sensores, essas tecnologias permitem a fabricação de instrumentos cada vez menores em escalas micrométricas e nanométricas. Essa miniaturização permite não apenas a redução do tamanho dos sensores, mas também a diminuição do consumo de energia, a melhoria da resposta dinâmica e o aumento da densidade de integração em sistemas embarcados. No entanto, desafios tecnológicos, como a manutenção da sensibilidade em dispositivos menores, devem ser superados para garantir que a miniaturização não comprometa a capacidade de detecção. Diversos tipos de sensores foram desenvolvidos ao longo de décadas de extensas pesquisas, entre eles podemos citar:

Os sensores de infravermelho trabalham quantificando a absorção de luz infravermelha em cada molécula de gás, isso se dá pelo fato de que cada gás tem um padrão único de absorção da luz infravermelha. Esses sensores são costumeiramente usados na detecção de dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4) (Silva *et al.*, 2017).

Os sensores catalíticos ou de combustão operam medindo gases inflamáveis através da reação de combustão catalítica para identificar e quantificar a concentração de determinados gases. O sensor possui um elemento aquecido, no momento que o gás inflamável entra em contato com o elemento aquecido

ocorre a reação de combustão acometendo a liberação de calor que é detectada por dispositivo do sensor, a quantidade de calor liberada é proporcional a concentração do gás inflamável presente. A versatilidade da utilização desse tipo de sensor torna-os ferramentas importantes em diversas áreas, principalmente em se tratando de gases corrosivos e tóxicos devido ao seu material ser resistente a esses gases (Prochnow, 2003).

Os sensores de fibra óptica se baseiam na alteração das propriedades da luz que se propagam pela fibra quando há presença de alteração significativa no ambiente, quando mensurado essa alteração o sensor é capaz de inferir o que está sendo monitorado (Jonca *et al.*, 2022).

O sensor de partícula fina é altamente utilizado para detecção de gases em baixas concentrações devido a sua ótima característica de sensibilidade garantindo concentrações em partes por milhão (ppm) e em partes por bilhão (ppb). Esse tipo de sensor se baseia na disposição de uma camada fina de material que ao entrar em contato com gás altera suas propriedades elétricas, quando essa alteração é detectada, é transformada em sinal elétrico garantindo a qualificação e, em alguns sensores mais robustos, a quantificação da concentração do gás (Manso, 2015).

Os sensores de cristal de quartzo (QCS - Quartz Crystal Sensors) utilizam as propriedades piezoelétricas do cristal de quartzo para realizar medições precisas. O cristal quando exposto a um campo elétrico, sofre deformação mecânica (ou acústica). A frequência de oscilação é alterada quando o gás entra em contato com o cristal e então é correlacionada com a concentração do gás (Taranchuk e Pidchenko, 2021).

Os Sensores Acústicos de Onda de Superfície (Surface Acoustic Wave - SAW) representam uma tecnologia avançada e cada vez mais utilizada para a detecção e monitoramento de gases. Ondas acústicas dissipam pela superfície do substrato, quando o sensor entra em contato com o gás gera alteração nas propriedades da onda acústica, essa alteração pode ser mensurada e associada a concentração do gás (Rocha, 2024).

O princípio de funcionamento do sensor eletroquímico se dá pela célula eletroquímica que consiste em um conjunto de eletrólito e eletrodo. Quando o gás

entra em contato com o sensor ocorre uma reação eletroquímica na célula, causando uma corrente elétrica ou diferença de potencial, então essa resposta é mensurada e correlacionada com a concentração do gás. A especificidade dessas reações químicas é um parâmetro crítico para assegurar uma resposta confiável. (Scheidt, 2024).

Durante essas reações, são gerados elétrons que produzem uma corrente elétrica proporcional à concentração do gás presente. Essa corrente é amplificada para aumentar a sensibilidade do sensor, possibilitando a detecção de gases mesmo em concentrações extremamente baixas. O sinal amplificado é processado e frequentemente convertido em uma saída visual ou audível, alertando sobre a presença do gás. Os sensores eletroquímicos são amplamente utilizados devido a integração em aparelhos portáteis, podemos dizer que os sensores são uma espécie de nariz eletrônico capazes de antecipar possíveis acidentes e, pelo tamanho, podem ser implantados em ambientes de forma simples (Lowinsohn e Bertotti, 2006).

A calibração de sensores eletroquímicos se faz importante no funcionamento desses sensores, ajustando sua resposta para manter a precisão ao longo do tempo. Para compensar variações nas condições ambientais, são realizados procedimentos regulares de calibração. A versatilidade desses dispositivos é evidente em diversas áreas de aplicação, que vão desde ambientes industriais, onde a detecção de gases tóxicos é útil para garantir a segurança e prejuízos associados a vazamentos de gases, até o uso doméstico, como em monitores de qualidade do ar (Ferreira, 2007).

Os sensores usando materiais semicondutores são essenciais para detectar gases e são muito usados em tarefas do dia a dia. Eles funcionam de um jeito interessante: quando um material semicondutor é exposto a certos gases, sua resistência elétrica muda. Essa tecnologia incrível se fundamenta na característica dos semicondutores de reação aos gases, que faz suas propriedades elétricas alterarem de forma que podemos quantificar (Carneiro, 2010).

A tabela 1 consolida comparações entre os tipos de sensores costumeiramente empregados em diversas áreas e seus respectivos parâmetros.

Tabela 1- Parâmetros analíticos e tipos de sensores

Parâmetros	Mox	Catalíticos	Infravermelho	Térmicos	Eletroquímicos
Sensibilidade	E	B	E	P	B
Acurácia	B	B	E	B	B
Seletividade	R	P	E	P	B
Tempo de Resposta	E	B	R	B	R
Estabilidade	B	B	B	B	P
Durabilidade	B	B	E	B	R
Manutenção	E	E	R	B	B
Custo	E	E	R	B	B
Adaptação para instrumentos portáteis	E	B	P	B	R

Legenda: E = Excelente; B= Bom; R= Razoável; P= Pouco eficiente

Fonte: Adaptado de Komorizono, 2021.

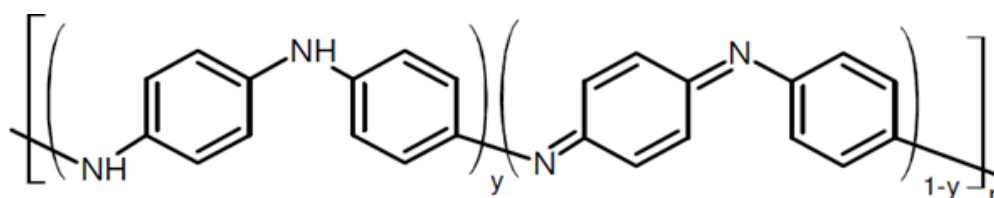
2.2 Polianilina

A anilina é uma substância derivada de um vegetal chamada índigo (Indigofera suffruticosa) uma espécie da família Fabaceae que tem como nome popular anileira, sua descoberta se deu no início do século XIX a partir de uma destilação pirolítica da planta, em sequência realizou-se a sintetização da anilina (Campos *et al.*, 2018). Pesquisas posteriores envolvendo esse monômero foram úteis para a descoberta de estados de oxidação variáveis do seu polímero, sendo a esmeraldina (sal de coloração esverdeada) a mais importante e mais estudadas

devido a sua capacidade de condução elétrica (Oliveira, 2015).

A anilina em sua forma pura se apresenta como um material oleoso incolor com cheiro característico, apresenta toxicidade e é parcialmente solúvel em água, no entanto, é bastante solúvel em solventes orgânicos devido suas propriedades características de material vegetal (FOREZI, 2011). A anilina é o principal precursor para a obtenção da PANI, este por sua vez é composta de unidades fenila intercalados por ligações formadas por grupos iminas -NH-. A polimerização ocorre através da oxidação da anilina e crescimento da cadeia por meio da união dos dímeros formados. A estrutura básica da polianilina (PANI) é representada na figura 1.

Figura 1- Estrutura da polianilina não dopada

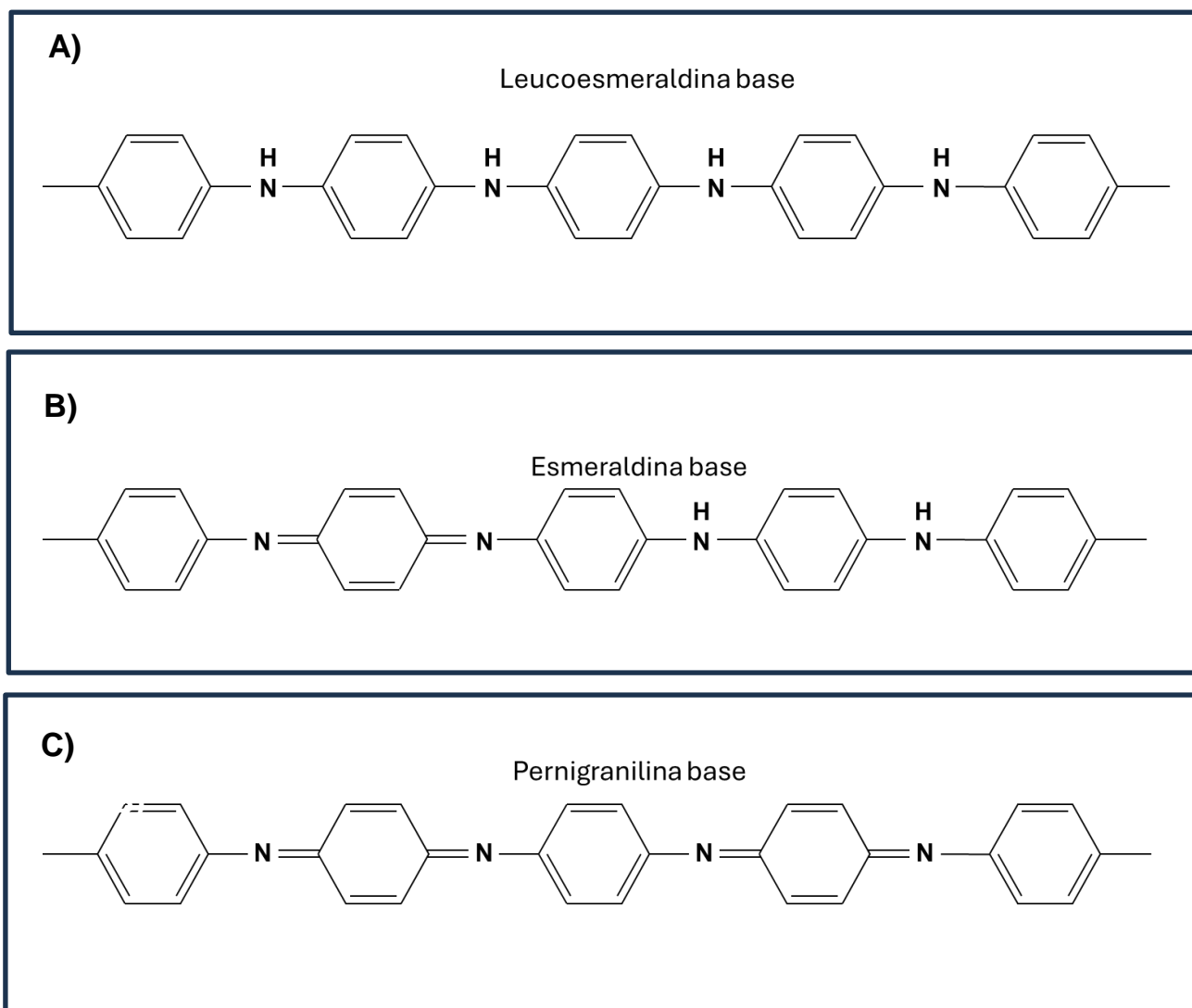


Fonte: MacDiarmid (1989).

A capacidade de oxidação do nitrogênio, em variados graus, ao formar ligação com o carbono garante a formação de compostos similares na sua forma estrutural, no entanto, possuem propriedades ópticas e eletrônicas divergentes. Entre os oxidantes utilizados para a polimerização da anilina estão o persulfato de amônio, pentóxido de vanádio, pentóxido de nióbio entre outros. Também pode-se proceder a reação por via eletroquímica, esta técnica é normalmente derivada da perda de elétrons do monômero anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) em soluções ácidas a partir de ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido clorídrico e é utilizada para deposição em substratos condutores específicos.

MacDiarmid (1989) apresentou uma classificação das diferentes formas base da polianilina (PANI), sugerindo três estruturas ideais de estados de oxidação. A primeira é a leucoemeraldina, que está completamente reduzida (LEB). A segunda é a emeraldina, que se encontra semi-oxidada (EB). Por fim, há a forma totalmente oxidada. Essas estruturas são essenciais para entender as propriedades da PANI e suas diversas aplicações, possibilitando que os pesquisadores investiguem seu potencial em tecnologias inovadoras.

Figura 2 – Estruturas químicas dos estados de oxidação da polianilina.



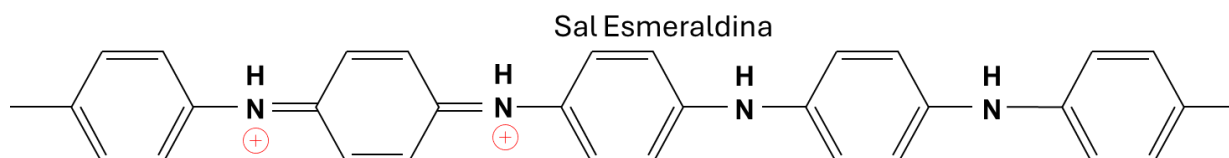
Fonte: Autoria própria

A estrutura condutora da PANI é resultado do processo de dopagem por protonação após a polianilina estar parcialmente oxidada. As suas duas formas completamente oxidada ($y = 1$) e reduzida ($y = 0$) não permitem o trânsito de elétrons, ou seja, não apresentam condutividade elétrica.

Após a mudança no estado de oxidação da PANI ocorrem alterações na sua

banda de absorção e, portanto, alterações de coloração. A coloração verde-escura representa o estado dopado (sal esmeraldina) que é sua forma condutora, já a cor azul é o estado desdopado na sua forma não condutora (base esmeraldina). Neste sentido, para que a PANI possua o maior grau de condutividade é necessário que ela possua a metade das suas unidades oxidativas ($y = 0,5$).

Figura 3 – estado dopado da polianilina



Fonte: Autoria própria

Os ICP's (polímeros intrinsecamente condutores ou *intrinsically conductive polymers*) surgiram como uma nova classe de polímeros que trazem grande interesse na área científica devido a sua incomum característica de condutividade elétrica, propriedades ópticas facilmente manipuláveis e seu vasto campo de aplicação.

Dentre os polímeros condutores destaca-se a polianilina (PANI) devido sua estabilidade química no estado dopado em condições ambiente, por sua fácil reação de polimerização, por sua alta condutividade elétrica, propriedade redox, baixo custo e boa detecção de NH_3 em temperatura ambiente, contudo o polímero possui pontos negativos como baixa solubilidade em diversos tipos de solvente e por não ser um material fusível.

A polianilina pode ser considerada um tipo de material anticorrosivo usado em revestimentos orgânicos devido ao seu estado redox intercambiável de acordo com o pH do meio, em meio ácido sofre protonação da cadeia (PANI-H^+) adquirindo um estado dopado e condutor e em meio básico sofre desprotonação adquirindo um estado desdopado e isolante (Hao; Song; Zhang, 2022). Este estado desprotonado é que inibe a passagem de corrente pela superfície metálica desacelerando o processo corrosivo.

Diante dessa oportunidade de melhoria, blends e compósitos com polímeros

convencionais possibilitam a combinação gerando excelentes propriedades mecânicas e alta processabilidade, garantindo e aumentando o poder tecnológico destes materiais (Galiani *et al.*, 2007).

2.3 Fototerapia

Após 43 anos da publicação de Einstein sobre a demonstração de possibilidade de um fóton estimular a matéria a emitir outro fóton com sua respectiva energia, foi criado o primeiro *LASER* (*light amplification by stimulated emission of radiation*), atualmente este princípio é denominado emissão estimulada que na época deu início a novas pesquisas e campos de aplicações variados nas ciências e tecnologias, principalmente o campo da espectroscopia. As interações do laser à matéria (depende do tipo de laser) podem ser fotomecânica, ablativa, fotoquímica, bioestimulação e fototérmica, que é o de interesse nesse presente estudo (Xavier, 2019).

Segundo Zheng e Xiao (2023), a fototerapia, é a transformação de energia luminosa (infravermelho ou próximo) em energia térmica, ou seja, após o estímulo luminoso o agente fototérmico irá absorver energia fotônica e converter em energia térmica através das oscilações das nuvens eletrônicas, como no caso de nanopartículas metálicas, ou oscilações da rede para óxidos metálicos isolantes ou ainda devido as transições eletrônicas nas cadeias de polímeros condutores com ligações conjugadas (ligações π).

Este fenômeno pode levar a elevações de temperatura na faixa 40-150 °C a depender do tipo de material e pode favorecer a evaporação de solventes, fotodegradação de poluentes e geração de vapor d'água (Wang, 2018). Esta excitação pode ocorrer por meio de um *laser* (fonte de radiação com luz coerente) (Da Silva *et al.*, 2021), lâmpadas de Xenônio de alta potência (150-300W) (LV *et al.*, 2022), luz solar (Naya; Shite; Tada, 2020) ou LED's com comprimento de onda no infravermelho (Yue *et al.*, 2016).

Uma outra definição adotada por Wang *et al.*, (2022) é um fenômeno de elevação de temperatura quando os nanomateriais são colocados a um comprimento de onda específico de um laser. Já Lu *et al.* (2022) explicam que a

conversão fototérmica acontece a partir da transição da banda óptica π , a exposição de materiais orgânicos à luz solar observa-se que é necessária uma pequena energia para excitar elétrons em relação a uma grande quantidade de banda π conjugada, em suma, a movimentação de temperatura das moléculas gera calor causando uma elevação macroscópica de temperatura dos materiais. De acordo com Vines *et al.* (2018), para ser um material fototérmico ideal existe uma série de requisitos a serem cumpridos como por exemplo: ser uma nanopartícula de formato ideal e adequado, boa dispersibilidade, baixa toxicidade, ter resposta à luz e eficiência fototérmica, diante disto temos a polianilina como principal candidato pois possui essas características.

Atualmente a aplicação deste fenômeno se limita a testes de terapias fotodinâmicas, fazendo-se a injeção de nanopartículas metálicas em tecidos vivos e posterior aquecimento localizado induzido por um laser cujo comprimento de onda seja transparente ao tecido. Desta forma, garante-se a máxima absorção pelas nanopartículas e uma maior eficiência de foto conversão que vai levar a um aquecimento localizado e conseqüentemente mortandade de células mutantes.

Terapias com o uso desta tecnologia já são aplicadas em vários centros de tratamentos oncológicos com certo sucesso nos resultados. Aplicações na área de sensoriamento são escassos e, portanto, ainda em desenvolvimento.

Trabalhos atuais abordam a utilização de suspensões coloidais de nanopartículas para identificação de moléculas biológicas que podem ser ativadas pela incidência de um laser e foto aquecimento induzido (Wang *et al.*, 2023). Diante do exposto, sabe-se que a nanotecnologia e os nanomateriais possuem características satisfatórias devido a seu tamanho e suas propriedades físico-químicas, observa-se diversas aplicações de materiais nanoestruturados nas áreas médicas e farmacêuticas, no entanto faz-se necessário aplicações de sensores advindos de materiais nanoestruturados para detecção de gases em áreas ambientais, sendo, portanto, escassos estudos relacionados ao tema (Pompeu *et al.*, 2021).

2.4 Amônia

A amônia, também conhecida como gás amoníaco ou amoníaco (NH_3), é um

composto químico de grande relevância histórica e industrial. Desde a antiguidade, civilizações utilizavam a amônia para limpeza e conservação de alimentos. Na Idade Média, foi estudada por alquimistas, que ainda careciam de conhecimento sobre sua estrutura atômico-molecular. Em 1661, Robert Boyle documentou no livro *The Sceptical Chymist* que o sal de amoníaco era composto por ácido muriático e álcali volátil. Posteriormente, Joseph Priestley, em 1774, ao destilar materiais orgânicos, identificou um gás com odor forte, denominado "ar alcalino", demonstrando que ele poderia ser decomposto em outro gás inflamável por meio de faíscas elétricas (Felix e Cardoso, 2004).

A amônia é um gás incolor, alcalino e irritante sob condições normais de temperatura e pressão (CNTP), sendo altamente solúvel em água. Sua ocorrência é comum em efluentes domésticos e, especialmente, em efluentes industriais, além de ser um produto natural da decomposição de matéria orgânica. Por ser biodegradável, a amônia é prontamente absorvida pelas plantas, desempenhando um papel crucial como fonte de nitrogênio para a nutrição vegetal. No entanto, em altas concentrações, pode ser tóxica, causando danos ao meio ambiente e à saúde humana (De Souza Diniz, 2025).

A ampla aplicabilidade da amônia está relacionada às suas propriedades químicas e físicas, que permitem seu emprego em diversos processos industriais. Na fabricação de fertilizantes, por exemplo, a amônia é essencial na produção de compostos como ureia, nitrato de amônio e fosfato de amônio, que desempenham papel fundamental no aumento da produtividade agrícola. Na indústria de refrigeração, a amônia é amplamente utilizada devido ao seu elevado efeito refrigerante, eficiência energética e baixo impacto ambiental, substituindo compostos prejudiciais, como os clorofluorcarbonos (CFCs). Além disso, na indústria de petróleo e gás, é utilizada como reagente neutralizador para controle de acidez e na captura de dióxido de enxofre (SO₂) e óxidos de nitrogênio (NO_x) provenientes de emissões industriais (Tasca, 2011).

Outra aplicação significativa da amônia é na produção de explosivos, sendo um precursor químico essencial para o nitrato de amônio, amplamente utilizado em operações militares e de mineração. Também tem papel importante no tratamento de águas residuais, auxiliando na remoção de contaminantes e no controle do pH, além de servir como matéria-prima para a síntese de compostos

químicos como hidrazina, caprolactama e produtos de limpeza (Carvalho *et al.*, 2020).

Apesar de sua importância, o manuseio da amônia envolve riscos significativos. Trata-se de uma substância irritante para os olhos, pele e vias respiratórias, com potencial de causar intoxicação aguda e lesões graves em altas concentrações. Vazamentos durante armazenamento ou transporte representam uma ameaça, pois podem gerar nuvens tóxicas, com impacto ambiental e riscos à saúde humana. Além disso, em condições específicas, misturas de amônia com ar podem formar atmosferas explosivas, especialmente em espaços confinados e na presença de fontes de ignição (Andrade *et al.*, 2024).

Em 2003, um grave incidente com amônia ocorreu em uma indústria de beneficiamento de camarão sediada no Rio Grande do Norte, empregando aproximadamente 170 trabalhadores. O evento teve origem no rompimento da tampa de um dos compressores do sistema de refrigeração, resultando na liberação de amônia líquida sob alta pressão. O vazamento de aproximadamente 40 kg de amônia, na forma de aerossol, fez com que o gás se comportasse como um fluido denso, deslocando-se entre os compartimentos da empresa por meio de uma ampla abertura de ventilação existente no local (Lopes *et al.*, 2015).

A dispersão do gás atingiu todas as áreas da empresa, com especial impacto no salão de produção, onde diversos trabalhadores realizavam suas atividades habituais. A exposição prolongada ao agente químico teve consequências severas: duas pessoas perderam a vida, e 127 funcionários necessitaram de afastamento devido aos efeitos da inalação da substância tóxica. Em resposta ao ocorrido, o Ministério do Trabalho elaborou a Nota Técnica nº 03/DSST/SIT, estabelecendo diretrizes sobre segurança na refrigeração industrial que utiliza amônia (Colombaroli, 2019).

No meio ambiente, embora a amônia seja biodegradável, concentrações elevadas em corpos d'água podem levar à eutrofização, prejudicando o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos e ameaçando espécies sensíveis. Por essas razões, seu uso industrial requer cuidados, como monitoramento constante, procedimentos de segurança bem definidos e treinamento especializado para os trabalhadores, garantindo não apenas a eficiência dos processos industriais, mas também a proteção ambiental e a segurança das pessoas.

3 JUSTIFICATIVA

O presente trabalho é desenvolvido nas áreas de ciência e tecnologia englobando as esferas das geociências e biotecnologia. A fototermia aplicado a ciência dos materiais associado ao sensoriamento de gases tóxicos é uma proposta atual, ainda não vista, e por tratar de contaminação e intoxicação de ambientes, a temática ganha ainda mais relevância. Portanto, aumentando o leque de conhecimento sobre manipulação de materiais semicondutores com propriedades de relevância para a área de sensoriamento de maneira geral. Além disso, insere-se na Universidade Federal do Maranhão, assim como na região maranhense, o desenvolvimento de um trabalho exclusivamente com a síntese e caracterização de materiais poliméricos induzidos fototermicamente garantindo sua aplicação tecnológica. Esta temática abriu novas perspectivas para o desenvolvimento de tecnologias inovadoras que serão aplicadas regionalmente para monitorar ambientes contaminados com gases tóxicos.

4 OBJETIVOS

4.1 Geral

Obter polímero condutor e estudar seu comportamento elétrico fototermicamente estimulado na presença de gases e compostos voláteis.

4.2 Específicos

- Sintetizar PANI utilizando uma rota coloidal simples;
- Estudar seu comportamento fototérmico;
- Aplicar os dispositivos sensores fototermicamente induzidos em presença de gases.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Material e reagentes utilizados

Para a síntese dos materiais utilizados no estudo, foram utilizados os seguintes materiais e reagentes:

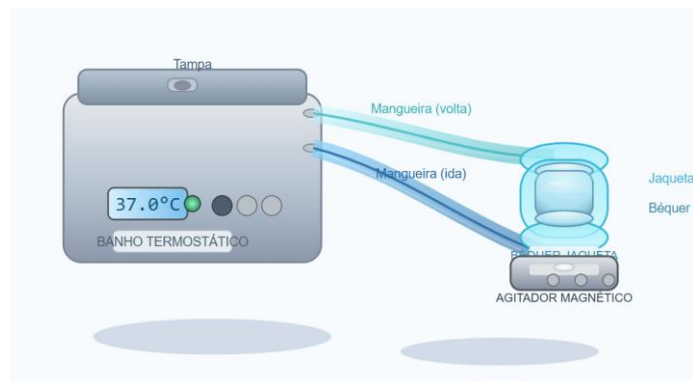
- Banho ultratermostático; modelo MA-184; marca marconi
- Béqueres encamisados;
- Agitadores magnéticos;

- Utensílios básicos de laboratório (pisseta, bureta, proveta, espátula, balões volumétricos, balanças analíticas, dessecador, papel de filtro, funil);
- Surfactante Triton X-100, marca neon, CAS [9002-93-1], Ref: 01685
- Anilina 99%, marca Dinâmica, P.A.
- Persulfato de amônio; P.A; Lote: 104846; CAS [7727-54-0]
- Hidróxido de Sódio em escamas; marca Dinâmica, P.A.

5.2 Sínteses da polianilina (PANI)

As polianilinas foram sintetizadas no Laboratório de Sistemas Coloides da UFMA, utilizando reagentes e instrumentações disponíveis no laboratório, como banho termostático, banho ultrassônico, béqueres revestidos e outros equipamentos necessários para a síntese da polianilina (PANI). A figura 4 apresenta a infraestrutura utilizada para realização das sínteses de PANI.

Figura 4 – Esquema da infraestrutura dos equipamentos e instrumentos de síntese das amostras de polianilina



Fonte: autoria própria, 2025.

O método de síntese foi pensado tomando como base uma adaptação do trabalho de Wu *et al.*; (2018), em que se fez uso do surfactante Triton X-100. A saber, 0,29mL de anilina, 0,128g NaOH (aprox. 1 escama) e 0,5mL de Triton X-100 foram dispersos em 20mL de água destilada.

A solução resultante foi agitada por 5 minutos para realizar a homogeneização dos reagentes e, em seguida, adicionou-se 7,30g de persulfato de amônio. Após a adição de todos os reagentes em um béquer revestido que foi resfriado por um banho termostatizado com temperatura controlada, onde para cada rota de síntese controlou-se a temperatura em 3°C (amostra A1, B1 e C1) e

9°C (amostras A2, B2 e C2).

Durante a agitação constante observou-se tonalidades variadas, em um primeiro momento obtivemos a cor azul marinho bem intensa e em 30 minutos de agitação constante e temperatura controlada obteve-se uma cor escura, uma transição entre o azul marinho para tonalidade esverdeado, característica do sal esmeraldina. A cor esverdeada na síntese da PANI garante um estado dopado. Para a purificação, o precipitado foi centrifugado e lavado com etanol 99% até remoção completa de reagentes em excesso.

Para o atual estudo foram realizadas seis sínteses obedecendo os volumes dos reagentes e modo operacional, sendo alterado apenas a temperatura e a duração das sínteses para cada amostra, essa alternância permitiu observar comportamentos variados das amostras de PANI. A tabela 3 representa as amostras A1, A2, B1, B2, C1, C2 com suas respectivas temperaturas, duração de síntese e identificações.

Tabela 2- Identificação das amostras conforme duração e temperatura de síntese

Amostras	Duração de Síntese	Temperatura
A1	3 horas	3°C
A2	3 horas	9°C
B1	6 horas	3°C
B2	6 horas	9°C
C1	9 horas	3°C
C2	9 horas	9°C

Fonte: Autoria própria, 2025.

5.3 Caracterizações das amostras

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A caracterização morfológica foi realizada no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic-UFG) utilizando imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) modelo JSM – 6610, marca Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging.

5.3.2 Infravermelho por Transformada Fourier

As análises de infravermelho (FT-IR) foram realizadas na Central Analítica do CCET/UFMA, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu IR-Prestige-21, com faixa de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} , passo de varredura de 0,1 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e pastilhas de KBr como agente dispersante.

5.3.3 Espectroscopia Ultravioleta-visível

A análise espectroscópica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), foi utilizado um espectrofotômetro Varian Cary 50 UV-Visible, com faixa de varredura de 200 a 800 nm, equipamento disponível na Central Analítica de Química da UFMA, dispersando 0,002g de PANI em 10mL etanol).

5.3.4 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X (DRX) foi conduzida com um difratômetro D8 Advance (Bruker), utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 40 kV/40 mA, e um detector linear LynxEye, disponível na Central Analítica de Materiais (CEMAT-UFMA). Os dados foram coletados em geometria Bragg-Brentano, na faixa de 10° a 80°, com uma taxa de varredura de 5°/min e as amostras na forma de pó foram secas em estufa por 5 minutos a 150°C e maceradas utilizando almofariz de ágata com pistilo.

5.3.5 Fototerapia

O monitoramento da elevação da temperatura foi feito com a utilização de uma câmera termográfica modelo UNI-T uti260b com resolução 256x192 pixels onde foram registradas imagens com perfil de aquecimento em intervalos de tempo específicos. Foram realizados ciclos de aquecimento e resfriamento sucessivos para avaliação da estabilidade do material obtido. Foram preparadas soluções com 0,002g de PANI de

todas as amostras e adicionadas no *ependorf* e completadas com água destilada.

Em seguida, estas soluções foram dispostas no banho ultrassônico para realizar a dissolução de toda amostra sólida. Após o banho, foram realizados os testes de fototermia. A câmera termográfica é associada a um software que permite que as imagens sejam reproduzidas e salvas, essas imagens foram coletadas de 1 em 1 minuto cronometrados durante o aquecimento e resfriamento das amostras (correspondente a um ciclo completo), foram realizados 3 ciclos por amostra.

Figura 5– Infraestrutura do teste fototérmico, sendo (a) câmera posicionada na direção da amostra no *ependorf*, (b) início do ensaio com LED acionado incidindo na amostra com câmera captando imagem, (c) registrando a variação de temperatura.



Fonte: Autoria própria, 2025.

O tratamento da polianilina na forma de filme fino em substratos de FTO, foi realizada pelo método de *spin coating*. Nesse processo, realizou-se uma solução contendo 0,0364g de amostra de polianilina e 0,03mL de etanol 99%.

Realizou-se a homogeneização da solução utilizando banho ultrassônico durante 5 minutos, em seguida essa solução foi depositada no centro do substrato com pipeta Pasteur descartável (figura 6a) e adicionada no spin coater (fig. 6b) sendo então ligado para garantir a deposição do elemento sensor no substrato pela aplicação de força centrífuga.

Com a facilidade de evaporação do etanol, resultou na formação de um filme polimérico com grande uniformidade. Após o preparo do substrato obteve-se uma fina camada bem dispersa em toda sua área e percebeu-se uma cor constante sem

espaçamento ou aberturas confirmando a completude como demonstrado na figura 5c, garantindo um filme fino de PANI. Os substratos de óxido de estanho dopado com fluoreto (FTO) apresentam uma fina camada de óxido transparente e de elevada condutividade elétrica.

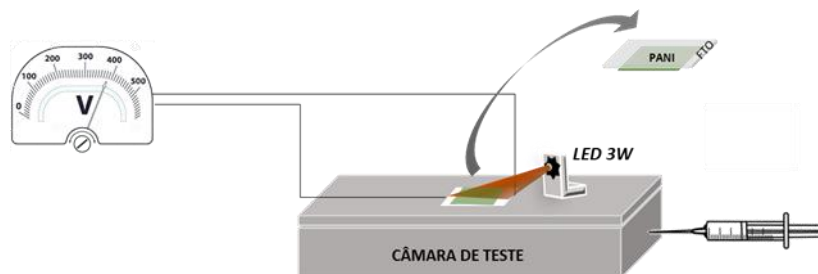
Figura 6- Montagem do filme fino de PANI no substrato FTO



Fonte: Autoria própria, 2025.

5.4 Sistema Sensor

A câmara de teste usada foi uma caixa de polietileno com vedação para manter a baixa pressão no interior. Os testes foram realizados utilizando um circuito de divisão de tensão para leitura das medidas. Um multímetro de 5 ½ dígitos foi utilizado para a leitura da tensão, estando conectado a um computador para aquisição dos gráficos em função do tempo. Uma bomba de vácuo foi utilizada para a exaustão da câmara e uma seringa de 10 μL para injeção dos gases. Foram feitas medidas com irradiação e sem irradiação com infravermelho para avaliar a performance do sensor.



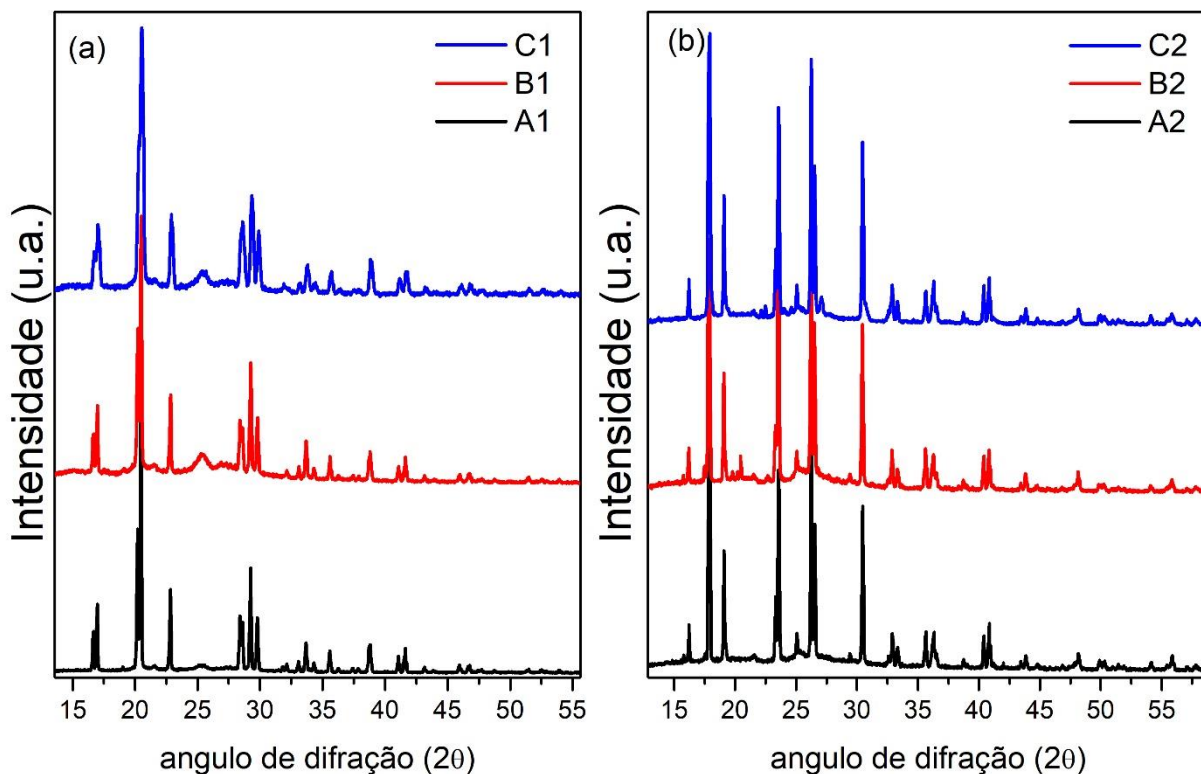
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise por Difração de Raio X (DRX)

A técnica de Difração por Raio X (DRX) é empregada para avaliação de

possíveis alterações estruturais nos polímeros após serem submetidos a variações térmicas durante a síntese. Na figura 7 são apresentados os difratogramas das amostras de PANI.

Figura 7- Padrões DRX das Amostras (a) A1, B1, C1 e (b) A2, B2 e C2



Fonte: Autoria própria, 2025.

Os resultados apresentados mostram picos de difração característicos em valores de 2θ situados entre 15° e 45° , o que evidencia uma forte natureza cristalina e, conseqüentemente, garante a estabilidade estrutural do material. Estudos de padrões de DRX em materiais poliméricos apresentam diversas variações, devido às incertezas das cadeias poliméricas, rotas de síntese, solventes, e fatores ambientais e operacionais. No caso da PANI, geralmente apresenta-se uma estrutura amorfa, confirmada pelos padrões de DRX com picos de difração 2θ apenas em 20° e 25° , característicos da periodicidade nas direções perpendiculares e paralelas ao longo da cadeia polimérica, conforme relatado por Xavier, *et al.*, (2021), Xu *et al.*, (2020) e Jing *et al.*, (2021).

Os picos observados na Figura 7 indicam a presença de fases cristalinas e amorfas em todas as amostras. De acordo com Araujo *et al.*, (2013), a PANI apresenta

componentes cristalinos integrados em uma morfologia predominantemente amorfa. Além disso, a PANI combinada com um substrato fibroso demonstrou cristalinidade inferior. Essa combinação de fases cristalinas e amorfas tende a reduzir a condutividade elétrica do material, uma vez que os domínios cristalinos são elementos cruciais para sua alta condutividade. Os resultados das medições elétricas corroboraram com as observações do autor, confirmando a influência da cristalinidade na performance elétrica do material.

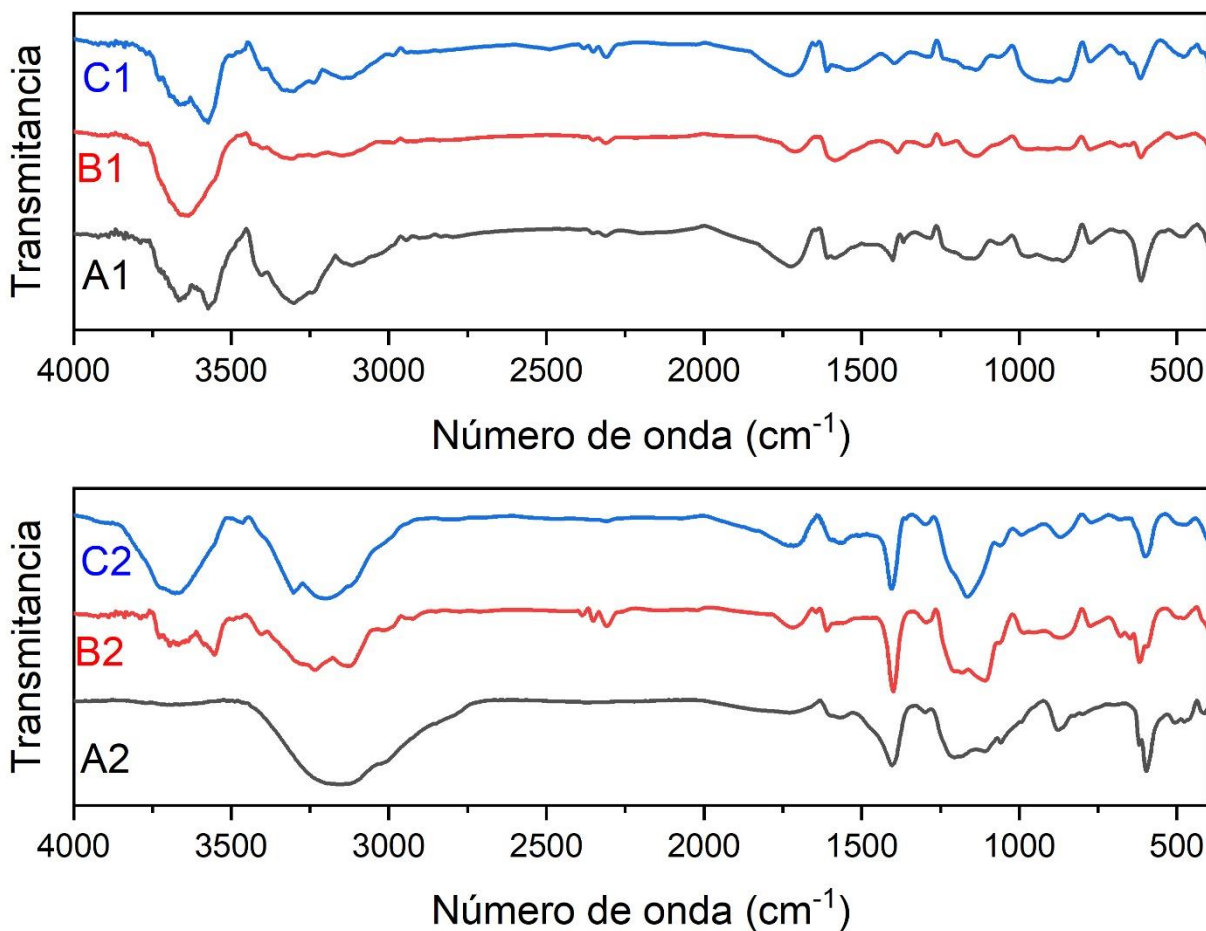
Conforme apresentado na Figura 7, observa-se uma congruência entre as amostras A1, B1 e C1, nas quais os picos de difração 2θ se repetem aproximadamente nos ângulos 16° , 21° , 23° e 29° . Por outro lado, as amostras A2, B2 e C2 exibiram picos de difração 2θ semelhantes nos ângulos de aproximadamente 18° , 19° , 24° , 27° e 31° . Essa variação entre os grupos de amostras pode ser atribuída à diferença nas temperaturas de síntese: enquanto as amostras A1, B1 e C1 foram sintetizadas a uma temperatura estável de 3°C , as amostras A2, B2 e C2 foram sintetizadas a 9°C , conforme descrito no quadro 3. Além disso, todas as amostras apresentaram picos nos intervalos de $32^\circ\text{--}38^\circ$, $39^\circ\text{--}45^\circ$, $49^\circ\text{--}55^\circ$ e $62^\circ\text{--}65^\circ$, que correspondem aos picos semicristalinos característicos da PANI dopada (sal esmeraldina), atribuídos às pequenas bandas de formação das ligações π (KHASIM, 2019).

Segundo Oliveira (2015), tratamentos térmicos realizados em temperaturas elevadas, podem causar alterações significativas nos difratogramas. Essas mudanças incluem o alargamento da base dos picos presentes e o desaparecimento de alguns deles à medida que a temperatura aumenta. Esse fenômeno é explicado pela redução da fase cristalina, uma vez que o aumento da temperatura está diretamente relacionado à diminuição do tamanho dos cristalitos. Além disso, a forma dos cristalitos é alterada, tornando-se mais globular.

6.2 Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

As alterações ocorridas nas estruturas da PANI após serem submetidos a variações térmicas durante a síntese foram analisadas através da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.

Figura 8- Espectros de FTIR comparativos das amostras A1, B1, C1 e A2, B2,C2



Fonte: Autoria própria, 2025.

Os espectros estão de acordo com os resultados esperados da PANI, sendo observadas bandas de absorção na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . As bandas de absorção características da cadeia principal em aproximadamente 1480 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} são atribuídos a deformação de estiramento C=N e C=C dos anéis quinoides e benzenóides, respectivamente. A banda em 1140 cm^{-1} está associada ao modo de vibração de $-\text{NH}^+$ = na forma protonada da PANI esmeraldina, já na banda 630 cm^{-1} é correspondente à flexão fora do plano de C-H dos anéis benzenóides 1,4-dissubstituído.

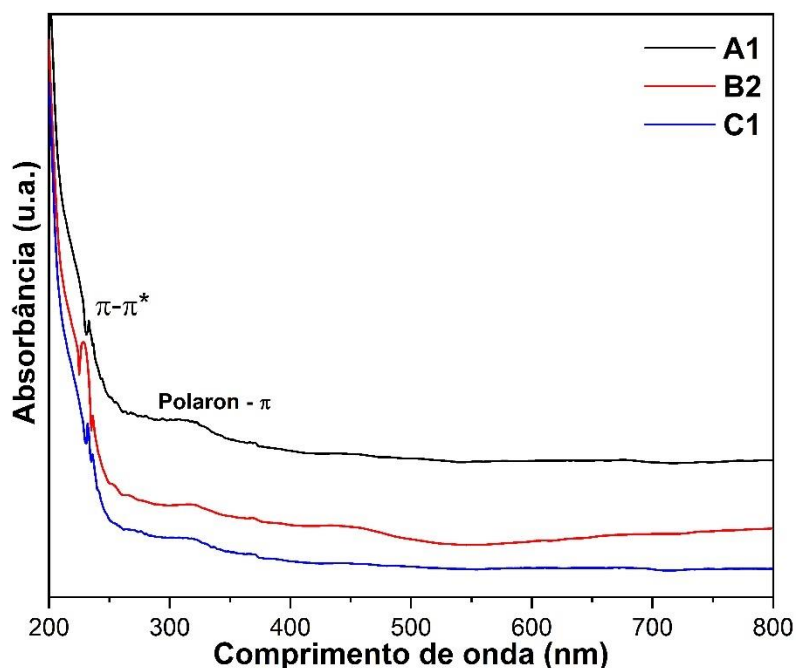
Em uma amplitude maior as bandas de 3000 a 3700 cm^{-1} são as vibrações de estiramento da amina secundária (N-H). Quando as bandas de absorção localizadas em 1299 cm^{-1} e 1239 cm^{-1} não aparecem no espectro tem-se um indicativo de que houve uma queda do nível de protonação, o que acarreta na diminuição no deslocamento dos elétrons π , gerando destruição da estrutura polarônica (Ayad *et al.*,

2013). Podemos então concluir, utilizando o espectro de infravermelho, que a rota de síntese utilizada produz polianilina na sua forma condutora.

6.3 Espectroscopia UV – Vis

A técnica espectroscopia Ultravioleta Visível é um método analítico quantitativo que relaciona a excitação dos elétrons das moléculas de PANI, correlacionando o comprimento de onda da banda de absorção com as variadas transições eletrônicas do material. Nessa técnica, obtêm-se informações do estado de oxidação e dopagem do polímero. Após a absorção de energia pela molécula da PANI seus elétrons saem do estado fundamental para um estado excitado, fazendo com que os átomos da molécula apresentem rotação e vibração em relação aos demais átomos, no qual níveis discretos de energia são considerados parte do nível eletrônico. Essa técnica permite demonstrar o estado oxidativo da amostra que permite identificar padrões característicos de absorção de espécies conjugadas, geralmente a absorção espectroscópica de compostos orgânicos é na transição do elétron n ou π para o estado excitado π^* .

Figura 9 - Espectros UV-Vis das amostras de polianilina.



Fonte: Autoria própria, 2025.

De acordo com a figura 9 podemos observar a presença de algumas bandas de absorção relevantes e intensas nas 3 amostras sintetizadas. O pico em 235 nm é

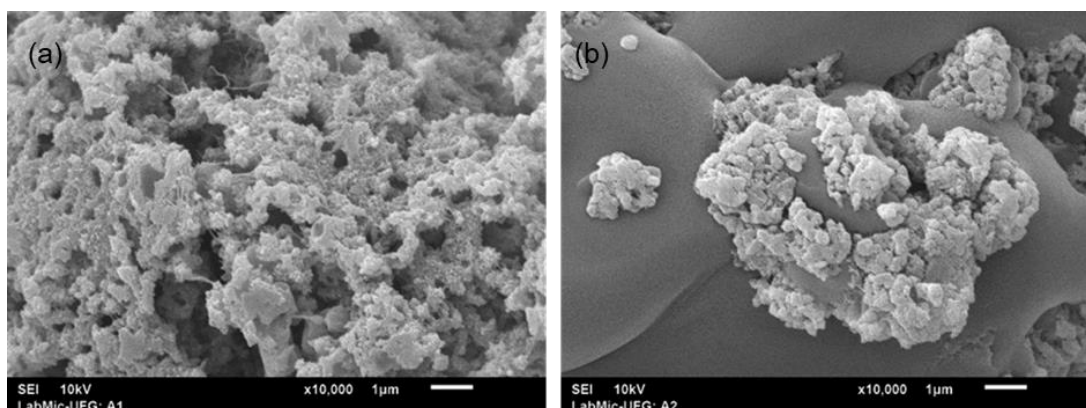
característico das transições eletrônicas entre as ligações $\pi-\pi^*$ associadas ao anel benzenóide da PANI. Essa transição está relacionada ao estado de base do polímero, mostrando a presença de anéis aromáticos intactos na estrutura. O sinal em 330 nm pode ser atribuído às transições polaron- π e aos polarons localizados em iminas protonadas (C=N), características das cadeias de PANI em estados parcialmente oxidados. Essas transições indicam a presença de polarons (espécies intermediárias de transporte de carga), que são fundamentais para o comportamento semicondutor da polianilina. A protonação das iminas C=N é um processo chave no mecanismo de dopagem ácido-base, que transforma a PANI em sua forma condutora (Xavier, 2010). O sinal discreto em 670 nm está relacionado à formação da forma condutora do sal esmeraldina, que corresponde ao estado dopado da PANI. Esse pico representa transições eletrônicas de polarons deslocalizados no material (Xavier, 2010).

A mobilidade rotacional do anel benzenóide presente na PANI influencia sua estrutura eletrônica e, conseqüentemente, seu espectro óptico. Esse feito está relacionado ao estado de oxidação da molécula. Quando a molécula está no estado sólido, as interações entre as cadeias também afetam a estrutura eletrônica, alterando os ângulos de torção do anel e alterando as características das transições ópticas (Albuquerque *et al.*, 2000).

6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As sínteses da PANI foram realizadas por polimerização do monômero com o surfactante Triton X-100 em meio alcalino. A figura 10 apresenta as micrografias das amostras A1 (fig. 10a) e A2 (fig. 10b) de PANI com ampliação de 10.000 vezes, no qual podemos observar aglomerados de partículas unidas e sem uma forma bem definida.

Figura 10 - Imagem do MEV das amostras A1(a) e A2(b) ampliadas 10.000 vezes.



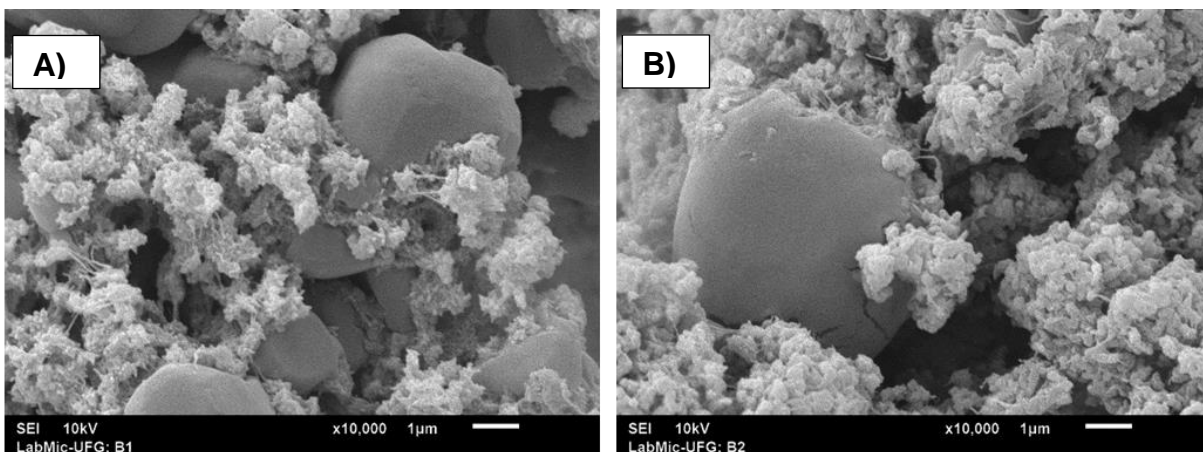
Fonte: Autoria própria, 2025.

A morfologia da PANI é fortemente influenciada pelas condições de síntese. A forma granular é comumente observada em processos de polimerização realizados com reagentes oxidantes fortes e altas concentrações de anilina. Essa configuração conglomerada confere à solução um peso específico elevado, favorecendo uma sedimentação rápida. O fluxo de água e a velocidade da reação de polimerização também desempenham papéis importantes na formação de partículas, influenciando os níveis de cristalinidade e gerando uma ampla variedade de características morfológicas (Mazzeu *et al.*, 2017).

De acordo com Goel *et al.*, (2007), a morfologia granular agregada é diretamente influenciada pela variação no tempo de síntese das partículas. No estudo conduzido pelo autor, amostras de PANI foram sintetizadas em diferentes tempos de reação, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 minutos, além de 24 horas. Foi concluído que a morfologia varia significativamente com o tempo de reação: tempos mais curtos resultaram na formação de estruturas semelhantes a fibras, enquanto tempos mais longos, como 24 horas, produziram aglomerados descritos como "grãos de arroz".

A figura 10 apresenta as micrografias das amostras B1(10c) e B2 (10d) de PANI com ampliação de 10.000 vezes, no qual podemos observar que nas imagens há presença de filamentos.

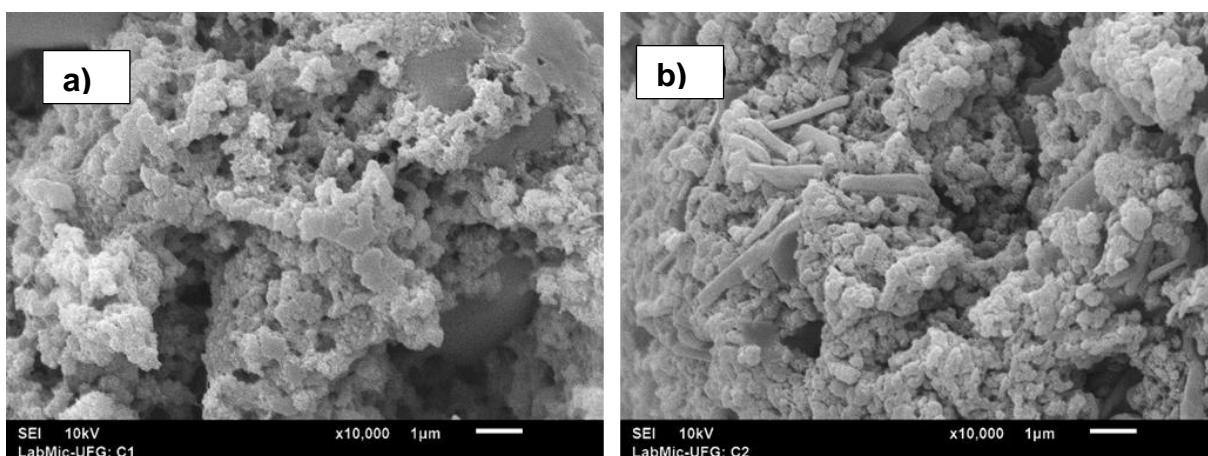
Figura 11 - Imagem do MEV das amostras B1 (a) e B2 (b) ampliadas 10.000 vezes.



Fonte: Autoria própria, 2025.

Nas imagens ampliadas em 10.000 vezes, observa-se a presença de filamentos fibrosos conectando as estruturas aglomeradas em todas as amostras. Esse comportamento é característico do fenômeno de aglomeração das moléculas do polímero durante a síntese, sendo influenciado pelo meio reacional e por fatores de controle, como temperatura e reagentes utilizados, mas não pelo tempo de reação. Esses filamentos podem interferir nas análises de DRX, aumentando o índice de cristalinidade das amostras (Mazzeu *et al.*, 2017).

Figura 12- Imagem do MEV das amostras C1 (a) e C2 (b) ampliadas 10.000 vezes



Fonte: Autoria própria, 2025.

Corroborando com esses resultados, Oliveira (2015) denominou esses filamentos fibrosos como nanofibras de polianilina, formadas pela conexão de nanoesferas, as quais, por sua vez, não apresentam tamanhos bem definidos. No estudo da autora, amostras de polianilina submetidas a altas temperaturas revelaram

que, a 300°C, as nanofibras não estavam mais alongadas, como observado na polianilina não tratada termicamente.

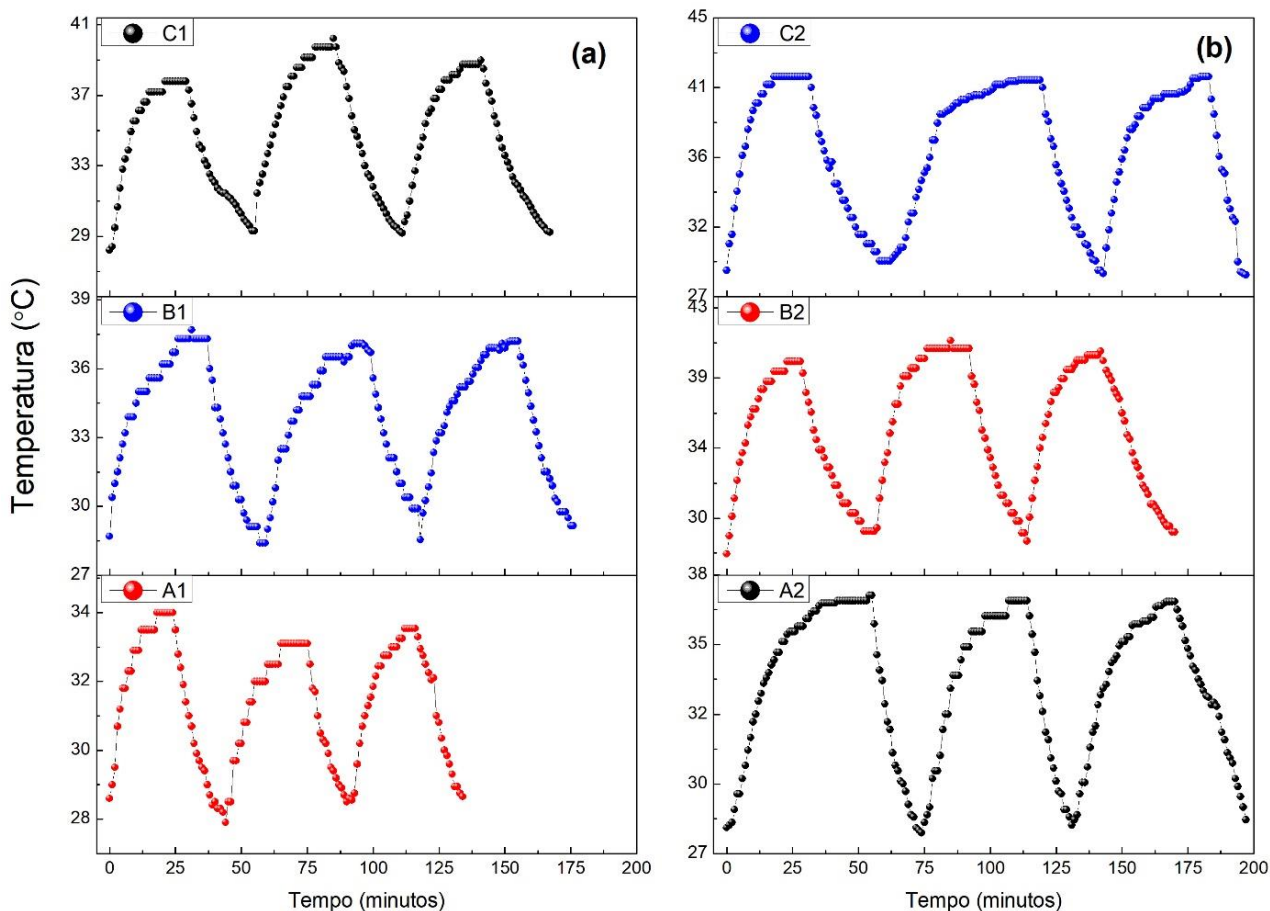
Esse comportamento ocorre porque temperaturas elevadas causam degradação da cadeia polimérica, resultando na degradação das nanofibras, o que impacta negativamente a cristalinidade e a condutividade elétrica do polímero. Além disso, Huang *et al.*, (1986) confirmaram que o sal de esmeraldina da polianilina pode ser sintetizado em uma morfologia fibrilar e que sua condutividade elétrica é comparável à de metais.

6.5 Fototermia

O teste de fototermia consistiu na incidência de um laser infravermelho na amostra para quantificar a maior temperatura que a amostra chegaria. As imagens foram capturadas em intervalos de 1 em 1 minuto e com isso construiu-se o perfil de temperatura em função do tempo, com os valores de temperatura dados em graus celsius. Foram realizados 3 ciclos, cada ciclo contempla o aquecimento (laser ligado) e resfriamento da amostra (laser desligado).

Os resultados encontrados para o teste de fototermia são apresentados na figura 12, na qual representa as amostras e suas variações de temperatura ao passar do tempo no teste fototérmico.

Figura 13 – (a) curvas de aquecimento e resfriamento das amostras de polianilina (A1, B1 e C1) e (b) apresenta curvas de aquecimento e resfriamento das amostras A2, B2 e C2.



Fonte: Autoria própria, 2025.

Na figura 13a é possível realizar um breve estudo comparativo entre as amostras A1, B1 e C1. Comparando-se amostra A1 com a amostra B1 percebeu-se que o aumento de temperatura está relacionado com o tempo de polimerização da polianilina, onde maiores tempos de síntese levam a melhores capacidades de conversão de energia luminosa em térmica; a amostra C1 confirmou esta hipótese.

A amostra C2 apresentou melhores resultados dentre todas as amostras, visto que a mesma atingiu a maior temperatura ($42,6^{\circ}\text{C}$), já a amostra A1 atingiu apenas 34°C , sendo a menor temperatura registrada entre as amostras. Comparando-se os gráficos, pode-se deduzir que existe uma relação entre o alcance máximo de temperatura da excitação da amostra pelo LED e o controle de temperatura durante a síntese. As amostras cujas reações de síntese foram conduzidas a 3°C atingiram picos máximos de temperaturas inferiores as amostras cujas reações foram realizadas a 9°C .

Da análise dos gráficos da figura 13, é possível verificar que os maiores picos de temperatura vieram das amostras B2 e C2, ambas sintetizadas a 9°C , porém com

tempos de sínteses diferentes, a amostra C2 com 9h de síntese e B2 com 6h de síntese. Esta análise permitiu induzir que a temperatura e o tempo de síntese estão ligados a um maior aumento de conversão de energia luminosa em térmica durante o teste fototérmico. Silva (2009), afirma que quanto menor a temperatura maior será tempo de síntese, e por consequência, quanto maior a temperatura de síntese, melhor a reação de polimerização se completará. No estudo desse autor, é realizado a polimerização da anilina com variações de temperatura de modo a determinar a temperatura ideal para a reação. Também foi observado que o volume de PANI ocupado diminui conforme aumenta a temperatura de polimerização, o que indica variação do peso molecular, essa informação contribui para os resultados encontrados no MEV da aglomeração da PANI no presente estudo.

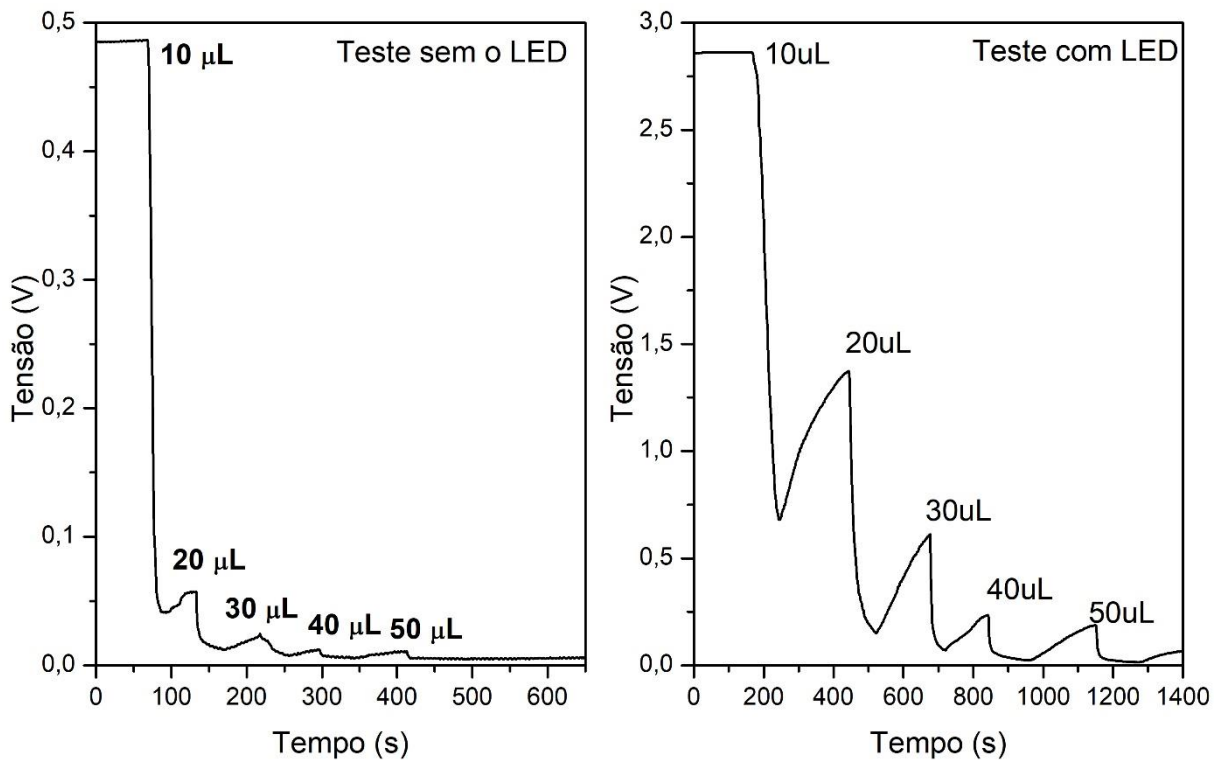
6.6 Teste do sensor frente ao gás amônia

O sensor e suas propriedades de detecção foram avaliados mediante a variação de tensão pela exposição dos sensores a diferentes concentrações (em μL) de amônia, realizado ciclos de injeção regulares de 10, 20, 30, 40 e 50 μL de hidróxido de amônio em condições de temperatura e pressão atmosférica padrão (figura 14).

Quando o gás entrou em contato com o sensor, o sinal foi transmitido na forma de diminuição do valor da tensão, registrando valores que decresciam até atingir um estado de equilíbrio e nesse instante fez-se a remoção do gás amônia presente na câmara pelo acionamento da bomba, repetindo-se o processo com as outras concentrações. Para fins de avaliação e comparação foi realizado o teste de sensor com a incidência do LED infravermelho e sem a presença do LED infravermelho.

Nos testes realizados com e sem LED, foram observados que os sensores exibiam excelentes tempo de resposta, quase imediatas (dependente da volatilização do reagente), evidenciando que o dispositivo possui um tempo de detecção satisfatório. Vale ressaltar que no sensor que não possuía estímulo por LED, a queda de tensão registrada foi muito menor em comparativo com o sensor excitado pelo led, apresentando valores de queda de tensão com valor máximo de aproximadamente 0,04 V para uma injeção de 10 μL .

Figura 14- Sinais do sensor após injeção das concentrações de amônia.

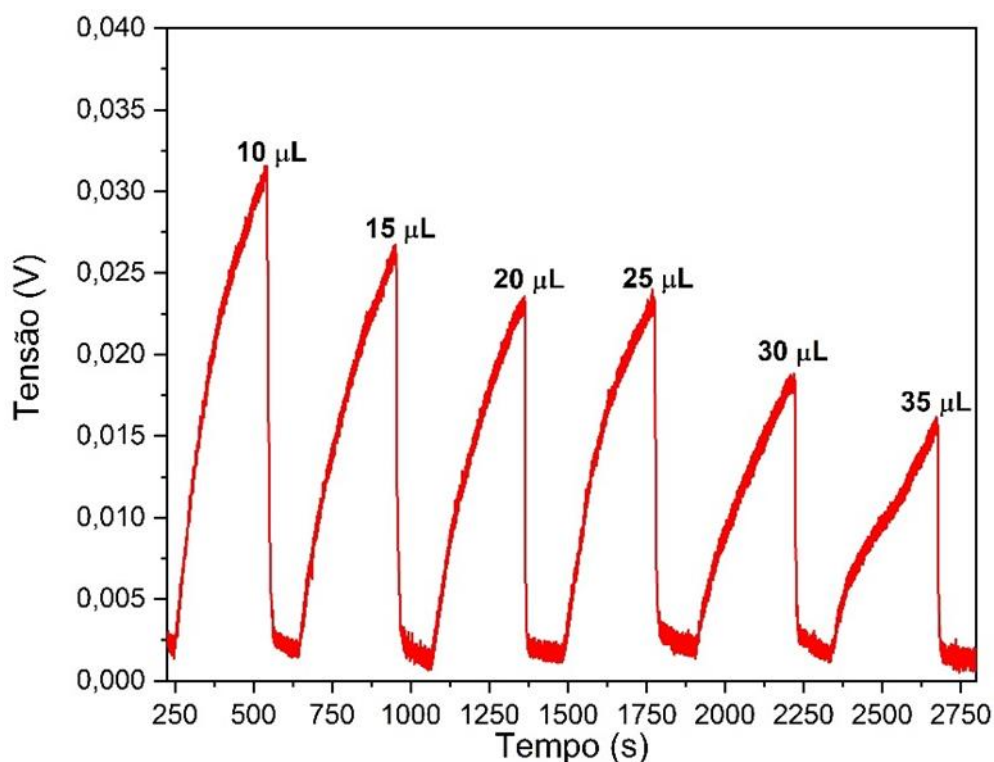


Fonte: Autoria própria, 2025.

Podemos observar que em ambos os casos, a resposta emitida pelo sensor apresentava diminuição de magnitude conforme aumentava-se a concentração do hidróxido de amônio injetado. Esse fenômeno se deve a saturação do sensor, possivelmente causada pela afinidade eletrônica das moléculas de amônia com a PANI depositada no sensor, onde a quantidade de amônia adsorvida aumentava a cada ciclo de injeção e remoção. Podemos atribuir também a remoção incompleta do gás presente na câmara de testes, fator que também contribui para a rápida saturação do sensor e a perda das capacidades de detecção de gás.

Um teste isolado em um dos sensores excitados por led mostra que a variação de sinal pode ser cada vez menor a cada ciclo completo de testes, onde a remoção de gás por aquecimento do sensor pode comprometer a sua resposta gerada a cada injeção e remoção do gás de teste (figura 15). Podemos ver que a resposta além de menor, segue o mesmo padrão de diminuição da magnitude do sinal captado pelo sensor, exceto para injeções de 20 e 25 µL de hidróxido de amônio

Figura 15- Sinais do sensor após ciclos de injeção de amônia variando de 5 em 5 μL com LED acionado.

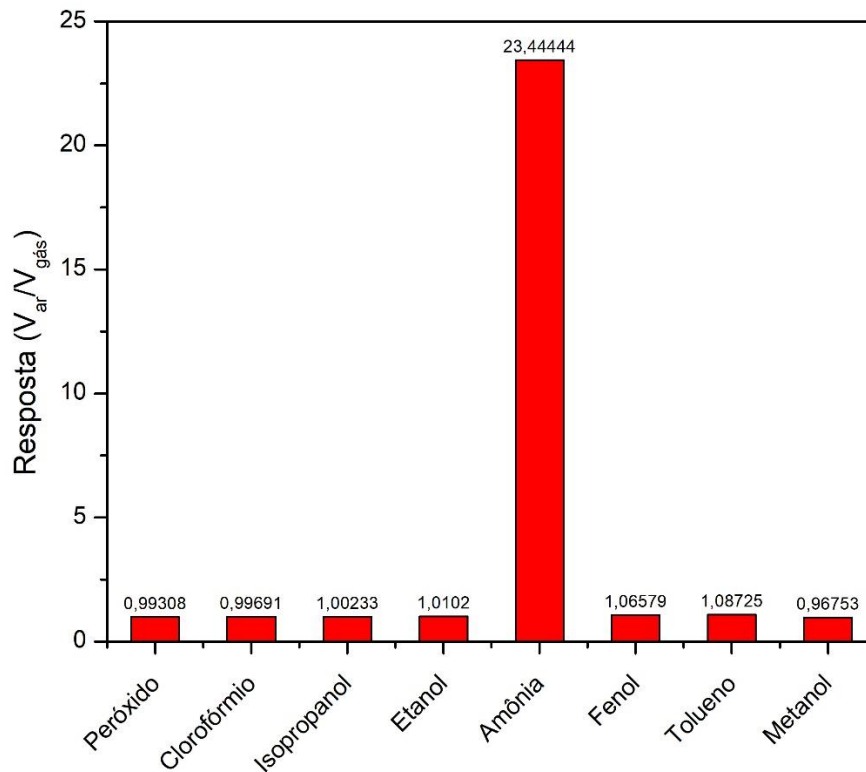


Fonte: Autoria própria, 2025.

6.7 Seletividade frente a outros gases

O desempenho de sensores quimioresistivos é amplamente influenciado por sua capacidade de seletividade em relação a outros gases. Substâncias como etanol, clorofórmio, metanol entre outros, que são líquidos voláteis comuns, podem causar sensibilidade cruzada em sistemas de detecção baseados em polímeros condutores como a PANI (Wang *et al.*, 2012). Considerando esse aspecto, foram realizados testes para avaliar a resposta e a seletividade dos sensores aos vapores desses compostos, utilizando condições experimentais idênticas às aplicadas nos testes de detecção de amônia, utilizando injeções de 10 μL para cada um dos gases.

Figura 16- Seletividade do sensor frente a outros solventes com LED acionado.



Fonte: Autoria própria, 2025.

Os dados apresentados na Figura 16 evidenciam a notável seletividade do sensor em relação à amônia. A interação do sensor com este gás resulta em uma resposta significativamente superior quando comparada à resposta obtida para outros gases, como metanol, etanol, fenol e isopropanol. Essa característica demonstra que o sensor possui alta especificidade para a detecção de amônia, mesmo em ambientes onde o gás está presente em misturas complexas com outros gases e vapores. Essa seletividade ressalta a confiabilidade do sensor para aplicações práticas, garantindo sua eficácia na identificação precisa da amônia, independentemente da presença de interferentes no ambiente de exposição.

7 CONCLUSÃO

A dissertação apresenta a síntese e caracterização de um sensor baseado em polianilina (PANI) para detecção de amônia, com um diferencial inovador: a ativação fototérmica via LED infravermelho. Este trabalho surge como alternativa aos sensores tradicionais à base de óxidos metálicos, que operam a altas temperaturas ($\approx 250^{\circ}\text{C}$), gerando elevado consumo energético e maior risco de degradação térmica dos materiais.

A polianilina foi escolhida por sua alta condutividade elétrica, facilidade de síntese, baixo custo e sensibilidade a gases nitrogenados, como a amônia. A inovação do estudo está no uso da fototermia, um fenômeno no qual a energia luminosa (no infravermelho) é convertida em energia térmica, como mecanismo de excitação do sensor. Isso permite aumentar a sensibilidade do dispositivo sem necessidade de aquecimentos externos intensos, tornando o sistema mais eficiente, portátil e seguro.

Nos testes experimentais, os sensores ativados com LED infravermelho demonstraram respostas significativamente mais rápidas e seletivas em comparação aos sensores não estimulados. A variação de tensão elétrica foi mais pronunciada, especialmente em baixas concentrações de amônia, evidenciando que o efeito fototérmico favoreceu a dessorção das moléculas adsorvidas e reativou a superfície do sensor com maior eficiência.

Além disso, os sensores apresentaram alta seletividade para amônia, mesmo em meio à presença de vapores de outros compostos como etanol, metanol e isopropanol. Essa característica reforça o potencial do sensor para aplicações práticas em ambientes industriais e agrícolas, com monitoramento de segurança e controle ambiental.

As análises complementares (DRX, FTIR, UV-Vis e MEV) validaram a estrutura dopada da PANI (sal esmeraldina), responsável pelo comportamento condutor e pela interação eficiente com a luz infravermelha.

8 CONTRIBUIÇÕES ATRELADAS A DISSERTAÇÃO

8.1 Importância Social

Socialmente, a presença de sensores de gás amônia pode aumentar a confiança da comunidade nas indústrias locais, pois mostra um compromisso com a segurança e a responsabilidade ambiental. Essa confiança é crucial, especialmente em áreas onde a indústria e a agricultura estão intimamente interligadas com a vida cotidiana das pessoas. Ao mitigar os riscos associados a vazamentos de amônia, esses sensores contribuem para um ambiente mais seguro e saudável, promovendo a qualidade de vida da população. Em suma, a importância social dos sensores de gás amônia transcende a simples detecção de vazamentos; eles são componentes essenciais de uma estratégia abrangente para garantir a segurança pública e a proteção ambiental.

8.2 Importância Econômica

Historicamente, diversos acidentes industriais relacionados ao vazamento de amônia resultaram em consequências devastadoras, como em 2004, quando uma explosão em uma fábrica de amônia na Europa causou a morte de trabalhadores e a evacuação de comunidades vizinhas. Esses eventos ressaltam a necessidade de tecnologias eficazes de monitoramento. Sensores de gás amônia são ferramentas essenciais para a segurança, permitindo que indústrias e comunidades detectem vazamentos rapidamente, minimizando riscos e possibilitando uma resposta imediata. Além disso, a implementação de sistemas de monitoramento contínuo com sensores não apenas protege trabalhadores e residentes próximos, mas também ajuda a garantir a conformidade com regulamentações ambientais, evitando multas e danos à reputação das empresas.

8.3 Importância Ambiental

Os sensores de gás amônia desempenham um papel crucial na proteção da saúde pública e na preservação do meio ambiente, especialmente em indústrias onde a amônia é amplamente utilizada, como na agricultura e na fabricação de produtos químicos. A amônia, embora essencial para a produção de fertilizantes, é uma substância tóxica que pode causar sérios problemas de saúde e ambientais quando

liberada em grandes quantidades, como em vazamentos. A detecção precoce de vazamentos de gás amônia é vital para prevenir acidentes que podem resultar em intoxicações, danos à flora e fauna locais, e até mesmo em fatalidades.

9. REFERÊNCIAS

- AL-HASHEM, M.; AKBAR, S.; MORRIS, P. Role of Oxygen Vacancies in Nanostructured Metal-Oxide Gas Sensors: A Review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 301, n. August, p. 126845, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126845>>.
- ANDRADE, Caroline Santos de; CORNELO, Francielly Aparecida da Silva; SANTOS, Patricia Rocha dos. **Prevenção de acidentes no trabalho com amônia**. 2024.
- ARAUJO, J. R., Adamo, C. B., De Robertis, E., Kuznetsov, A. Y., Archanjo, B. S., Fragneaud, B., ... & De Paoli, M. A. (2013). Crystallinity, oxidation states and morphology of polyaniline coated curauá fibers in polyamide-6 composites. **Composites science and technology**, 88, 106-112..
- AZEVEDO, M., Andrade, M., Medeiros, M., Medeiros, T., Silva, M., Silva, I., ... & Ferrari, P. (2024, May). Optimizing vehicle iot systems: Sumo-digital twin performance analysis. In **2024 IEEE International Workshop on Metrology for Industry 4.0 & IoT (MetroInd4. 0 & IoT)** (pp. 204-209). IEEE.
- CAMPOS, Janaina KL et al. Indigofera suffruticosa Mill.(Anil): plant profile, phytochemistry, and pharmacology review. **Advances in Pharmacological and Pharmaceutical Sciences**, v. 2018, n. 1, p. 8168526, 2018.
- CAPONE, S., Zuppa, M., Presicce, D. S., Francioso, L., Casino, F., & Siciliano, P. (2008). Metal oxide gas sensor array for the detection of diesel fuel in engine oil. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 131(1), 125-133.
- CARNEIRO, J. Semicondutores – modelo matemático da célula fotovoltaica. 2º Ano do Mestrado Integrado em Engenharia Civil 1º **Semestre Universidade do Minho**, Azurém pág. 3-30 (2010)
- CARVALHO, Daniel; GAMA, Guilherme Tavares; HENRIQUE, Jessica Motta Gonçalves. Movimentação de carga perigosa: Nitrato de amônia. *Revista Conecta*, v. 3, p. 41-52, 2020.
- COLOMBAROLI, Tulio Stefani. **Atuação dos bombeiros em incidentes envolvendo amônia**. 2019.
- DA SILVA, S. E., Mendonça, L. T. B., Guzzo, P. L., Rodrigues, A. R., Silva, C. S., Lourenço, L. L., ... & de Azevedo, W. M. (2021). TiO₂ reduction by laser ablation in N, N-dimethyl formamide solvent and their photothermal properties. **Materials Letters**, 298, 130021.
- DE SOUZA DINIZ, Sergio Paulo Severo. **Conciso Dicionário de Química e Bioquímica**. Editora Dialética, 2025.
- DIEGUEZ, A., Romano-Rodriguez, A., Morante, J. R., Weimar, U., Schweizer-Berberich, M., & Göpel, W. (1996). Morphological analysis of nanocrystalline SnO₂ for gas sensor applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 31(1-2), 1-8.

FAEZ, R.; REIS, C.; DE FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M. A. Polímeros Condutores. *Química Nova na Escola*. n.11, 2000.

FELIX, Erika Pereira; CARDOSO, Arnaldo Alves. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. *Química Nova*, v. 27, p. 123-130, 2004.

FOREZI, Luana M. Anilina (CAS No. 62-53-3). *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 6, p. 496-503, 2011.

GALIANI, P. D., Malmonge, J. A., Santos, D. P. D., & Malmonge, L. F. (2007). Compósitos de borracha natural com polianilina. *Polímeros*, 17, 93-97.

GOEL, S. *et al.* Optical studies of polyaniline nanostructures. *Materials Science and Engineering: A*, v. 443, n. 1-2, p. 71-76, 2007.

HAO, Y.; SONG, L.; ZHANG, Y. A facile method to prepare mesoporous polyaniline hollow nanosphere and its application in self-healing coating. *Progress in Organic Coatings*, v. 168, 1 jul. 2022.

HUANG, Wu-Song; HUMPHREY, Brian D.; MACDIARMID, Alan G. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v. 82, n. 8, p. 2385-2400, 1986.

JING, Yiqi *et al.* O desempenho de adsorção de polianilina/ZnO sintetizado por meio de um método de duas etapas. *Crystals*, v. 12, n. 1, p. 34, 2021.

JOÍNCA, J., Pawnuk, M., Arsen, A., & Sówka, I. (2022). Electronic noses and their applications for sensory and analytical measurements in the waste management plants—a review. *Sensors*, 22(4), 1510.

KALOUMENOU, M., Skotadis, E., Lagopati, N., Efstathopoulos, E., & Tsoukalas, D. (2022). Breath analysis: a promising tool for disease diagnosis—the role of sensors. *Sensors*, 22(3), 1238.

KHASIM, Syed. Polyaniline-Graphene nanoplatelet composite films with improved conductivity for high performance X-band microwave shielding applications. *Results in Physics*, v. 12, p. 1073-1081, 2019.

KOMORIZONO, Amanda Akemy. **Síntese e caracterização de óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanocompósito de rGO/ZnO para aplicação em sensores de gás ozônio**. 2021. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

LOPES, Toni Jefferson et al. Análise de risco aplicada a instalações industriais de refrigeração que utilizam amônia. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 19, p. 160-166, 2015.

LOWINSOHN, Denise; BERTOTTI, Mauro. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. *Química*

Nova, v. 29, p. 1318-1325, 2006.

LU, Y., Zhang, H., Fan, D., Chen, Z., & Yang, X. (2022). Coupling solar-driven photothermal effect into photocatalysis for sustainable water treatment. **Journal of hazardous materials**, 423, 127128.

LV, R., Liang, Y. Q., Li, Z. Y., Zhu, S. L., Cui, Z. D., & Wu, S. L. (2022). Flower-like CuS/graphene oxide with photothermal and enhanced photocatalytic effect for rapid bacteria-killing using visible light. **Rare Metals**, 41(2), 639-649.

MACDIARMID, A. G.; Epstein, A. J. Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers. **Faraday Discuss. Chem. Soc.** v. 88, p. 317–332, 1989.

MACDIARMID, Alan G.; EPSTEIN, Arthur J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. **Faraday discussions of the Chemical Society**, v. 88, p. 317-332, 1989.

MANSO, Ana Rita Maurício. **Processamento e Caracterização de Sensores de pH com Base em Fimes Finos**. 2015.

MAZZEU, M. A. C., Faria, L. K., Cardoso, A. D. M., Gama, A. M., Baldan, M. R., & Gonçalves, E. S. (2017). Structural and morphological characteristics of polyaniline synthesized in pilot scale. **Journal of Aerospace Technology and Management**, 9, 39-47.

NAYA, S. ICHI; SHITE, Y.; TADA, H. Photothermal effect of antimony-doped tin oxide nanocrystals on the photocatalysis. **Catalysis Communications**, v. 142, 1 jul. 2020.

NEPOMUCENO, N. C., Seixas, A. A. A., Medeiros, E. S., & Mélo, T. J. A. (2018). Síntese e caracterização de nanocompósitos de polianilina/nanofibrilas de celulose (pani/cnf). **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 13(3).

NERI, G. First Fifty Years of Chemosensitive Gas Sensors. **Chemosensors**, v. 3, n. 1, p. 1–20, 2015.

OLIVEIRA, Lilian Rodrigues. **A influência do aquecimento na estrutura semicristalina da Polianilina Sal de Esmeraldina (PANI-ES)**. 2015.

PROCHNOW, Marcos Alberto. **Monitoramento de gases: estudo comparativo das principais tecnologias de sensores e aspectos relacionados**. 2003.

ROCHA, João Vítor Chiaramonte. **Estudos de dispositivos de ondas acústicas de superfície e fotoluminescência de nanofios semicondutores**. 2024. Tese de Doutorado. [sn].

SCHEIDT, Desirée Tamara. **Sensores eletroquímicos à base de grafeno obtidos pela indução a laser da celulose bacteriana**. 2024. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SILVA, Gilberto Tavares. **Optimização do processo de síntese de polianilina condutora**. 2009. Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto (Portugal).

SILVA, R. M. V., Ramos, M. L. V. S., Linhares, M. A. F., Carvalho, A. S. S., Silva, A. L. S. M., & Meyer, P. F. (2017). Avaliação do grau do Fibro edema gelóide utilizando um sensor de infravermelho. *Revista da Saúde e Biotecnologia*, 1(1), 18-30.

SUN, T., Feng, B., Huo, J., Xiao, Y., Wang, W., Peng, J., ... & Liu, L. (2024). Artificial intelligence meets flexible sensors: emerging smart flexible sensing systems driven by machine learning and artificial synapses. *Nano-Micro Letters*, 16(1), 14.

TARANCHUK, Alla; PIDCHENKO, Sergey. Quartz pulse wave sensor with capacitive control for healthcare solutions. *IEEE Sensors Journal*, v. 21, n. 6, p. 8613-8620, 2021.

TASCA, F. A., Ernani, P. R., Rogeri, D. A., Gatiboni, L. C., & Cassol, P. C. (2011). Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 35, 493-502.

VINES, J. B.; LIM, D. J.; PARK, H. Contemporary polymer-based nanoparticle systems for photothermal therapy. *Polymers*. [S.l.]: MDPI AG. , 7 dez. 2018

WANG, P. Emerging investigator series: The rise of nano-enabled photothermal materials for water evaporation and clean water production by sunlight. *Environmental Science: Nano*, v. 5, n. 5, p. 1078–1089, 2018.

Wang, Z., Wang, M., Wang, X., Hao, Z., Han, S., Wang, T., & Zhang, H. (2023). Photothermal-based nanomaterials and photothermal-sensing: An overview. *Biosensors and Bioelectronics*, 220, 114883.

WU, H., Wang, Q., Fei, G. T., Xu, S. H., Guo, X., & De Zhang, L. (2018). Preparation of hollow polyaniline micro/nanospheres and their removal capacity of Cr (VI) from wastewater. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 401.

WU, K.; LI, J.; ZHANG, C. Zinc ferrite based gas sensors: A review. *Ceramics International*, v. 45, n. 9, p. 11143–11157, 2019.

XAVIER, Miguel Gustavo. **Eletrossíntese de nanoestruturas de Polianilina**. 2010.

XAVIER, P. F., Benoy, M. D., Stephen, S. K., & Varghese, T. (2021). Enhanced electrical properties of polyaniline carbon nanotube composites: Analysis of temperature dependence of electrical conductivity using variable range hopping and fluctuation induced tunneling models. *Journal of Solid State Chemistry*, 300, 122232.

Xu, X., Fu, Q., Gu, H., Guo, Y., Zhou, H., Zhang, J., ... & Guo, Z. (2020). Polyaniline crystalline nanostructures dependent negative permittivity metamaterials. *Polymer*, 188, 122129.

XUEFENG, Yan. Hybrid artificial neural network based on BP-PLSR and its application in development of soft sensors. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 103, n. 2, p. 152-159, 2010.

YUE, K., Nan, J., Zhang, X., Tang, J., & Zhang, X. (2016). Photothermal effects of gold nanoparticles induced by light emitting diodes. **Applied Thermal Engineering**, 99, 1093-1100.

YUN, J., Cho, M., Lee, K., Kang, M., & Park, I. (2022). A review of nanostructure-based gas sensors in a power consumption perspective. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 372, 132612.

ZAPPA, D. *et al.* "Metal oxide -based heterostructures for gas sensors"- A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1039, p. 1–23, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.09.020>>.

ZAPPA, D., Galstyan, V., Kaur, N., Arachchige, H. M. M., Sisman, O., & Comini, E. (2018). "Metal oxide-based heterostructures for gas sensors"-A review. **Analytica Chimica Acta**, 1039, 1-23.